

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Fresnoitbildung in Bariumtitanatkeramik

DISSERTATION



zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN FAKULTÄT
(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHER BEREICH)
DER MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG

von Diplom-Physiker Jürgen S. Neumann-Zdralek
geb. am 03.10.1966 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. PD Dr. rer. nat. habil. Andreas Röder
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Klaus Wetzig
3. Dr. rer. nat. habil. Dietrich Hesse

Halle(Saale), 2. November 1999

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	vii
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen	3
2.1.1 Sinterverfahren	3
2.2 Zur Phasenausbildung in Bariumtitanatkeramiken	4
2.2.1 Phasendiagramm des Systems $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$	4
2.2.2 Phasenausbildung in BaTiO_3 bei Anwesenheit siliciumhaltiger Sekundärphasen	6
2.2.3 Festkörperreaktionen als Sintertriebkraft	7
2.2.4 Diffusionswege in Bariumtitanatkeramik	8
2.2.5 Die Fickschen Gesetze	10
2.2.6 Thermische und nichtthermische Transportvorgänge	11
2.3 Grundlagen der Mikrowellennutzung	12
2.3.1 Wirkungsmechanismen von Mikrowellen auf Materialien	12
2.3.2 Erzeugung von Mikrowellen	13
3 Analytische Elektronenmikroskopie	17
3.1 Analytische Elektronenmikroskopie als Methode zur Strukturaufklärung	17
3.2 Die Wechselwirkung Elektronenstrahl-Probe: Signalentstehung	17
3.3 Quantitative Beschreibung der Signalaraten	18
3.4 Röntgenspektroskopie	19
3.4.1 Detektorsysteme	20
3.4.2 Quantitative Röntgenspektroskopie	22
3.4.3 Vergleich energiedispersive vs. wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse	26
3.5 Elektronen-Energieverlustspektroskopie	27
3.5.1 Spektrometer für die EELS	29
3.5.2 Quantifizierung der Spektren	31
3.5.3 Spektrenfeinstrukturen	36

3.5.4	Bestimmung der Probendicke	37
3.5.5	Phasenanalytik mittels EELS	38
3.6	Das Auflösungsvermögen elektronenmikroskopischer Methoden	41
3.6.1	Das laterale Auflösungsvermögen	41
3.6.2	Nachweisgrenzen der verwendeten analytischen Mikroskopieverfahren	43
3.7	Analyse keramischer Materialien mit elektronenmikroskopischen Methoden	46
4	Experimentelle Bedingungen	49
4.1	Probenherstellung und Präparation	49
4.2	Probenvorbereitung für Gefügaufnahmen	50
4.3	Präparation elektronenmikroskopisch durchstrahlbarer Proben	51
4.3.1	Pulverpräparation	51
4.3.2	Dünnschlifftechnik	51
4.3.3	Infiltration mit Epoxidharzen	52
4.3.4	Präparation durch Ultramikrotomie	53
4.3.5	Ionen- und elektronenstrahlinduzierte Probenschäden	54
4.4	Gerätetechnische Ausstattung	55
4.4.1	Das Rasterelektronenmikroskop Philips XL 30 ESEM FEG	55
4.4.2	Elektronenstrahlmikrosonde Camebax Cameca	57
4.4.3	Das analytische Elektronenmikroskop VG HB 501UX	58
5	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	61
5.1	Standardspektren für die Phasenanalytik	61
5.1.1	Bariumtitanat BaTiO_3	61
5.1.2	$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ -Standard	63
5.1.3	Hexabarium 17-Titanat $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$	65
5.1.4	Bariumtetratitanat BaTi_4O_9 -Standardspektren	66
5.1.5	$\text{BaTi}_9\text{O}_{19}$ -Standardspektren	66
5.1.6	$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ -Standardspektren	67
5.1.7	SiC und SiO_2 -Standardspektren	68
5.2	SiC als Sekundärphase	69
5.2.1	Konventionelle Sinterung	69
5.2.2	Mikrowellensinterung	79
5.2.3	Temperaturerhöhung von SiC im Mikrowellenfeld	86
5.3	SiO_2 als Sekundärphase	87
5.3.1	Modellversuche zur Fresnoitbildung	87
5.4	Gefügeausbildung unter Temperaturgradienten	91
5.5	Sprühgetrocknete Pulverpräparate	95
6	Zusammenfassung	97

Literaturverzeichnis	101
Abbildungsverzeichnis	109

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

CCD	charge coupled device
DOS	Density of states, Zustandsdichte
DTA	Differential-Thermo-Analyse
EDS	Energiedispersive Spektroskopie (vgl. EDX)
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy, Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
ELNES	Electron Near Edge Structure
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
EXELFS	EXtended Energy Loss Fine Structure
FEG	Field emission gun, Feldemitterkatode
MCA	Multi Channel Analyser
MDM	Minimum Detectable Mass
MMF	Minimum Mass Fraction
RTEM	Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop
SBR	Signal to Background Ratio, Signal zu Untergrund-Verhältnis
SNR	Signal to Noise Ratio, Signal- zu Rausch-Verhältnis
STEM	Scanning transmission electron microscope, vgl. RTEM

WDS	W ellenlängend dispersive S pektroskopie (vgl. WDX)
WDX	W avelength D ispersive X -Ray Analysis
YAG	Y ttrium- A luminium- G ranat
YAP	Y ttrium- A luminium- P hosphat

Formelzeichen

μ	relative Permeabilität
ω	Kreisfrequenz(1/s)
ρ	Dichte (g/cm ³)
σ	elektrische Leitfähigkeit (S/m)
τ	Messzeit (s)
ϵ_0	absolute Dielektrizitätskonstante, <i>Permittivität</i> ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m)
ϵ_r	relative Dielektrizitätszahl
c	Konzentration (g/cm ³)
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($2,9979 \cdot 10^{31}$ m/s)
D	Diffusionskoeffizient (cm ² /s)
D_0	temperaturunabhängiger Frequenzfaktor (cm ² /s)
E	Vektor der elektrischen Feldstärke (V/m)
e_0	Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ As)
E_A	Aktivierungsenergie (kJ/mol)
E_F	Fermi-Energie
F	Detektoreffizienz
h	Unsicherheitsfaktor bei der Untergundbestimmung
H	magnetische Feldstärke (A/m)
h, \hbar	Plancksches Wirkungsquantum, $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ Js; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
I_0	Primärstrahlstrom (A)

J	Strahlstromdichte
J	Teilchenstrom
k_B	Boltzmannkonstante, $1,380662 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$
m_0	Ruhemasse eines Elektrons ($9,1091 \cdot 10^{-31} \text{kg}$)
N	Anzahl (von Atomen im Analysegebiet)
\mathcal{N}_A	Avogadro-Konstante ($6.023 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$)
P_D	dielektrische Verluste
P_M	magnetische Wirbelstromverluste
P_R	<i>Ohmsche</i> Verluste
S	Signalrate (Impulse/s)
T	absolute Temperatur (K)
t	Zeit (s)
V	Volumen(cm^3)
x	Längenkoordinate
Y	Ausbeute

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

1 Einleitung und Problemstellung

Keramische Materialien finden in der Industrie ein breites Anwendungsfeld. Dieses reicht von einfachen Grobkeramiken, wie sie u.a. bei der Herstellung von Gebrauchsgeschirr eingesetzt werden, bis hin zu hochspezialisierten High-Tech-Keramiken, die in der Luft- und Raumfahrt oder in der Halbleiterindustrie nicht mehr wegzudenken sind. Unter diesen keramischen Materialien nimmt die elektrische Funktionskeramik eine spezielle Position ein, da bei ihr neben den mechanischen Eigenschaften auch teilweise recht differenzierte elektrische Parameter funktionsbestimmend sind.

Bariumtitanat ist dabei von besonderem Interesse, da es auf Grund seiner perovskitischen Gitterstruktur spezielle elektronische Eigenschaften aufweist. Die Einsatzgebiete für Bariumtitanatkeramik sind recht mannigfaltig. Der positive Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes (PTCR-Effekt) wird in Thermistoren ausgenutzt, die hohe relative Dielektrizitätskonstante ermöglicht den Einsatz als Dielektrika in Kondensatoren. Für diese und viele weitere Anwendungsgebiete sind die nichtlinearen elektronischen Eigenschaften ein wesentlicher Parameter bei der Materialauswahl. Bestimmt werden diese Eigenschaften neben dem Ausgangsmaterial selbst durch die Kornstruktur, die Korngrenzchenchemie und die zugegebenen Dotierungselemente. Die Kontrolle über die Mikrochemie während des Sintervorganges hat dabei wesentlichen Einfluss auf die entstehende Finalkeramik. Um neue gewünschte Materialeigenschaften gezielter einstellen zu können, kommt hierbei der genauen Kenntnis der Phasenkinetik und der Mechanismen der Kornausbildung enorme Bedeutung zu. Die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Abicht (FB Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) verfolgt dementsprechend ein Konzept eines "mikrochemischen Konstruierens". Dabei wird untersucht, wie durch den gezielten Einsatz von Sekundärphasen zu Bariumtitanat-Basispulvern die für die Materialeigenschaften wesentlichen korngrenzennahen Zonen geeignet modifiziert werden können. Neue Fertigungstechnologien wie das Sintern mit Hilfe von Mikrowellenfeldern gewinnen an Bedeutung. Derzeit weitgehend ungeklärt ist jedoch der Einfluss des Mikrowellenfeldes auf die Transportvorgänge innerhalb des keramischen Sinterkörpers. Einen besonderen Stellenwert hat in diesem Zusammenhang die Frage, ob es eine über die *thermischen Effekte* der Mikrowellenheizung hinausgehende Beeinflussung des Sinterverhaltens von Fest- und Flüssigphasen durch die starken auftretenden elektrischen

Felder gibt, was unter dem Begriff *nichtthermische Effekte* zusammengefasst sei.

Im speziellen Fall von Bariumtitanatkeramik kann die Gefügeausbildung durch eine geeignete Variation der Sinterbedingungen und bzw. oder die Zugabe von flüssigphasenbildenden Sekundärphasen gesteuert werden. Wird als Sinterhilfsstoff SiC oder SiO₂ zugegeben, bildet sich bei Temperaturen oberhalb von 1250 °C eine gut benetzende Flüssigphase aus Fresnoit (Ba₂TiSi₂O₈) aus, die für den Verdichtungsprozess, bei der Gefügeausbildung sowie der Ausbildung der Korngrenzeigenschaften wesentlich ist. Dabei tritt jedoch in Abhängigkeit von der zugesetzten Siliciumquelle eine verschiedene Gefügeausbildung auf [ABICHT UND DERLING, 1998]. Im Rahmen der Arbeit war zu klären, ab welchen Temperaturen die Reaktion von SiC/SiO₂ zu Fresnoit beginnt und wie sie verläuft. Besondere Beachtung war dabei eventuell auftretenden Unterschieden zu schenken, die ursächlich mit der Art der Wärmeeinbringung (konventionelle Heizung oder Mikrowellenheizung) und damit verbundenen nichtthermischen Effekten zusammenhängen.

Zur Lösung dieser Problemstellung wurden Methoden der analytischen Elektronenmikroskopie verwendet, die Strukturaufklärungen und Aussagen zur Mikrochemie im untersuchten Probengebiet ermöglicht. Insbesondere den analytischen Methoden der Röntgenspektroskopie (EDX) und der Energieverlustspektroskopie (EELS) kam dabei besondere Bedeutung zu. Um die Proben einer elektronenmikroskopischen Untersuchung zugänglich zu machen, war es erforderlich, bestehende Präparationstechniken anzupassen und weiter zu entwickeln.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Seit ihrer Frühgeschichte nutzt die Menschheit die Tatsache aus, dass feste Körper untereinander, oft unter Wärmeeinwirkung, reagieren können und neue Stoffe entstehen [ENGELS, 1989]. Neben der Herstellung von Glas- und Tonwaren wurden die Reaktionen bei dem Aufschluss von Metallerzen genutzt. Dennoch galt bis in unser Jahrhundert der Lehrsatz *Corpora non agunt nisi fluida* (lat.: Körper wirken nicht, wenn sie nicht fließen). Erst mit Beginn des 20. Jahrhunderts wurde die bis dato hauptsächlich empirisch betriebene Forschung durch neue Entdeckungen und Erkenntnisse zunehmend wissenschaftlich unterbaut. Wesentlich trug dazu die Entdeckung der atomaren Fehlordnung in Kristallen durch Defekte bei sowie die Erkenntnis, dass Atome weit unterhalb der Schmelztemperatur des betreffenden Kristalls *beweglich* innerhalb des Gitters sind. Die seitdem gefundenen Reaktionsmechanismen wurden vielfältig in der Werkstofftechnik angewandt. Der genaue Ablauf der chemischen Reaktion, der Umstrukturierung der beteiligten Kristallgitter und der dabei eine sehr wesentliche Rolle spielenden Transportvorgänge war jedoch weiterhin oft ungeklärt. Die intensive Forschung auf diesem Gebiet hat einen enormen Erkenntnisgewinn gebracht. Derzeit liegt ein besonderes Forschungsinteresse an der Aufklärung der atomaren Reaktionsmechanismen in Nanometerbereichen.

2.1.1 Sinterverfahren

Der Einsatz keramischer Materialien hat nicht zuletzt auch deshalb enorme Bedeutung erlangt, weil durch die große Vielfalt an formgebenden Verfahren auch komplizierte Teile einfach gefertigt werden können. Dabei wird die Form durch Pressen oder Schlickergießen und anschließendes Trocknen aus dem Ausgangspulver hergestellt. Um aus diesen noch sehr brüchigen Formkörpern feste Keramiken mit den gewünschten Eigenschaften herzustellen, ist eine *Wärmebehandlung* notwendig. Dieser Prozess, durch die Porzellan- oder Klinkerherstellung als *Brennen* bekannt, wird im Allgemeinen als *Sintern* bezeichnet. Wesentliche Merkmale dieses Vorganges sind makroskopisch betrachtet die Erhöhung der Festigkeit und ein Volumenverlust. Im Inneren der Keramik findet dabei ein *Abbau der Porosität*

durch die Umverteilung von Material und damit eine Erhöhung der Dichte statt. Weitere mögliche Effekte sind die Ausbildung neuer Komponenten oder *Phasen* durch chemische Reaktionen und der Aufbau einer neuen Gefügestruktur durch Rekristallisation. Besonders weitreichende Konsequenzen im Hinblick auf die Gefügeausbildung hat das Auftreten einer *Flüssigphase*. In diesem Fall treten neben den Festphasenreaktionswegen als weitere Sintertriebkräfte Kapillarkräfte, Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge und die Möglichkeit des schnelleren Materialtransportes in Erscheinung.

Durch eine gezielte Prozessführung wird nun versucht, technologisch geeignete Phasen- und Gefügeausbildungen zu erreichen. Wesentliche Parameter sind dabei die *Heizrate*, mit der die notwendigen Prozesstemperaturen eingestellt werden und die *Haltezeit*, in der diese Temperatur auf den Sinterkörper einwirkt. Weitere reaktionsbestimmende Parameter sind der *Druck* und die *Zusammensetzung der Atmosphäre*. Eine moderne Möglichkeit der Wärmeeinbringung neben den klassischen Heizmethoden (z.B. Gasbrennkammer, Widerstandsheizung) stellt die *Mikrowellenheizung* dar. Bedingt durch die prinzipiell neue Art der Wärmeeinbringung in den Sinterkörper lassen sich neue Effekte erwarten. Die Auswirkung auf den Sinterprozess sind derzeit Gegenstand vieler Untersuchungen.

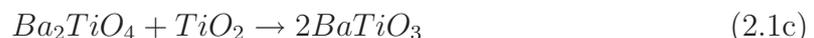
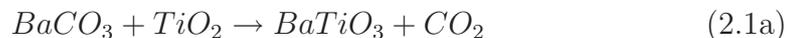
2.2 Zur Phasenausbildung in Bariumtitanatkeramiken

Bariumtitanatkeramik wird technisch in großem Umfang als Funktionskeramik eingesetzt. Durch geeignete Wahl der Dotierung und des Sinterregimes lassen sich in weiten Grenzen die Gefügeausbildung und die elektrischen Eigenschaften steuern.

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben enthielten BaTiO_3 , das im klassischen Mischoxidverfahren aus den Ausgangsstoffen BaCO_3 und TiO_2 hergestellt wurde.

2.2.1 Phasendiagramm des Systems $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$

Für das System $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ sind in Abbildung 2.1 die bekannten Phasen dargestellt. Nach der Einwaage der Ausgangsstoffe und deren Durchmischung erfolgt in einem Kalzinationsprozess die Umwandlung zu BaTiO_3 in einer dreistufigen Reaktion:



Aus Abb. 2.1 und aus dem Reaktionsablauf gemäß Formel (2.1) ist zu erkennen, dass während der Bildung von BaTiO_3 verschiedene intermediäre Phasen, nach

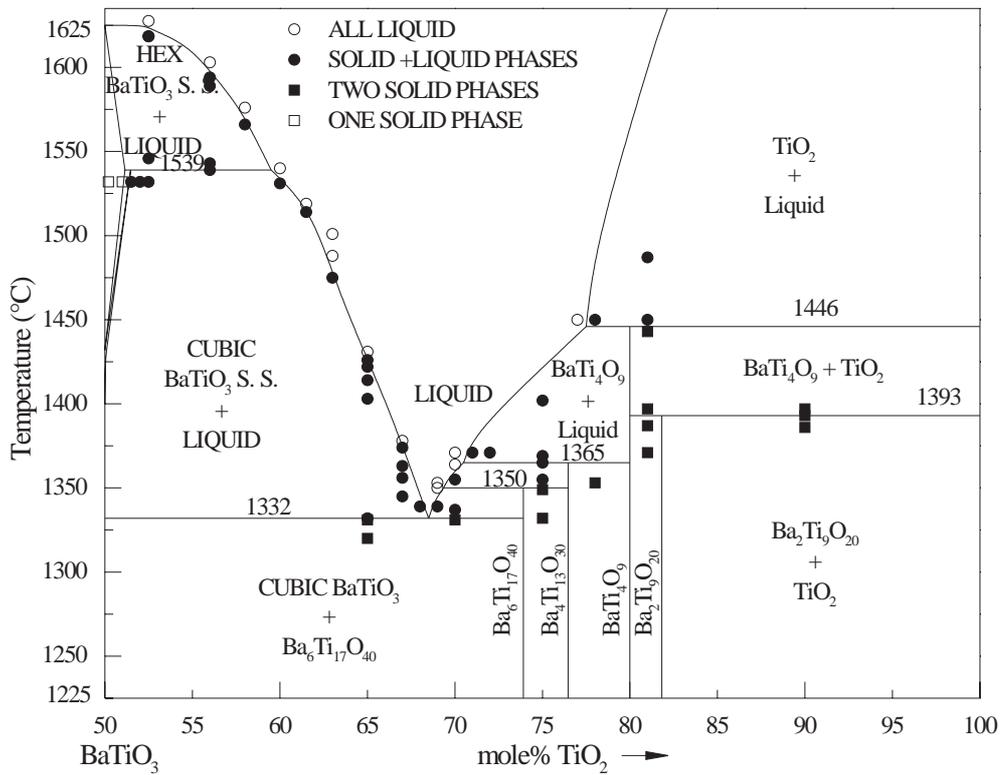


Abbildung 2.1: Phasendiagramm des Systems BaO · TiO₂ [KIRBY UND WECHSLER, 1991]

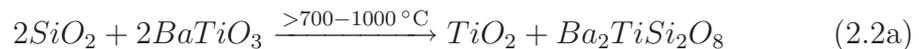
Gleichung (2.1b) insbesondere Orthotitanat auftreten können. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass derartige Phasen als Rückstände in dem als Ausgangsstoff für unsere Untersuchungen verwendeten BaTiO_3 verblieben sind. Um dennoch eine eindeutige Identifikation der in den nachfolgenden Reaktionen zu erwartenden Phasen zu ermöglichen, war es daher notwendig, alle möglicherweise auftretenden Reaktionsphasen zu analysieren (vgl. Kap. 5.1). Für die Sinterung der Endkeramiken wurde das BaTiO_3 mit einem TiO_2 -Überschuss von 1 Mol-% hergestellt. Dieser Titanüberschuss führt während des Sinterns zur Bildung von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, was zusammen mit BaTiO_3 bei 1330°C eine eutektische Schmelze der Zusammensetzung 68,5 Mol-% TiO_2 – 31,5 Mol-% BaO bildet [KIRBY UND WECHSLER, 1991].

Bei der Auswertung von Phasendiagrammen, wie das in Abbildung 2.1, ist zu beachten, dass diese ausschließlich thermodynamische *Gleichgewichtszustände* des betrachteten Systems abbilden, die sich (teilweise) erst nach langen Haltezeiten bei der betreffenden Temperatur einstellen. Daher sind a priori keine Aussagen zu den *Nichtgleichgewichtszuständen* möglich, die sich während des (unvollständigen) Sintervorganges in den Proben bei den teilweise recht kurzen Haltezeiten einstellen können.

Kommt zu diesem System noch Si als weitere Komponente hinzu, können zusätzliche Sekundärphasen (z.B. Fresnoit $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) entstehen.

2.2.2 Phasenausbildung in BaTiO_3 bei Anwesenheit siliciumhaltiger Sekundärphasen

Das System $\text{BaTiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ reagiert schematisch nach Formel (2.2a) bei Temperaturen über 700°C zu Fresnoit.



Dieses Fresnoit bildet zusammen mit dem BaTiO_3 eine bei 1260°C schmelzende und gut benetzende eutektische Flüssigphase aus [RASE UND ROY, 1955; KÖPPEN UND DIETZEL, 1976]. Der in Teilreaktion (2.2a) auftretende TiO_2 -Überschuss reagiert bei Temperaturen oberhalb 1200°C weiter zu Hexabarium 17-Titanat, einer Ti-reichen Phase (2.2b).

Als Quelle für Silicium wurde in unseren Versuchen sowohl SiO_2 als auch SiC eingesetzt. Da SiC im Gegensatz zu SiO_2 ein guter Absorber für Mikrowellen ist, bietet es die Möglichkeit, als interner phasenbildender Suszeptor eingesetzt zu werden. Kommt als Ausgangsstoff SiC zum Einsatz, wird dieses, da die Versuche an Luft durchgeführt wurden, zunächst zu SiO_2 oxidiert. Wie aus den DTA-Kurven in Abbildung 2.2 ersichtlich, beginnt dieser Prozess bei Temperaturen oberhalb von 700°C und ist bei 900°C abgeschlossen [NEUMANN-ZDRALEK

ET AL., 1998]. Man kann also davon ausgehen, dass das eingesetzte SiC vor der Reaktion zu Fresnoit oxidiert wird. Bei diesem Prozess entsteht temporär CO.

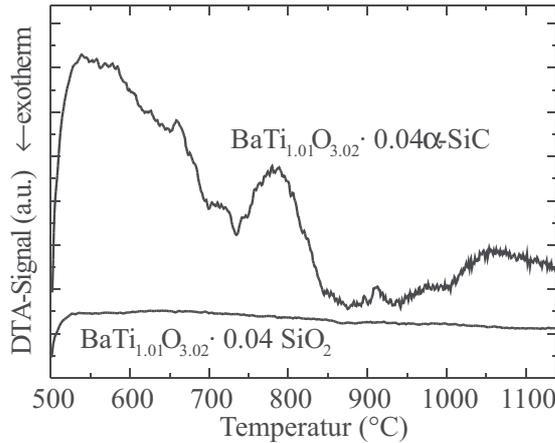


Abbildung 2.2: DTA-Analyse einer Bariumtitanatprobe. Der exotherme Peak in der oberen Kurve lässt sich durch die Oxidation von SiC erklären. In der Kurve des Referenzsystems $\text{BaTiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ist keine Reaktion erkennbar.

Damit existiert lokal während der Aufheizphase in der Umgebung der Körner eine reduzierende Atmosphäre. Denkbar wäre weiterhin die Abscheidung einer dünnen Kohlenstoffschicht auf die Körner. Derartige Schichten sind von anderen Autoren in ähnlichen Systemen gefunden worden [SCHNEIDER, 1995; MOZDZIERZ ET AL., 1994; ANANTHAKUMAR ET AL., 1998]. Diesen beigegebenen Sekundärphasen kommen während des Sintervorganges folgende Aufgaben zu [ABICHT UND DERLING, 1998]:

- ▷ Wirkung als Sinterhilfsmittel durch Flüssigphasenbildung
- ▷ Wirksamkeit als Korngrenzenmodifikator
- ▷ Innere Heizwirkung durch Dissipation von Mikrowellenleistung (bei SiC)

2.2.3 Festkörperreaktionen als Sintertriebkraft

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Bedeutung von Festkörperreaktionen auf den Sinterprozess deutlich. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff *Festkörperreaktion* wie folgt verwendet: *Eine Festkörperreaktion liegt dann vor, wenn die Reaktion von kristallinen Phasen $A_1, A_2 \dots A_n$ zu den Reaktionsprodukten $B_1, B_2 \dots B_n$ durch festkörperphysikalische Transportvorgänge (i. Allg. Diffusion) erfolgt.* Die beteiligten Reaktionspartner bilden eine gemeinsame Reaktionsfront aus, entlang derer die Umsetzung der Ausgangsstoffe zu den Reaktionsprodukten stattfindet. Man kann daher auch von *heterogenen Festkörperreaktionen* sprechen. Im Verlauf der Reaktion kann sich die lokale Position dieser Front im Festkörper ändern. Im Gegensatz zu Reaktionen, bei denen einer der Reaktanten gasförmig vorliegt, ist bei den hier zu untersuchenden Reaktionen

der Stofftransport nur über Diffusionsvorgänge zu erreichen. Da mit zunehmender Reaktionszeit t die dabei auftretenden Diffusionswege x für die Atome immer länger werden, werden die Reaktionskinetik und die sich ausbildenden Phasen vor allem von den Diffusionsmöglichkeiten und -geschwindigkeiten bestimmt. Es gilt der Zusammenhang

$$\frac{dx}{dt} \propto \frac{D}{x}; \quad x \propto \sqrt{t} \quad (2.3)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D . Diese Bedingung kann bei dem Festphasensintern von Bariumtitanat angewendet werden. Im Fall des Auftretens einer Flüssigphase verändert sich die Reaktionskinetik durch die Lösungs- und damit Transportmöglichkeit von Reaktionspartnern.

2.2.4 Diffusionswege in Bariumtitanatkeramik

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden insbesondere die bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes einer Komponente stattfindenden Festkörperreaktionen untersucht. Im Gegensatz zu Reaktionen aus der Flüssig- oder Gasphase kommt den Diffusionseigenschaften der beteiligten Atome hierbei eine besondere Bedeutung zu. Bedingt durch die recht starke Bindung der Atome an die Gitterplätze sind die Diffusionsgeschwindigkeiten drastisch vermindert. Betrachtet man einen polykristallinen Probenbereich, lassen sich folgende Diffusionsmöglichkeiten im Festkörper unterscheiden (vgl. Abbildung 2.3):

- ▷ Volumendiffusion
- ▷ Oberflächendiffusion
- ▷ Korngrenzendiffusion

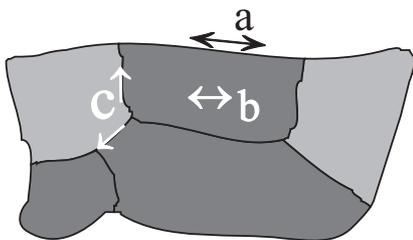


Abbildung 2.3: Diffusionswege in polykristallinen Festkörpern.
 a) Oberflächendiffusion;
 b) Volumendiffusion;
 c) Korngrenzendiffusion.

Da im Bereich der Oberfläche oder Korngrenze eines Kristalls die Aktivierungsenergie für die Diffusion niedriger ist als im Korninneren, gilt im Allgemeinen der Zusammenhang für die Diffusionskonstante $D_{\text{Oberfläche}} > D_{\text{Korngrenze}} > D_{\text{Volumen}}$. Innerhalb eines Festkörpers lassen sich grundsätzlich verschiedene Diffusionsmechanismen unterscheiden (vgl. Abb. 2.4):

- ▷ *Leerstellendiffusion* (Abb. 2.4a) Der Transport der Atome erfolgt über (vorhandene) Leerstellen des Gitters. Diese Diffusionsform ist energetisch bevorzugt, da als Aktivierungsenergie nur die Ablösearbeit des Atoms von seinem Gitterplatz aufgebracht werden muss.
- ▷ *Platzwechsel durch Zwischengitterdiffusion* (Abb. 2.4b) Die direkte Form der Zwischengitterdiffusion tritt bei Teilchen auf, die entsprechend dem FRENKELschen Fehlordnungsmodell in das Zwischengitter verschoben werden.
- ▷ *Versetzungslinienmechanismus* (Abb. 2.4c) Die Diffusion erfolgt entlang einer Versetzungslinie. Da die Kristallstruktur an dieser Stelle gestört ist, sind energetisch bevorzugte Platzwechselmechanismen möglich.

Weitere Platzwechselmechanismen wie z.B. der direkte Platzwechsel zweier (oder mehr) Atome erfordert sehr starke Gitterdeformationen. Da damit kein Materialtransport in größerem Umfang verbunden ist, spielen diese Vorgänge bei der Gefügeausbildung nur eine untergeordnete Rolle.

Volumendiffusion

Der Beitrag der Volumendiffusion zum Stofftransport in Festkörpern ist sehr stark von der Fehlordnung des Kristallgitters abhängig. Damit ein Atom seine Gitterposition verlassen kann, sind je nach Platzwechselmechanismus unterschiedliche Aktivierungsenergien nötig. Energetisch besonders günstig ist hierbei der Austausch über Leerstellendiffusion, da als Aktivierungsenergie lediglich die Ablösearbeit aufgebracht werden muss. Bei der Diffusion über Zwischengitterplätze muss zusätzlich zu der Ablösearbeit noch eine Gitterverzerrung überwunden werden. Die Diffusion entlang einer Versetzungslinie erfordert gestörte Kristallbereiche (Versetzen, Korngrenzen). Im Fall von Bariumtitanat finden sich unterschiedliche Werte für die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoffleerstellen $D_{V_O} = 5,7 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{-2,05 \text{ eV}}{kT}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und Bariumleerstellen $D_{V_{Ba}} = 6,8 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{-2,76 \text{ eV}}{kT}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [WERNICKE, 1976]. MÜLLER UND HÄRDTL [1989] geben für den Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffleerstelle den Wert $D_{V_O} = 0,75 \cdot 10^2 \exp\left(\frac{-1,95 \text{ eV}}{kT}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ an. Titan liegt im Bariumtitanat als Ti^{4+} -Ion vor. Obwohl keine exakten Daten verfügbar sind, kann man davon ausgehen, dass es, bedingt durch diese hohe Ladung, nur sehr schlecht diffundiert. Zu den Diffusionskoeffizienten von den beigegebenen Fremdphasen im Bariumtitanatgitter liegen keine Literaturwerte vor.

Korngrenzen- und Oberflächendiffusion

An Korngrenzen und erst recht an Oberflächen von Kristallen fallen einige Beschränkungen hinsichtlich der energetischen und geometrischen Möglichkeiten des

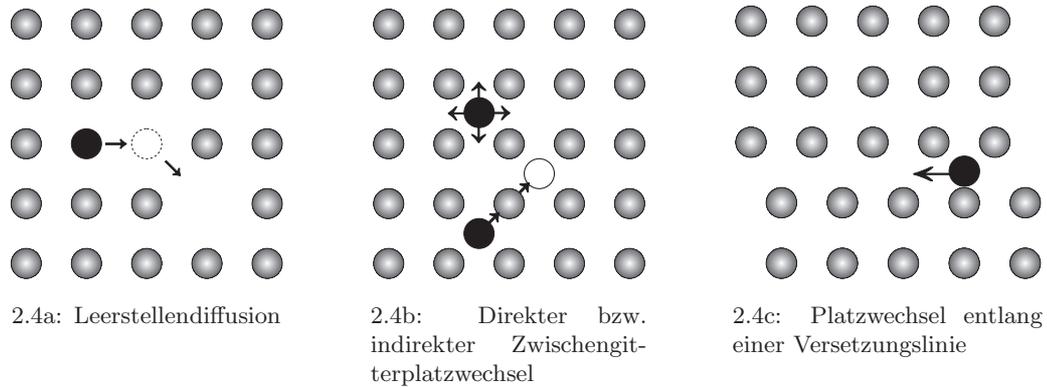


Abbildung 2.4: Platzwechselmechanismen von Atomen in Kristallgittern (nach ENGELS [1989])

Atomtransportes weg. Man findet daher höhere Teilchenbeweglichkeiten und damit höhere Diffusionskoeffizienten. Diese Diffusionsmechanismen sind aus diesem Grund bei der Beschreibung des Sinterverhaltens von BaTiO_3 -Pulvern besonders wichtig. Eine praktische Konsequenz für die BaTiO_3 -Herstellung ist die Anwendung extrem feinkörniger Ausgangspulver (Korngrößen im Submikrometer-Bereich). Derartige Pulver besitzen eine sehr große spezifische Oberfläche, was mit einer erhöhten Reaktivität einhergeht.

2.2.5 Die Fickschen Gesetze

Die mathematische Formulierung der beschriebenen Diffusionsprozesse erfolgt durch die *Fickschen Gesetze*. Das erste *Ficksche Gesetz* gilt unter der Annahme stationärer Verhältnisse und verknüpft den Teilchenstrom \mathbf{J} mit dem zugrundeliegenden Konzentrationsgradienten:

$$\mathbf{J} = -D\nabla c. \quad (2.4)$$

Hierbei ist c die Konzentration (in g/cm^3) und D der Diffusionskoeffizient (in cm^2/s). Die zeitliche Änderung der Konzentration wird durch das 2. *Ficksche Gesetz* erfasst:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D\nabla c). \quad (2.5)$$

Der Diffusionskoeffizient D nimmt im Allgemeinen stark mit der Temperatur zu:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

mit

$$D_0 = \nu_0 d^2. \quad (2.7)$$

D_0 ist ein temperaturunabhängiger Frequenzfaktor (in cm^2/s), E_A die Aktivierungsenergie (in kJ/mol), k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Der Faktor d bezeichnet die Gitterkonstante und der Faktor ν_0 die charakteristische Gittersprungfrequenz. Kommt zu dem Konzentrationsgradienten als weitere treibende Kraft ein elektrisches Feld hinzu, modifizieren sich die Gesetze durch einen weiteren Term:

$$\mathbf{J} = -D\nabla c - \frac{Dc}{kT}q\nabla\mathbf{E} \quad (2.8)$$

mit \mathbf{E} elektrische Feldstärke und q Ladung. Eine Wirksamkeit des eingestrahnten elektrischen Wechselfeldes ist nur unter der Bedingung unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten von positiv und negativ geladener Ionen gegeben. In diesem Fall kommt es zu einem resultierenden Feld in der Nähe von Korngrenzen und Oberflächen.

2.2.6 Thermische und nichtthermische Transportvorgänge

Bei der Untersuchung des Einflusses von Mikrowelleneffekten auf das Sinterverhalten von Festkörpern muss man zwischen *thermisch* induzierten und *nichtthermisch* verursachten Effekten unterscheiden. [BOOSKE ET AL., 1997] hat folgende Definition für die beiden Transportphänomene angegeben:

thermische Effekte Unter diesem Begriff werden die Transportmechanismen zusammengefasst, die durch *zufällige* Partikelbewegungen verursacht werden, und deren kinetische Energie einer statistischen Verteilung unterliegt, die durch thermodynamische Gleichgewichtsverteilungen beschrieben werden kann (Maxwell–Boltzmann-, Bose–Einstein-, Fermi–Dirac-Statistik);

nichtthermische Effekte Transportmechanismen, die durch *Nichtgleichgewichtszustände* der Energieverteilung oder durch gerichtete Driftbewegungen bestimmt werden.

Unter thermischen Effekten kann man daher alle jene Effekte zusammenfassen, die durch die veränderte Art der Wärmeeinbringung zu Unterschieden im Sinterprozess führen (z.B. Gradientenwerkstoffe, extreme Heizraten). Nichtthermische Effekte bezeichnen hingegen alle jene Transportphänomene, wo z.B. durch die Anwesenheit eines elektrischen Wechselfeldes die Diffusionskonstanten verändert sind. In diesem Sinne ist die Erwärmung von Wasser oder SiC im Mikrowellenfeld ein thermischer Effekt, während die Aufheizung von Plasmen nichtthermische Effekte zeigt.

2.3 Grundlagen der Mikrowellennutzung

Die Verwendung von Mikrowellen in der Sintertechnik geht bis in die 60er Jahre zurück [LEVINSON, 1965]. Bei diesen Versuchen wurde die Wärmeumwandlung außerhalb der Probe durch Kohle-Suszeptoren durchgeführt. Eine direkte Wirkung der Mikrowellen auf die Probe wurde nicht untersucht. In den 70er Jahren haben BERTAUD UND BADOT die Möglichkeiten einer “Schnellst-Sinterung“ durch Mikrowellen an verschiedenen keramischen Stoffen untersucht [BERTAUD UND BADOT, 1976]. Durch die zunehmende Verfügbarkeit starker Quellen in den vergangenen Jahren hat der Einsatz von Mikrowellen in der materialwissenschaftlichen Forschung sowie in der Produktion stetig zugenommen. Haupteinsatzgebiete von Mikrowellen sind dabei Trocknungsprozesse, Sinterverfahren sowie die Plasmasynthese keramischer Pulver. In steigendem Maße werden dabei neben den thermischen Effekten einer Mikrowellenheizung auch einige nichtthermische Effekte beschrieben.

2.3.1 Wirkungsmechanismen von Mikrowellen auf Materialien

Es lassen sich zwei grundlegend verschiedene Wirkungsmechanismen bei der Einwirkung von Mikrowellenfeldern auf Materie unterscheiden. Die weitaus am meisten genutzte Wirkung beruht auf den *thermischen Effekten*, die durch die Dissipation von Energie aus dem Mikrowellenfeld durch Atome, Moleküle oder andere Wirkzentren zustande kommt. Wie in jeder gewöhnlichen Küchenmikrowelle nachvollzogen werden kann, heizen sich mikrowellenabsorbierende Materialien auf. Obwohl sich diese Heizung in ihrer Wirkung nicht von den bisher genutzten konventionellen Heizverfahren unterscheidet, können durch den *Ort* der Energiekonversion neue, bisher nicht einstellbare Temperaturgradienten erzielt werden (siehe Kap. 5.4 ab S. 91). Unter geeigneten Material-/Sinterbedingungen werden damit neuartige Gefügegradienten technologisch möglich. Der zweite nutzbare Wirkmechanismus beruht auf den auftretenden elektromagnetischen Feldern, den *nicht-thermischen Effekten*. Diese Kräfte können beim Sintern als zusätzliche treibende Kraft wirken. So finden JANNEY ET AL. [1997] bei ^{18}O Tracerexperimenten eine Erhöhung der Diffusionsraten von Sauerstoff in Saphir-Substraten um den Faktor 10, wenn die Probe mit einer Mikrowellenfrequenz von 28 GHz bestrahlt wurde. BOOSKE ET AL. [1997] und FREEMAN ET AL. [1998] finden eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit und einen resultierenden Ionenstrom in NaCl-Kristallen unter Anwesenheit von Mikrowellenfeldern. RYBAKOV ET AL. [1997] erklären dies mit der Wirkung hochfrequenter Wechselfelder auf oberflächennahe Ionen. Dies führt zu einer zusätzlichen treibenden Kraft, der pmf oder *electroponderomotiven force*. WROE UND ROWLEY [1996] finden bei Versuchen mit Zirkonoxid-Keramiken um 80-100°C reduzierte Sinteremperaturen und eine erhöhte Enddichte. Die Autoren führen dies auf eine Bevorzugung von Volumen- und Korngrenzdiffusionsprozessen

sen gegenüber der Oberflächendiffusion zurück.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass der Einsatz von Mikrowellenfeldern beim Sintern von Bariumtitanatkeramik ähnliche Effekte zeigt. In diesem Zusammenhang stellen sich folgende Fragen:

- ▷ Welchen Einfluß haben Mikrowellenfelder auf das Sinterverhalten von Bariumtitanatkeramik?
- ▷ Können die sich einstellenden Gefüge positiv beeinflusst werden?
- ▷ Führt der Einsatz zu einer Beschleunigung und/oder Temperaturniedrigung des Sintervorganges?

2.3.2 Erzeugung von Mikrowellen

Für die Erzeugung von Mikrowellen im Frequenzbereich von 300 Mhz bis 300 Ghz (entsprechend einem Wellenlängenbereich von 1 m bis 1 mm) existieren verschiedene Methoden, die sich nach dem zugrundeliegenden Wirkprinzip in drei Gruppen einteilen lassen:

- ▷ Vakuumelektronenröhren, die durch eine Geschwindigkeits- und Phasenmodulation dichtemodulierte Elektronenströme erzeugen können. Vertreter: Klystron, Gyrotron, Wanderfeldröhre
- ▷ Halbleiter mit negativem differentiellen Widerstand durch Ausnutzung des Gunn-Effektes. Vertreter: Gunn-Dioden
- ▷ Besetzungsdichteinversion der Energieniveaus von Atomen oder Molekülen. Vertreter: MASER

Bedingt durch die in der Materialwissenschaft erforderlichen hohen Dauerleistungen werden vor allem Anordnungen mit Klystronen, Gyrotronen und Wanderfeldröhren genutzt. Zur Sinterung der BaTiO₃-Proben in dieser Arbeit wurde ein Mikrowellenofen auf der Basis eines Magnetron benutzt, welcher bei einer Frequenz von 2,45 GHz eine Dauerleistung von 1 kW abgeben kann (siehe auch Kap. 4.1). Der Transport der erzeugten Mikrowelle in die Ofenkammer erfolgt durch Hohlleiter.

Der Einfluss von Mikrowellenfeldern auf Materie

Welchen Einfluss elektromagnetische Felder auf Materie haben, hängt sowohl von der Art und Struktur des bestrahlten Stoffes ab als auch von den speziellen Parametern des verwendeten Feldes (Frequenz, Amplitude der Feldstärke). Zu einer Erwärmung von Materie in Mikrowellenfeldern können verschiedene Effekte beitragen. In Materialien mit freien Ladungsträgern können durch *Ohmsche* Verluste

Tabelle 2.1: Technische Daten üblicher Mikrowellenquellen

Art	Frequenz (Ghz)	Leistung (kW)	Wirkungsgrad (%)
Klystron	0,86 ... 5,80	5 ... 120	50 ... 65
Gyrotron	28 ... 84	10 ... 50	14 ... 43
Wanderfeldröhre	6 ... 12,5	0,5 ... 3,0	≤60
Magnetron	1 ... 600	30 ... 75	65 ... 80

Die Daten wurden aus [THUMM, 1998] entnommen. Die Leistungsangaben beziehen sich auf die erreichbare *Dauerleistung*, die Impulsleistungen können deutlich darüber liegen.

(P_R) und durch magnetische Wirbelstromverluste (P_M) hohe Energieeinträge realisiert werden. Weitere Verlustmechanismen sind auf die Bewegung gebundener Ladungsträger im Wechselfeld, sowie auf eine Raumladungspolarisation (bei polykristallinen Materialien) zurückzuführen (P_D). Quantitativ lassen sich diese Effekte mit Gleichung (2.9)

$$P_{Ges} = P_D + P_M + P_R \quad (2.9)$$

als Summe der Teileffekte beschreiben. Für die hierbei auftretenden Summanden gilt:

$$P_D = \frac{1}{2} \omega \int_V \varepsilon'' |\mathbf{E}|^2 dV, \quad (2.10a)$$

$$P_M = \frac{1}{2} \omega \int_V \mu'' |\mathbf{H}|^2 dV \quad (2.10b)$$

und

$$P_R = \frac{1}{2} \omega \int_V \sigma |\mathbf{E}|^2 dV \quad (2.10c)$$

Führt man zur Beschreibung der Materialeigenschaften die komplexe relative Dielektrizitätskonstante ε_r mit

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r'' \quad (2.11)$$

sowie zur Berücksichtigung der Anteile $\varepsilon_r''(i)$ verschiedener Verlustmechanismen eine Gesamt-Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{r,gesamt}''$ mit

$$\varepsilon_{r,gesamt}'' = \sum_i \varepsilon_r''(i) \quad (2.12)$$

ein, kann man Gleichung (2.9) unter Vernachlässigung der magnetischen Wirbelstromverluste in der Form

$$P_{abs} = \int_V |\mathbf{E}|^2 \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' dV \quad (2.13)$$

schreiben. Der gesamte Energieumsatz in der Probe wird häufig in der Form

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (2.14)$$

durch den Verlustwinkel $\tan \delta$ beschrieben. Die Erwärmung von Proben im Mikrowellenfeld kann durch die Energiebilanz theoretisch erfasst werden. Eine exakte Berechnung ist, bedingt durch die nur schwer zu modellierenden lokalen Gegebenheiten sowohl der Korngeometrie als auch der Beeinflussung des lokalen Feldverlaufes sehr schwierig. Ein Problem stellt für viele Mikrowellenanwendungen die sehr starke Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Größen dar. Insbesondere Bariumtitanatkeramik koppelt bei niedrigen Temperaturen nur sehr schlecht an das Mikrowellenfeld an mit entsprechend geringen Erwärmungsraten. Bei höheren Temperaturen verändert sich dieses Verhalten durch die steigende Zahl freier Ladungsträger, was zu einem "thermal runaway", eines sehr starken Ansteigens der Aufheizrate mit entsprechend ungleichmäßigem Sintern führt.

Als weitere Folge der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste bei Oxiden und Nitriden verändert sich die Eindringtiefe der Mikrowellen in das Material. Quantitativ lässt sich dieser Effekt aus den dielektrischen Größen durch

$$\lambda_E = \frac{\lambda_0}{2\pi} \left[\frac{\varepsilon_r'}{2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \right)^2} - 1 \right) \right]^{-1/2} \quad (2.15)$$

berechnen. λ_0 ist die Wellenlänge der Mikrowellen im Vakuum. In Abbildung 2.5 sind für Bariumtitanatpulver im Temperaturbereich von 100–1200 °C bei einer Mikrowellenfrequenz von 2,45 GHz die dielektrischen Parameter sowie die daraus berechneten Eindringtiefen dargestellt. Wie aus Abb. 2.5 ersichtlich, steigt der Verlusttangens in diesem System erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 800 °C an. Für den Fall der Bariumtitanatsinterung lassen sich daraus folgende Schlüsse ziehen. 1. Bariumtitanat lässt sich mit den zur Verfügung stehenden Mikrowellenheizungen nicht ohne Sekundärheizung sintern. 2. Es besteht die potentielle Gefahr einer inhomogenen Gefügeausbildung durch lokale thermische Überhitzungen, verursacht durch den "thermal runaway"-Effekt. Um diese Probleme zu lösen, existieren zwei verschiedene Herangehensweisen:

- ▷ Verwendung einer Hybridheizung: Während der Aufheizphase bis zur hinreichenden Ankopplung der Mikrowellen wird durch eine zusätzliche Wärmequelle der Sinterkörper aufgeheizt. Möglich ist der Einsatz konventioneller Widerstandsheizungen oder indirektes Heizen durch Mikrowellen-aktive

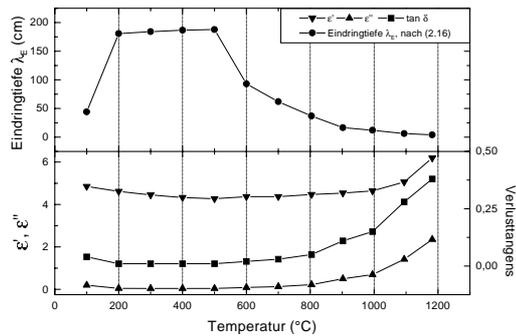


Abbildung 2.5: Dielektische Konstanten von BaTiO₃ und Eindringtiefe in Pulver bei einer Mikrowellenfrequenz von 2.45 GHz (nach HAMLYN [1998] und DERLING [1998])

Stäbe (z.B. SiC- oder ZrO₂). Je nach Anwendung ist dabei eine zeitlich begrenzte Zusatzheizung oder eine ständige Heizung möglich.

- ▷ Anwendung selbsterstörender Suszeptoren um den Sinterkörper. Ein Anwendungsbeispiel ist Graphitpulver. Durch die starke Ankopplung an die Mikrowellen heizt es die Probe bis zu deren hinreichender Ankopplung auf und wird dabei oxidiert, so dass es im weiteren Sinterverlauf nicht mehr stört.
- ▷ Verwendung interner Suszeptoren als Zugabe zu den Grünlingen. Hierbei können sowohl selbsterstörende (C-Pulver) als auch phasenbildende Suszeptoren (z.B. SiC) eingesetzt werden.

Interne Temperaturgradienten

Wird ein Sinterkörper mit konventionellen Heizmethoden erwärmt, erfolgt die Wärmezufuhr über seine Oberfläche. Dies führt dazu, dass während der Aufheizphase die Oberflächentemperatur höher als die Kerntemperatur ist. Neben mechanischen Spannungen kann ein inhomogener Sinterverlauf die Folge sein. Bei der Sinterung mit Mikrowellen im Beisein interner Suszeptoren erfolgt der Energieumsatz probenintern. Durch Energieverluste über die Oberfläche stellt sich im Vergleich zu einem konventionellen Heizverfahren ein inverses Temperaturprofil ein. Dieser Effekt kann durch eine thermische Abschirmung bzw. eine separate Zusatzheizung reduziert werden. Durch die Variation der beiden Parameter innere bzw. äußere Heizung lassen sich durch die auftretenden Temperaturgradienten Materialien mit gezielt eingestellten Gradienten in der Kornstruktur herstellen (siehe Kap. 5.4).

3 Analytische Elektronenmikroskopie

3.1 Analytische Elektronenmikroskopie als Methode zur Strukturaufklärung

Um Aussagen zum Kornwachstum, zur Gefügeausbildung und zu den dabei ablaufenden chemischen Reaktionen bei der Sinterung von Bariumtitanatkeramik treffen zu können, sind zwei wesentliche Eigenschaften des zu verwendenden Analysesystems erforderlich: eine hohe *laterale Auflösung*, um die in Mikro- und Nanometerbereichen ablaufenden Prozesse überhaupt lokal zuordnen zu können und eine zweite wesentliche erforderliche Eigenschaft besteht in der Fähigkeit, in diesen lokalen Dimensionen eine *chemische Analyse* der untersuchten Probengebiete durchzuführen. Dabei werden, bedingt durch die Art der beteiligten Atome in den zu erwartenden Phasen, hohe Anforderungen an die Messgenauigkeit gestellt. Die analytische Elektronenmikroskopie, insbesondere die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), bietet alle geforderten Eigenschaften, um diese Aufgaben zu lösen. Welche speziellen Bedingungen und Erfordernisse hierbei besondere Beachtung erfordern, ist Inhalt dieses Abschnittes.

3.2 Die Wechselwirkung Elektronenstrahl-Probe: Signalentstehung

Trifft ein Elektronenstrahl auf eine Probe, sind eine Vielzahl von Wechselwirkungen mit den Probenatomen möglich. Für eine Charakterisierung von Keramiken sind die Emission von Sekundär- und Rückstreuelektronen, die Anregung von Röntgenquanten und die damit verbundene Emission von Augerelektronen von besonderem Interesse. Während die bisher genannten Phänomene bei allen Proben zu finden sind, existiert für sehr dünne Proben eine weitere Informationsquelle. Ist der untersuchte Probenbereich für Elektronen durchstrahlbar, können durch die Analyse der Energieverteilung der transmittierten Elektronen weitere Informationen über Struktur und Zusammensetzung gewonnen werden. In Abbildung 3.1 sind schematisch einige der für dünne Proben möglichen Wechselwirkungsmechanismen dargestellt.

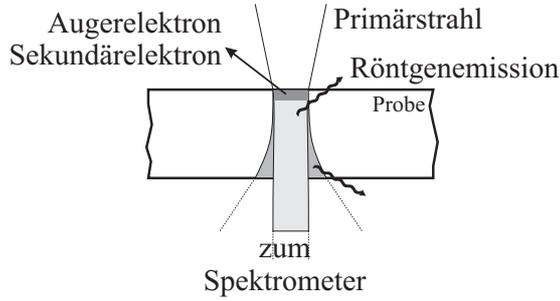


Abbildung 3.1: Wechselwirkungsmechanismen Elektronenstrahl–Probe, schematisch für durchstrahlbare Proben.

3.3 Quantitative Beschreibung der Signalraten

Der grundlegende Formalismus zur quantitativen Beschreibung der Interaktion Elektronenstrahl–Probe kann nach ISAACSON [1993] für elektronentransparente Proben auf die Röntgenspektroskopie und die Energieverlustspektroskopie gleichermaßen angewandt werden. Die bei jedem Anregungsmechanismus zu messende Signalrate S wird beeinflusst von der Anzahl N der Atome, die im analysierten Gebiet mit der Strahlstromdichte J angeregt werden. Die Stärke der Wechselwirkung wird durch den Wirkungsquerschnitt σ , eine Fläche, beschrieben. Mit dem Faktor Y wird die Ausbeute für diesen Prozess und mit dem Faktor F die Effizienz des Detektors für die Detektion des Signals beschrieben. Somit gilt für die zu erwartende Signalrate die Formel

$$S = NJ\sigma YF. \quad (3.1)$$

Für Röntgen- oder EEL-Anregungen ist nur das Produkt YF unterschiedlich. Die Anzahl der in dem vom Elektronenstrahl angeregten Volumen befindlichen Atome N ist gegeben durch

$$N = \frac{S}{J\sigma YF}. \quad (3.2)$$

Das Verhältnis zweier Elemente A und B ist danach bestimmt durch

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{S_A}{J_A\sigma_A Y_A F_A} \cdot \frac{J_B\sigma_B Y_B F_B}{S_B}. \quad (3.3)$$

Für den Fall, dass die Stromdichten während der Messung unverändert bleiben, d.h. $J_A = J_B$, vereinfacht sich 3.3 zu

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{S_A}{S_B} \left[\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \left\{ \frac{Y_B F_B}{Y_A F_A} \right\} \right]. \quad (3.4)$$

Unter der Annahme, dass ((3.1)) aus multiplikativen Faktoren besteht, kann man sie in der Form

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{S_A}{S_B} K_{AB} \quad (3.5)$$

3.4.1 Detektorsysteme

In der Röntgenspektroskopie werden hauptsächlich zwei unterschiedliche Detektorsysteme verwandt. Jedem System sind wesentliche Vor- und Nachteile zueigen. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Unterschiede und Gemeinsamkeiten beider Varianten gegeben werden.

Wellenlängendispersive Systeme (WDS)

Der erste, von CASTAING entwickelte Mikroanalysator war mit einem wellenlängendispersiven Spektrometer ausgestattet. Geräte dieser Bauform besitzen als wesentliche Anordnung einen Detektorkristall, an dessen Netzebenen einfallende Röntgenstrahlung nach der Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.7)$$

selektiert wird. Da der Gitterparameter d und der Winkel θ bekannt sind, kann die Wellenlänge des detektierten Röntgensignals bestimmt werden. Als Detektor werden gasgefüllte Proportionalzählrohre verwendet. Das Zählgas besteht gewöhnlich aus einer Mischung von 10% Methan und 90% Argon. Der Übergang zum Vakuumsystem des Mikroskopes wird durch ein dünnes Fenster aus Beryllium oder speziellen organischen Materialien hergestellt. Die erzeugte Ausgangsimpulshöhe ist proportional zur eingestrahnten Photonenenergie. Die erzeugten Elektronen-Loch-Paare werden nach entsprechender Aufbereitung von einem angeschlossenen Zähler registriert. Zwischen zwei Impulsen existiert eine sogenannte Totzeit, in der kein Impuls generiert werden kann. Diese Zeit liegt bei etwa $2 \mu\text{s}$, was zu Verlusten bei höheren Impulsraten führt (ca. 2% bei Impulsraten $\geq 10^4$ Impulsen/s). Der vom System detektierbare Winkel θ ist aus konstruktiven Gründen auf Werte zwischen etwa 12° und 65° begrenzt. Man benötigt daher verschiedene Kristalle, um den gesamten interessierenden Wellenlängenbereich abzudecken. Um einen möglichst hohen Anteil der von der Probe emittierten Röntgenstrahlung detektieren zu können, werden häufig konkav gebogene Kristalle in einer doppelt fokussierenden *Rowland*-Anordnung entsprechend Abbildung 3.3 benutzt. Hierbei ist der Abstand Probe–Kristall L mit dem Radius des *Rowland*-Kreises R und dem Reflexionswinkel Θ durch

$$L = 2R \sin(\Theta) \quad (3.8)$$

verknüpft. Für einen konstanten Radius R folgt somit unter Verwendung von (3.7) für die Wellenlänge der ersten Beugungsordnung

$$\lambda = \frac{d}{R} L. \quad (3.9)$$

Die erreichbare Energieauflösung liegt in Abhängigkeit vom verwendeten Kristall (vgl. Abbildung 3.4) bei $< 1\text{--}40$ eV. Bedingt durch Baugröße und Bauform

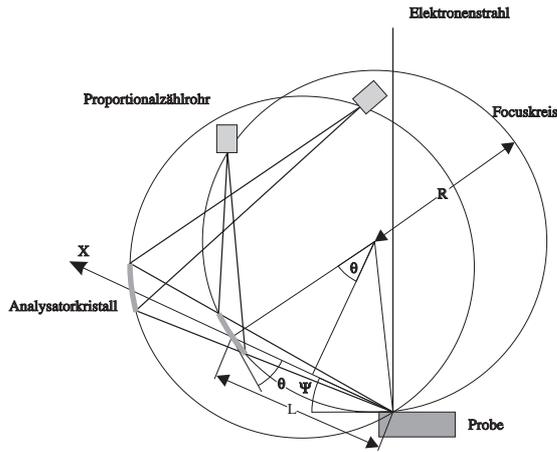


Abbildung 3.3: Experimentelle Anordnung für ein wellenlängendispersives Spektrometer mit Proportionalzählrohr zur Detektion; der Abstand Probe-Kristall ist direkt proportional zur Wellenlänge $\lambda = \frac{d}{R}L$

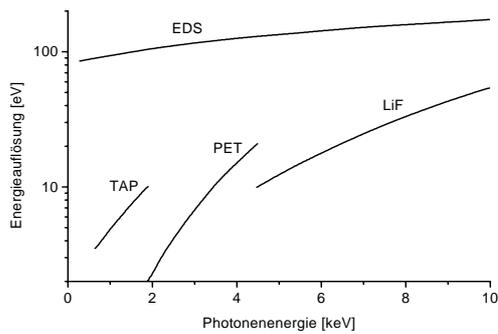


Abbildung 3.4: Das Auflösungsvermögen verschiedener Spektrometerkristalle im Vergleich zur EDS [REED, 1995]

lassen sich derartige Anordnungen allerdings nicht in allen Elektronenmikroskopen einsetzen.

Energiedispersive Spektrometer

Bei energiedispersiven Spektrometern wird im Gegensatz zu wellenlängendispersiven Systemen die Anzahl der detektierten Röntgenquanten über der Energie aufgenommen. Diese Spektrometer besitzen als wesentliche Baugruppen einen Halbleiterkristall als Detektor (Si[Li-drifted] oder intrinsisches Ge), einen Impulsprozessor, einen Impulshöhenanalysator (MCA) sowie die zugehörige Auswertelektronik. Trifft ein Röntgenquant auf den Detektorkristall, können in dessen aktiver Zone Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband unter Bildung von Elektron-Loch-Paaren gehoben werden. Für diesen Elementarprozess sind in Silicium etwa 3.8 eV erforderlich. Von jedem Röntgenquant werden daher bei typischen Röntgenenergien ≥ 1 keV sehr viele Paare gebildet. Die Anzahl der Elektron-Loch-Paare ist der Energie des verursachenden Röntgenquants direkt proportional. Der dabei entstehende Ladungsimpuls wird verstärkt und der Auswertelektronik zugeführt. Das resultierende Spektrum kann nach der Aufbereitung im Computer dargestellt werden. Die mit diesen Systemen erreichbare Energieauflösung liegt, in Abhängigkeit von der Energie des Röntgenquants, bei 120–150 eV.

3.4.2 Quantitative Röntgenspektroskopie

Die während der Bestrahlung des Probengebietes emittierten Röntgenquanten liefern gemäß (3.1) eine der Atomkonzentration proportionale Signalrate. Wird die k -te Schale des Elementes A ionisiert und es erfolgt daraufhin eine Röntgenemission durch den Übergang eines Elektrons aus der l -ten Schale ($l \rightarrow k$), so gilt [ISAACSON, 1993]:

$$S_A(kl) = \frac{1}{4\pi} \int_{DET} d\Omega \int_{E_k}^{E_0} dE \int_0^{r_E} dt n_A(t) \cdot I_p R_{kl}^A(E, t) \mathbf{I} \quad (3.10)$$

wobei für den Faktor \mathbf{I}

$$\mathbf{I} = \frac{d\sigma_{kA}}{dE}(E) \omega_k a_{kl} (1 + \eta_F) f^{DET} r e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho t y} \quad (3.11)$$

steht. Die auftretenden Winkel sind in Abbildung 3.5 verdeutlicht. Der Geometriefaktor $y = \cos(\phi) / \cos(\theta_0)$ verknüpft den Winkel ϕ des einfallenden Elektronenstrahls zur Normalen der Probenoberfläche mit dem Abnahmewinkel des Detektors θ_0 . $d\Omega$ ist der vom Detektor erfasste Raumwinkel, t die Eindringtiefe des Elektronenstrahls und t_E die Austrittstiefe der erzeugten Röntgenstrahlung. E_k ist die Bindungsenergie der k -ten Schale, I_p die Stromdichte des Primärelektronenstrahls (Elektronen/Zeit · Fläche), $n_A(t)$ die Atomflächendichte und $\frac{d\sigma_{kA}(E)}{dE}$ der

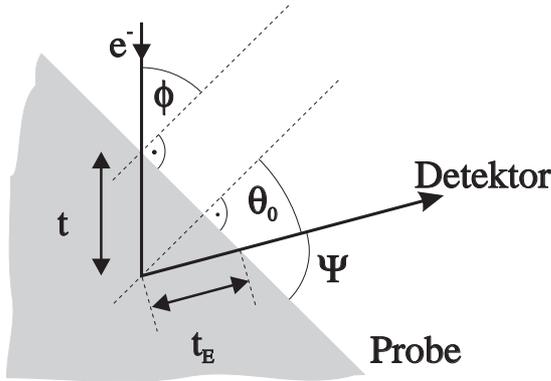


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse bei der Aufnahme von Röntgenemissionsspektren (nach ISAACSON [1993]).

differentielle Wirkungsquerschnitt zur Ionisation der k -ten Schale eines Atoms des Elementes A. η_F bezeichnet den Anteil der durch sekundäre Fluoreszenz verursachten Emission, μ/ρ ist der Massenabsorptionskoeffizient für kl -Röntgenstrahlung von Atomen des Elementes A in der Probe, ρ ist die Dichte des Probenmaterials und r ein Rauigkeitsfaktor, der die Absorption durch eine unterschiedliche Topographie der Probenoberfläche berücksichtigt. Der Faktor f^{DET} ist als Detektoreffizienz definiert und gibt das Verhältnis zwischen Röntgenquanten, die den Detektor erreicht haben, und den vom Detektor als Ausgangssignal gelieferten Impulsen an. R_{kl}^A ist der effektive Rückstreukoeffizient der das Verhältnis aus tatsächlich emittierten Röntgenquanten zu der Anzahl von Röntgenquanten, die emittiert werden würden, wenn keine Elektronen zurückgestreut würden. Es gilt $R_{kl}^A \leq 1$. Um die praktisch nur schlecht handhabbare Gleichung (3.10) zu vereinfachen, werden folgende Annahmen gemacht:

- ▷ Die Atomflächendichte n_A ist im untersuchten Probengebiet konstant.
- ▷ Der Rauigkeitsfaktor kann durch eine Konstante ersetzt werden, die in den Effizienzfaktor eingerechnet werden kann.
- ▷ Die Änderung des Wertes von y ist im gesamten vom Detektor erfassten Abnahmewinkel $d\Omega$ vernachlässigbar.
- ▷ Für den Rückstreukoeffizienten R_{kl}^A kann ein mittlerer Wert angenommen werden.¹

Für den Fall sehr dünner Proben (d.h. $t \ll t_E$), und der Annahme, dass $R_{kl}^A \simeq 1$ gilt und der Wirkungsquerschnitt sich innerhalb der untersuchten Schichtdicke nicht ändert (d.h. $E_0 = const.$), kann (3.10) als Produkt unabhängiger Faktoren geschrieben werden:

$$S_A(kl) = [n_A t I_p] [\sigma_{kA}(E_0)] [\omega_k a_{kl}] [F_A]. \quad (3.12)$$

¹Als erste, grobe Näherung gilt $R_{kl}^A \approx 1 - \eta_\infty$ mit dem Rückstreukoeffizienten für massive Materialien η_∞

Für den Effizienzfaktor F_A gilt

$$F_A = f_A(\mu/\rho)(1 + \eta_{FA})f_A^\Omega f_A^{DET}. \quad (3.13)$$

Der Faktor f_A^Ω beschreibt den vom Detektor erfassten Raumwinkel, der Faktor $f_A(\mu/\rho)$ berücksichtigt die Absorption in der Form

$$f_A(\mu/\rho) = \frac{[1 - e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho t y}]}{(\frac{\mu}{\rho} \rho t y)}. \quad (3.14)$$

Für das Atomverhältnis zweier Elemente in der Probe erhält man somit analog zu (3.4) auf Seite 18

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{S_A}{S_B} \left[\frac{\sigma_{kB}}{\sigma_{kA}} \left\{ \frac{\omega_{kB} a_{kB}}{\omega_{kA} a_{kA}} \frac{f_B(\mu/\rho)}{f_A(\mu/\rho)} \frac{(1 + \eta_{FB}) f_B^\Omega f_B^{DET}}{(1 + \eta_{FA}) f_A^\Omega f_A^{DET}} \right\} \right], \quad (3.15)$$

wobei die Terme in den geschweiften Klammern dem Ausdruck $Y_B F_B / Y_A F_A$ entsprechen. Bei der materialwissenschaftlichen Untersuchung werden häufig Massenkonzentrationen C_A angegeben. Aus den berechneten Atomkonzentrationen erhält man diese über die Beziehung $n_A = \rho_A (\mathcal{N}_A / m_A)$ (ρ_A Massendichte der Atome A mit einem Atomgewicht m_A ; Avogadro-Konstante $\mathcal{N}_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Wenn ρ die Dichte der Probe ist, ergibt sich für die Massenkonzentration der Ausdruck $C_A = \rho_A / \rho$, und Gleichung (3.15) erhält die Form

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{S_A}{S_B} \left[\frac{m_A \sigma_{kB} \omega_{kB} a_{kB}}{m_B \sigma_{kA} \omega_{kA} a_{kA}} \frac{f_B^\Omega f_B^{DET}}{f_A^\Omega f_A^{DET}} \right] \frac{f_B(\mu/\rho)(1 + \eta_{FB})}{f_A(\mu/\rho)(1 + \eta_{FA})}. \quad (3.16)$$

In dieser Gleichung sind die Effekte der Röntgenerzeugung ($\sigma \omega a = \sigma Y$) von der gesamten Detektion ($f_A^\Omega f_A^{DET} f(\mu/\rho)(1 + \eta_F) = F$) separiert. Der Term in eckigen Klammern ist der *Cliff-Lorimer-Faktor* K_{AB}^{CL} für die Analyse dünner Schichten, bei der gemäß den o.g. Annahmen auf die Korrektur von Absorptions- und Fluoreszenzeffekten verzichtet werden kann. Entgegen dem Term $f(\mu/\rho)(1 + \eta_F)$, der eine von der Probenzusammensetzung abhängige Größe darstellt, ist dieser K_{AB}^{CL} -Wert materialunabhängig.

Bestimmung des K_{AB} -Faktors

Der Cliff-Lorimer-Faktor kann auf zwei verschiedene Arten bestimmt werden: experimentell durch die Vermessung von Standardmaterialien sowie standardlos durch rechnerische Auswertung der in eckigen Klammern stehenden Größen aus Gleichung (3.15). Die standardlose Bestimmung wird wegen ihrer einfachen Anwendbarkeit häufig benutzt. Die erreichbare Genauigkeit ist durch die große Anzahl an experimentell nur schwer zugänglichen Parametern auf etwa $\pm 10\%$ begrenzt. Die experimentelle Bestimmung des Faktors durch die Vermessung von

Standards ist an eine Reihe von Bedingungen geknüpft, um eine hohe Genauigkeit zu erreichen. Wie aus Gleichung (3.17) ersichtlich, müssen sowohl von der Probe als auch von dem benutzten Standard die Dicke am Ort der Messung bekannt sein. Ein Kriterium für die Anwendbarkeit kann man aus der erreichbaren Genauigkeit für die gesamte Analyse ableiten. Für die Dickenabhängigkeit des k_{AB} -Faktors gilt

$$k_{AB} = k_{AB}^0 \left[\frac{\int_0^t \phi_B(\rho t) e^{-(\mu/\rho)|_{Probe}^B} \text{cosec}\psi(\rho t) dt}{\int_0^t \phi_A(\rho t) e^{-(\mu/\rho)|_{Probe}^A} \text{cosec}\psi(\rho t) dt} \right] \quad (3.17)$$

mit k_{AB}^0 Wert von k_{AB} für die Dicke $t=0$ (d.h. bei Vernachlässigung von Absorption und Fluoreszenz), $\phi_{A,B}(\rho t)$ ist die Tiefenverteilung der Röntgenerzeugung von Element A oder B als Funktion der Massendicke ρt , dem Massenabsorptionskoeffizienten $(\mu/\rho)|_{Probe}^{A,B}$ für Röntgenstrahlung von Element A oder B in der Probe sowie dem take-off Winkel ψ . Der Term $\text{cosec}\psi$ gibt die Weglänge innerhalb der Probe an, die die generierte Röntgenstrahlung bei senkrechtem Strahleinfall zurücklegen muss (vgl. Abbildung 3.6). Für den Fall, dass die Generationsrate von Röntgen-

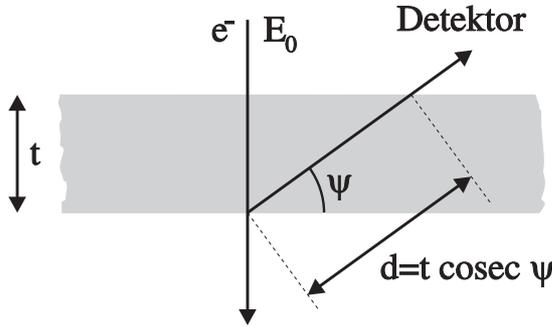


Abbildung 3.6: Zur Definition der Absorptionslänge in dünnen Folien. Die Probe ist senkrecht zum Strahl ausgerichtet und wird als planparallel angenommen.

quanten im gesamten Probengebiet als konstant angenommen werden kann (d.h. $\phi_A(\rho t) = \phi_B(\rho t) \simeq 1$), können die Integrale in (3.17) gelöst werden. Unter der Näherung, dass die gesamte Röntgenstrahlung in der Probenmitte generiert wird, vereinfacht sich (3.17) zu

$$k_{AB} = k_{AB}^0 \exp \left(- [(\mu/\rho)|_{Probe}^B - (\mu/\rho)|_{Probe}^A] \left(\frac{\rho t}{2} \right) \text{cosec}\psi \right). \quad (3.18)$$

Die k_{AB} -Faktoren können mit einer Genauigkeit von etwa $\leq 4\%$ bestimmt werden [GOLDSTEIN UND WILLIAMS, 1986]. Der Einfluss der Absorption auf die Bestimmung sollte daher kleiner als dieser Wert sein. Probleme bei der genauen Berechnung ergeben sich aus der Tatsache, dass für jeden interessierenden Probenort sowohl der Massenabsorptionskoeffizient (μ/ρ) , die Dichte ρ und die Absorptionsweglänge d bekannt sein müssen. Während bei homogenen Proben

diese Parameter einfach zu bestimmen sind, treten bei den untersuchten heterogenen Materialien, insbesondere in Gebieten des Phasenübergangs, Probleme auf, die nur sehr schwer einzuschätzen sind.

Für eine quantitative Analyse ergeben sich somit folgende Arbeitsschritte:

- ▷ Bestimmung des Spektrenuntergrundes,
- ▷ Korrektur etwaiger systemimmanenter Störpeaks (z.B. Escape-Peaks bei EDS),
- ▷ Bestimmung der Nettointensität der Peaks (Peakintegration, Entfaltung),
- ▷ Bestimmung des k_{AB} -Faktors,
- ▷ Korrektur von Fluoreszenz-, Absorptions- und Ordnungszahl-Effekten (ZAF-Korrektur)(bei massiven Proben unumgänglich, bei dünnen, elektronenmikroskopisch durchstrahlbaren teilweise vernachlässigbar) sowie
- ▷ Berechnung der Elementkonzentrationen nach (3.15) oder (3.16).

3.4.3 Vergleich energiedispersive vs. wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse

Neben den technischen Details zu Bauform und Betriebsbedingungen ist vor allem die erreichbare energetische Auflösung wesentliches Unterscheidungskriterium. Hier soll daher nur auf die für die Phasenanalytik wesentliche Faktoren eingegangen werden. In Abbildung 3.7 ist mit gemessenen Spektren von BaTiO_3 exemplarisch die Problematik dargestellt. Deutlich ist der Unterschied im energetischen Auflösungsvermögen beider Systeme zu erkennen. Während im WDX-System die Ba-L $_{\alpha}$ Linie deutlich von der Ti-K $_{\alpha}$ Linie zu trennen ist, wird vom EDX-System lediglich eine "Hüllkurve" abgebildet. Um zu quantitativen Informationen aus beiden Spektren zu gelangen, bedarf es bei dem EDX-Spektrum eines

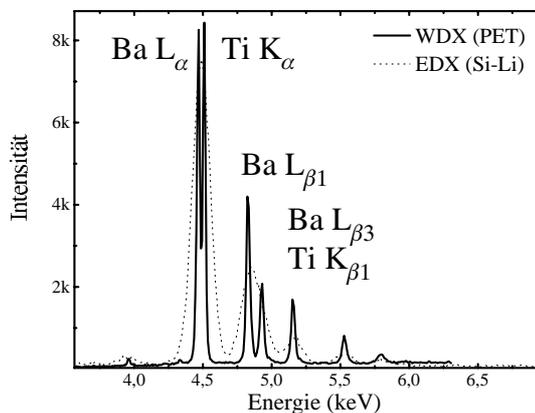


Abbildung 3.7: Vergleich des Auflösungsvermögens von EDX- und WDX-Systemen am Beispiel eines BaTiO_3 -Spektrums. Durchgezogene Linie: WDX-System der Mikrosonde; gepunktete Linie: EDX-System Kevex am HB 501.

erheblichen mathematischen Entfaltungsaufwandes, der die statistische Signifikanz des Ergebnisses vermindert. Wie von ENGLER [1997] nachgewiesen wurde, liegt der erreichbare Fehler bei den uns zur Verfügung stehenden Verfahren bei der Charakterisierung massiver Proben unter Verwendung von Standardmaterialien unter 3%. Damit können die Phasen BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ sicher unterschieden werden. Schwieriger gestaltet sich die Auswertung von Spektren dünner Proben, wie sie bei RTEM-Analysen auftreten. Bedingt durch die Dickenabhängigkeit des k_{AB} -Faktors ist ein Abgleich mit Standards nicht direkt möglich, der Fehler in der Quantifizierung liegt bei 20%. Dies ist für eine eindeutige Phasenidentifikation unzureichend. Daher sind in diesem Anwendungsfall nur bedingt Aussagen zur Phasenbildung mittels EDS möglich.

3.5 Elektronen-Energieverlustspektroskopie

Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (engl. EELS von **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy) gründet sich auf den Effekt, dass Elektronen bei der Wechselwirkung mit Materialien charakteristische Energiebeträge verlieren können, was zu einer Intensitätsverteilung des Elektronenstrahls nach der Interaktion führt. Bereits 1929 wurden erstmals derartige Zusammenhänge von RUDBERG beschrieben. RUDBERG bezog sich bei seiner Arbeit auf die charakteristischen Energieverluste, welche niederenergetische Elektronen erleiden, die von Metalloberflächen reflektiert wurden. Im Jahre 1944 gelang es dann HILLIER und BAKER, elementspezifische Kantenanregungen für die chemische Materialanalyse nutzbar zu machen. Bis zur breiten Anwendung in der Materialwissenschaft war es allerdings nötig, die gerätetechnische Basis entscheidend zu verbessern.

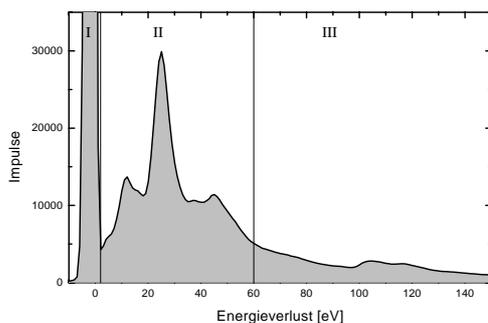


Abbildung 3.8: Typisches EEL-Spektrum am Beispiel Bariumtitanat; Aus Übersichtsgründen ist der Nullverlustpeak bei ca. 5% der Gesamtintensität abgeschnitten. Neben den niederenergetischen Anregungen bis etwa 60 eV ist die $N_{4,5}$ -Kantenanregung des Bariums bei 100 eV deutlich zu erkennen.

Ausgehend von diesen Grundlagen kann man ein Energieverlustspektrum in folgende Regionen untergliedern (vgl. 3.8):

I : Nullverlustbereich (engl. *zero-loss region*)

II : Niederenergetischer Bereich $\Delta E \leq 50\text{eV}$ (engl. *low loss region*)

III: Hochenergetischer Bereich (engl. *core-loss region*)

Der Nullverlustpeak

Der intensitätsreichste Peak im Energieverlustspektrum wird von Elektronen gebildet, welche die Probe ohne jegliche Interaktion durchdrungen haben oder die elastisch im Kernfeld der Probenatome gestreut wurden. Zusammen mit der dem Primärstrahl inherenten energetischen Halbwertsbreite von etwa 0.3 eV (Energiebreite einer kalten Feldemitterquelle und die vom *Boersch*-Effekt verursachte Energieverbreiterung eines intensitätsstarken Elektronenstrahls) und bedingt durch die endliche Energieauflösung des Spektrometers (z.Vgl.: HB501UX $\geq 0.75\text{eV}$) werden diese Elektronen gemeinsam registriert.

Der niederenergetische Bereich

Unmittelbar an den Nullverlustpeak anschließend treten bei vielen Materialien ein oder mehrere Peaks auf, die durch inelastische Streuprozesse verursacht werden. Im Energiebereich von 20 meV–1 eV werden diese Peaks durch die Anregung von Molekülschwingungen bzw. Phononen² verursacht [REIMER, 1989]. Bedingt durch die hohen Anforderungen an die Energieauflösung des Spektrometers lassen sich diese Anregungen nur schwer vom Nullverlustpeak trennen und stehen daher meist nicht für eine Analyse zur Verfügung. Für Bariumtitanat und Titandioxid sind von GEIGER UND KATTERWE [1978] entsprechende Spektren gemessen worden. Von CONARD ET AL. [1993] sind Messungen an Strontiumtitanat durchgeführt worden. Energieverluste im Bereich von 1–50 eV erleiden Elektronen durch die Anregung von Intra- und Interbandübergängen von Valenz- und Leitungsbandelektronen sowie durch Plasmonenanregung. Die theoretische Beschreibung dieser Anregungsmechanismen muss, bedingt durch die nur schwach gebundenen Energieniveaus, von einem Vielteilchensystem ausgehen [SCHATT-SCHNEIDER UND JOUFFREY, 1995]. Aufgrund dieser Schwierigkeiten existieren derzeit noch keine guten Modelle zur Berechnung von niederenergetischen Energieverlustspektren.

Bilden die Leitungsbandelektronen ein quasifreies Elektronengas (z.B. in Metallen), lässt sich der verursachte Energieverlust im Rahmen der Dielektrischen Theorie durch

$$E_P = \hbar\omega_P = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}} \quad (3.19)$$

berechnen [REIMER, 1989; DELERUE ET AL., 1997]. Typische Werte für berechnete Plasmonenenergien sind in Tabelle 3.1 experimentell ermittelten gegenüber-

²Als Phonon bezeichnet man das Energiequant $\hbar\Omega$ von Gitterschwingungen der Kreisfrequenz Ω in Festkörpern

gestellt. Obwohl von einigen Autoren der Einsatz der Plasmonen zur chemischen

Tabelle 3.1: Typische Plasmonenenergien

Element	E_P	
	theoretisch (eV)	experimentell (eV)
C	16.6	22.8
Al	15.7	15.7
Si	16.6	16.8
Ti	16.6	
Ni	19.3	22
Ag	8.8	4
Au	15.5	25

Unterschiede zwischen den theoretischen und experimentellen Plasmonenenergien erklären sich aus den realen Elektronenbandstrukturen, die in Gleichung (3.19) nicht erfasst sind.

Elementaranalyse beschrieben wurde [EGERTON, 1986; JOY ET AL., 1986; MCCOMB UND HOWIE, 1989; SCHAMM ET AL., 1992], steht der universellen Anwendung die oft unspezifische Peakposition entgegen. Größere Bedeutung erlangt der niederenergetische Spektrenbereich bei der qualitativen Phasenbestimmung durch *Fingerprintverfahren*. Ausgenutzt wird hierbei die starke Abhängigkeit der niederenergetischen Spektren von der lokalen Valenz- und Leitungsbandstruktur des untersuchten Materials.

Ionisationskantenanregungen

Für die Anregung gebundener Elektronen in einen ungebundenen Zustand oberhalb der Fermi-Energie E_F sind Energien ≥ 50 eV notwendig. Im Spektrum treten daher, dem Untergrund vorhergehender Anregungen überlagert, elementspezifische Ionisationskanten auf. Die prinzipielle Form der Kante wird hierbei von der Art des angeregten Energieniveaus bestimmt. Für Verlustenergien $\Delta E < E_F$ ist der Wirkungsquerschnitt gleich null. Für Verlustenergien $\Delta E \geq E_F$ erreicht der Wirkungsquerschnitt einen endlichen Wert, der mit wachsender Energie wieder kleiner wird. Dies führt zu den beobachtbaren "sägezahnartigen" Strukturen. Für die Intensität der Kanten gilt, in Anlehnung an Gleichung (3.1), $I_{ELS} \propto I_0 N \sigma(\beta, \Delta)$.

3.5.1 Spektrometer für die EELS

Die zur Akquisition von Energieverlust-Spektren verwendbaren Systeme lassen sich nach der Art der Erzeugung der Dispersion unterscheiden. Es existieren

elektrostatische Systeme, magnetische oder kombinierte Spektrometer [EGERTON, 1986; REIMER, 1989]. Es lassen sich mit speziellen Anordnungen Energieauflösungen im meV-Bereich erreichen [GEIGER UND KATTERWE, 1978].

Bei den EELS-Messungen dieser Arbeit wurde ein **magnetisches Sektorspektrometer** benutzt. Bei diesem Spektromertyp wird der Elektronenstrahl durch ein senkrecht zum Bewegungsvektor verlaufendes Magnetfeld abgelenkt. Innerhalb des Magnetfeldes \mathbf{B} bewegen sich die Elektronen mit der Geschwindigkeit v auf einer Kreisbahn mit dem Radius R entsprechend

$$R = \frac{\gamma m_0}{eB} v, \quad (3.20)$$

wobei $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ ein relativistischer Korrekturfaktor und m_0 die Ruhemasse eines Elektrons ist. Wie an Gleichung (3.20) zu erkennen, ist der Radius von der Geschwindigkeit und damit verknüpft von der Energie abhängig (vgl. Abbildung 3.10). Dieser Spektromertyp hat sich aus verschiedenen Gründen sehr verbreitet: seine Bauform ist kompakt, was eine universelle Verwendbarkeit an verschiedensten Elektronenmikroskopen sicherstellt. Sein Betrieb erfordert zudem keine Verbindung zur Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls. Die erreichbare Dispersion $D = \delta E/\delta x$ liegt in der Größenordnung von einigen $\mu\text{m}/\text{eV}$ für 100 keV Primärelektronenenergie [EGERTON, 1986; JOY ET AL., 1986]. Um die Abbildungsfehler des Systems zu beseitigen, sind weitere Linsensysteme erforderlich. Eine interessante Weiterentwicklung des Sektorspektrometers stellt das Omega-Filter dar, benannt durch die Ω -förmige Anordnung von vier Sektorspektrometern. In konventionellen Elektronenmikroskopen wird seit einigen Jahren diese Filteranordnung eingesetzt. Durch die Symmetrie der Anordnung werden Abbildungsfehler vermindert. Dieser Filter wird im Strahlengang nach der Objektivlinse und einer Zwischenlinse eingefügt. Der gewünschte Energiebereich wird durch einen Spalt zwischen dem 2. und 3. Filter gewählt. Da am Filterausgang wieder ein Bild entsteht, kann damit energiegefilterte Abbildung betrieben werden.

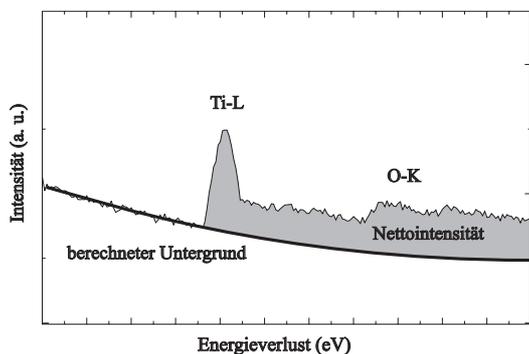


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung einer Kantenanregung am Beispiel der Ti- $L_{2,3}$ -Kante; Mit eingezeichnet ist der gemäß Formel (3.27) berechnete Untergrundverlauf.

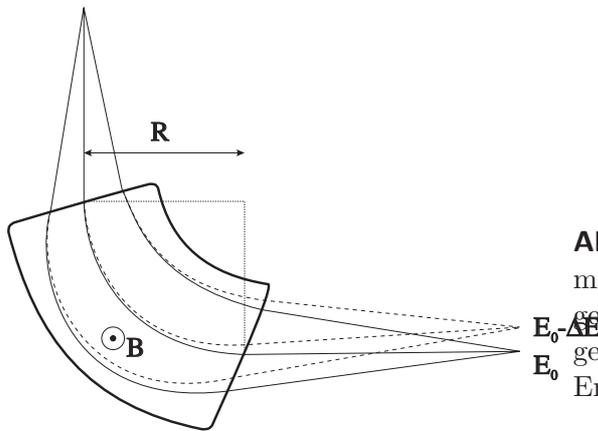


Abbildung 3.10: Strahlengang in einem magnetischen Sektorspektrometer; durchgezogene Linie: ungestreute Elektronen, gestrichelte Linie: Elektronen mit einem Energieverlust von ΔE , schematisch

Detektorsysteme

Am Ausgang der Spektrometers steht in 1- oder 2-dimensionaler Form das Verlustspektrum zur Verfügung. Für die Spektrenaufnahme haben sich mehrere Verfahren verbreitet durchgesetzt:

- ▷ serielle Detektion
- ▷ parallele Detektion
- ▷ 2-dimensionale (parallele) Detektion

Bei der *seriellen Detektion* wird das Energieverlustspektrum durch geeignete Ablenkensysteme auf einen Spalt gelenkt, der die Breite des Energiefensters vorgibt. Hinter dem Spalt treffen die Elektronen auf ein Szintillatormaterial (YAP, YAG, Phosphorschirm) und erzeugen Lichtblitze. Diese werden von einem Photomultiplier registriert und nach einer Impulsaufbereitung einem Rechner zugeführt.

Die *parallele Detektion* hingegen verzichtet auf den Spalt. Das Spektrum wird auf einen Szintillator fokussiert, dem eine CCD-Zeile nachgeordnet ist. Dort kann simultan der gesamte spektrale Bereich erfasst werden.

Eine Weiterentwicklung der vorangegangenen Methode stellt die *2-dimensionale (parallele) Detektion* dar. Durch geeignete Korrekturlinsen werden die Abbildungseigenschaften des energiedispersiven Systems soweit verbessert, dass eine 2-dimensionale Abbildung im gewählten Energiebereich erfolgen kann. Damit lassen sich sehr schnell Elementverteilungsbilder erstellen.

3.5.2 Quantifizierung der Spektren

Der in Abschnitt 3.3 beschriebene allgemeine Formalismus zur Berechnung der Signalintensitäten kann für die Energieverlustspektroskopie angewandt werden.

Die Signalintensität $S_A(k)$ der Elektronen, die Energie infolge der Ionisation der k -ten Schale eines Atoms der Sorte A verloren haben, bestimmt sich nach ISAACSON [1993] zu

$$S_A(k) = \int_0^{\alpha_0} d\alpha \int_0^{\beta_0} d\beta N_A J(\alpha) \int_{E_k}^{E_k+\Delta} dE \frac{d^2\sigma_{kA}(\beta - \alpha, E_0)}{dE d\Omega} f_A^{DET}. \quad (3.21)$$

Hierbei steht (vgl. auch (3.1) auf Seite 18) N_A für die Anzahl der am Streuprozess

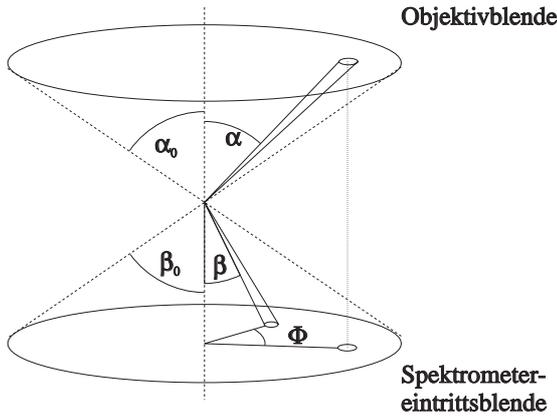


Abbildung 3.11: Geometrie zum EELS-Experiment; α_0 Konvergenzhalbwinkel, β_0 Kollektorhalbwinkel

beteiligten Atome je Flächeneinheit und J für die Stromdichte des Elektronenstrahls. Der auftretende Term $\frac{d^2\sigma_{kA}}{dE d\Omega}$ wird als doppelt-differentieller³ Wirkungsquerschnitt [in sr/nm²] für die Anregung der k -Schale des Atoms A bezeichnet. Der Wert f_A^{DET} steht für die Detektoreffizienz. In Abbildung 3.11 sind die experimentelle Anordnung und die auftretenden Winkelbeziehungen dargestellt. Die für die Berechnung wichtigsten Winkel sind der Öffnungshalbwinkel des einfallenden Strahls α_0 sowie der Spektrometerakzeptanzhalbwinkel β_0 . Weiterhin wird vorausgesetzt, dass der durchstrahlte Probenbereich hinreichend dünn ist, so dass $E/E_0 \ll 1$ gilt. Um Gleichung (3.21) weiter zu vereinfachen und als Produkt von einander unabhängiger Faktoren schreiben zu können, werden weiterhin folgende Annahmen getroffen:

- ▷ Die eingestrahlte Intensität ist über den gesamten Winkelbereich β konstant.
- ▷ Der Spektrometerakzeptanzwinkel β_0 ist größer als der Konvergenzwinkel des einfallenden Strahls α_0 .
- ▷ Der differentielle Wirkungsquerschnitt σ ändert sich nur geringfügig innerhalb des Akzeptanzwinkels.

³Doppelt deshalb, weil er sowohl von der Energie als auch vom Winkel abhängig ist. Er ist ein Maß dafür, dass ein einfallendes Elektron den Energiebetrag ΔE verliert und dabei in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreut wird.

- ▷ Das gewählte Energiefenster Δ des Spektrometers ist kleiner als die Energie der Kantenanregung.
- ▷ Die Streuwinkel sind klein.

Unter der Bedingung der Einfachstreuung vereinfacht sich (3.21) zu

$$S_A(k) \simeq N_A J \sigma_{kA}(E_0) f_{\beta\alpha A} f_A^\Delta f_A'^{DET} \quad (3.22)$$

mit $f_{\beta\alpha}$ winkelabhängige Kollektionseffizienz⁴ und f^Δ , der vom gewählten Energiefenster abhängigen Effizienz⁵. Der EEL-Effizienzfaktor ergibt sich somit zu

$$F_A^{EELS} \simeq f_{\beta\alpha A} f_A^\Delta f_A'^{DET}. \quad (3.23)$$

Um Effekte der Mehrfachstreuung zu berücksichtigen, führt man einen näherungsweisen Korrekturfaktor der Form

$$f_A^{MULT} = e^{-nt\sigma'_A} \quad (3.24)$$

ein, wobei n die mittlere Atomdichte im untersuchten Volumen und t die Probenstärke ist. Der Wert σ'_A beschreibt den Anteil der in das gewählte Kollektionsfenster stattfindenden Streuereignisse. Damit erhält man aus (3.22) unter Beachtung von Mehrfachstreuereignissen die Gleichung

$$S_A(k) \simeq N_A J \sigma_{kA}(E_0) F_A^{EELS} e^{-nt\sigma'_A}. \quad (3.25)$$

Da in vielen analytischen Fällen nur das Verhältnis zweier Elemente A und B interessiert, ergibt sich unter der Annahme gleicher Detektoreffizienzen $f_A'^{DET} \simeq f_B'^{DET}$ (gültig für die meisten Elektronenspektrometer)

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{S_A(k)}{S_B(k)} \left[\frac{\sigma_{kB}}{\sigma_{kA}} \left\{ \frac{f_{\beta\alpha B} f_B^\Delta}{f_{\beta\alpha A} f_A^\Delta} e^{-nt(\sigma'_B - \sigma'_A)} \right\} \right]. \quad (3.26)$$

Der in den geschweiften Klammern stehende Ausdruck entspricht dem Term $Y_B F_B / Y_A F_A$ aus (3.4), wobei die Ausbeuten bei dem Energieverlustprozess $Y=1$ sind. Um aus den gemessenen Energieverlustspektren quantitative Informationen ableiten zu können, ist es notwendig, für jede zu untersuchende Kantenanregung sowohl Spektrenuntergrund als auch den Wirkungsquerschnitt zu berechnen.

⁴Dieser Wert gibt den Anteil von Elektronen der Energie E wieder, die bei einem Beleuchtungswinkel α im Kollektionswinkel β registriert werden.

⁵Der Anteil der im Energiefenster Δ erfassten Elektronen der Ionisationskante E_k

Bestimmung des Spektrenuntergrundes

In jedem Spektrum erscheint ein Untergrundsignal, ausgehend von dem niederenergetischen Verlustbereich, dessen Intensität kontinuierlich sinkt. Verursacht wird dieses Signal von Valenzelektronen- und Plasmonenanregungen sowie, je nach Energieverlust und Material, durch Anregungen vorhergehender Kanten. Für eine genauere Analyse sowohl hinsichtlich der quantitativen Zusammensetzung als auch der Spektrenfeinstrukturen ist es erforderlich, diesen Untergrund zu entfernen. Dazu sind drei Methoden üblich:

- ▷ Kurvenanpassung,
- ▷ Graphische Anpassung und
- ▷ Aufnahme von Differenzspektren.

Die in der Arbeit verwendete Methode der Kurvenanpassung geht von der Tatsache aus, dass der Spektrenuntergrund mit dem Exponentialansatz

$$I_{Back} = AE^{-r} \quad (3.27)$$

modelliert werden kann. Die Parameter A und r sind hierbei für jede Ionisationskante zu bestimmen. Praktisch werden diese Werte durch eine rechen-technische Anpassung der Modellkurve an den Untergrund nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Die so bestimmten Parameter sind über einen begrenzten Energiebereich gültig und können somit zur Extrapolation des Untergrundverlaufes unterhalb von Ionisationskanten benutzt werden.

Wirkungsquerschnitte für Kantenanregungen

Um aus den gemessenen Signalraten Atomkonzentrationen gemäß (3.26) berechnen zu können, ist die Kenntnis der entsprechenden Wirkungsquerschnitte erforderlich. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt gilt, in Einheiten von der Energie E und dem Winkel Θ , nach [HOFER, 1995]

$$\frac{d^2\sigma_k}{dE d\Omega} = \frac{e_0^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 E_0 E} \frac{1}{\Theta^2 + \Theta_E^2} \frac{df(\mathbf{q}, E)}{dE}. \quad (3.28)$$

Der Term $\frac{df(\mathbf{q}, E)}{dE}$ bezeichnet hierbei die generalisierte Oszillatorstärke (GOS) und berechnet sich zu

$$\frac{df(\mathbf{q}, E)}{dE} \approx \mathbf{q}^{-2} \left| \left\langle \Psi_i \left| e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} \right| \Psi_f \right\rangle \right|^2. \quad (3.29)$$

Die GOS repräsentiert die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Elektron aus seinem Anfangszustand in einen Endzustand im Kontinuum übergeht. Um zu dem speziellen Wirkungsquerschnitt für eine Kantenanregung in einem speziellen EELS-Experiment zu gelangen, integriert man den doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt. Mit

$$\sigma_{k,part}(\beta, \Delta) = \int_{E_k}^{E_k+\Delta} \frac{d\sigma(\beta)}{dE} dE \quad (3.30)$$

erhält man den partiellen Wirkungsquerschnitt für Streuung in das Energiefenster Δ und die Kollektorapertur β .

Praktisch können die Wirkungsquerschnitte auf der Basis des Wasserstoff-Modells [EGERTON, 1979] (Programme SIGMAK und SIGMAL) und durch das Hartree-Slater-Modell [REZ, 1982] bestimmt werden. Die experimentelle Bestimmung von k -Faktoren nach [HOFER, 1987; HOFER UND WILHELM, 1992] ermöglicht es, auch rechenstechnisch von den vorgenannten Methoden schlecht erfasste Ionisationsanregungen quantitativ zu analysieren. Wie aus Formel (3.28)

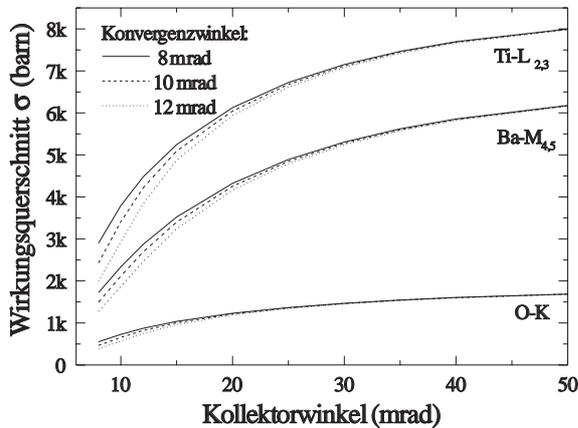


Abbildung 3.12: Die Abhängigkeit der berechneten Wirkungsquerschnittes von dem Kollektionswinkel für die Elemente Sauerstoff, Titan und Barium für verschiedene Konvergenzwinkel.

ersichtlich, hängt der Wirkungsquerschnitt für eine betrachtete Kantenanregung von den Streuwinkeln ab. Am für die EELS-Messungen verwendeten HB 501 UX können diese Winkel durch die Auswahl geeigneter Blenden eingeschränkt werden. Um einen Anhaltspunkt für den Einfluss dieser Kollektionswinkel auf die Spektren zu erhalten, wurden auf der Basis eines Hartree-Slater-Modells Wirkungsquerschnitte der Elemente Sauerstoff, Titan und Barium als Funktion des gewählten Kollektionswinkels berechnet. Als zusätzlicher Parameter wurde der Konvergenzwinkel zwischen 8 und 12 mrad variiert. Sehr deutlich ist in Abbildung 3.12 die starke Änderung bei kleinen Kollektionswinkeln ersichtlich. Nach JEANGUILLAUME ET AL. [1981]; COLLIEX UND TREBBIA [1982] führen sehr starke Magnetfelder nach der Probe zu einem effektiven Kollektionswinkel von etwa 50 mrad. Aus Quantifizierungsergebnissen von BaTiO₃- und SiO₂- Standardma-

terialien wurde ein effektiver Kollektionswinkel $\beta=35$ mrad abgeleitet. Der Einfluss unterschiedlicher Beleuchtungswinkel ist auf das Quantifizierungsergebnis nur von geringer Bedeutung.

3.5.3 Spektrenfeinstrukturen

Bei der Untersuchung der Feinstrukturen von Ionisationskanten muss man die kantennahen Strukturen (ELNES von engl. **E**lectron **N**ear **E**dge **S**tructure) im Bereich $E_K \leq \Delta E \leq 50$ eV von den kantenfernen Strukturen (EXELFS von engl. **E**Xtended **E**nergy **L**oss **F**ine **S**tructure) oberhalb der ELNES bis zu mehreren hundert eV getrennt betrachten, da sowohl Informationsquelle als auch -inhalt sich deutlich unterscheiden.

ELNES

Der Ursprung der kantennahen Feinstrukturen liegt in der Tatsache begründet, dass die Energieniveaus eines Atoms von seiner Umgebung in einem Festkörper beeinflusst werden. Da die Intensität einer Ionisationskante proportional dem Wirkungsquerschnitt ist, kann man für die Einfachstreuung nach [REZ, 1991] den Zusammenhang in der Form

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto |M(E)|^2 N(E) \quad (3.31)$$

schreiben. $M(E)$ bezeichnet die Übergangsmatrix zwischen Anfangs- und Endzustand der Wellenfunktionen und $N(E)$ die Dichte der unbesetzten Zustände (DOS). Da das Übergangsmatrixelement M die grundlegende Kantenform repräsentiert und nur gering mit der Energie variiert, wird der Hauptteil der Kantenvariationen durch die Änderung der DOS verursacht. Somit steht mit der ELNES ein Werkzeug zur direkten Messung der Verteilung der unbesetzten Zustände zur Verfügung.⁶ Um für ein gegebenes System die Dichte der unbesetzten Zustände zu berechnen, existieren verschiedene Möglichkeiten wie Bandstrukturrechnungen, die Mehrfachstreu-Theorie oder Molekülorbital-Berechnungen. Der erforderliche rechentechnische Aufwand ist jedoch sehr hoch und momentan sind die Ergebnisse noch nicht problemlos auf die gemessenen Spektren anwendbar. Die ELNES können folgende Informationen beinhalten:

- ▷ Koordination der nächsten Nachbarn eines Atoms;

⁶Erlangt ein SchalenElektron durch einen Stoßprozeß mit einem Elektron des Elektronenstrahls zuwenig Energie, um auf ein Vakuum-Niveau angehoben zu werden, bleibt es weiterhin in einem Energiezustand oberhalb der Fermienergie E_F gebunden. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten für diese Niveaus (DOS von Density of States) sind nicht gleichmäßig verteilt, so daß das angeregte Elektron mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten einen dieser Zustände besetzen wird. Dies führt zu den beobachtbaren Intensitätsunterschieden im Spektrum.

- ▷ Valenzen;
- ▷ Bindungslängen und -winkel.

Weitere Informationen können aus der Orientierungsabhängigkeit von ELNES-Merkmalen in kristallinen Materialien gewonnen werden.

EXELFS

Kantenferne Feinstrukturen entstehen, in Analogie zu den bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie auftretenden Strukturen (EXAFS), vereinfacht ausgedrückt durch die Überlagerung der von dem ionisierten Atom ausgehenden Elektronenwelle mit den von den umgebenden Atomen reflektierten Wellen. Dabei kommt es, je nach Abstand zu den Nachbaratomen, zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz. Dies führt zu entsprechenden Variationen im Wirkungsquerschnitt und daraus resultierend zu den messbaren Intensitätsunterschieden.

3.5.4 Bestimmung der Probendicke

Die Bestimmung der Dicke der Probe am Ort der Messung ist ein häufig auftretendes Problem in der Transmissions-Elektronenmikroskopie. Entsprechend den Annahmen in den Kapiteln 3.4.2 und 3.5.2 müssen die durchstrahlten Probenbereiche hinreichend dünn sein, um quantitative Aussagen treffen zu können. Im Fall der EDX sind die bestimmten $k_{A,B}$ -Werte dickenabhängig und bei EELS-Messungen verschlechtert sich die Spektrenauflösung mit zunehmender Probendicke. Da der Elektronenstrahl mit wachsender Schichtdicke t entsprechend $\propto t^{\frac{3}{2}}$ aufgeweitet wird (vgl. Kap. 3.6.1), ist es für eine Aussage zur lateralen Auflösung wesentlich, die Schichtdicke t zu kennen. Verschiedene vorgestellte Methoden [WILLIAMS UND CARTER, 1996] stellen bestimmte Anforderungen an das Mikroskop oder die Probe, die im speziellen Fall des RTEM VG HB 501 UX nicht erfüllt waren (z.B. keine Kontamination des Probengebietes, eingeschränkte Kippmöglichkeiten). Eine in vielen Fällen einsetzbare Methode, die nur geringe Anforderungen an die Probe und das Mikroskop stellt, basiert auf dem Effekt, dass die Intensität aller elastisch gestreuten Elektronen proportional zur Probendicke ist. Man kann somit aus dem Verhältnis von ungestreuten Elektronen zu elastisch gestreuten Elektronen die Dicke ermitteln [MAHLIS ET AL., 1988]. Wenn I_0 die Intensität der ungestreuten Elektronen und I_ℓ die Intensität der niederenergetischen Elektronen ($\Delta E \leq 50 \text{ eV}$) ist, dann gilt:

$$t \cong \lambda \ln\left(\frac{I_\ell}{I_0}\right) \quad (3.32)$$

mit λ , der mittleren freien Weglänge für Energieverluste bis ca. 50 eV. Dieser materialabhängige Wert kann, ausgehend von experimentellen Messungen, in parametrisierter Form berechnet werden durch

$$\lambda = \frac{106FE_0}{E_m \ln\left(\frac{2\beta E_0}{E_m}\right)} \quad (3.33)$$

wobei λ in nm, E_0 in keV, β in mrad und E_m in eV gemessen werden. Z steht in der Formel für die mittlere Ordnungszahl der beteiligten Elemente. Der Wert für E_m berechnet sich nach

$$E_m = 7.6Z^{0.36}. \quad (3.34)$$

Der in Gleichung (3.33) auftretende relativistische Korrekturfaktor F berechnet sich zu

$$F = \frac{1 + \frac{E_0}{1022}}{1 + \left(\frac{E_0}{511}\right)^2}. \quad (3.35)$$

Für sehr geringe Probendicken ($\leq \frac{1}{10}\lambda$) kann (3.32) durch

$$t = \lambda_P \left(\frac{I_P}{I_0}\right) \quad (3.36)$$

ersetzt werden. I_P steht hierbei für die Intensität des ersten Plasmonenpeaks. Die mit diesem Verfahren ermittelten Dicken unterliegen einem Fehler von etwa 20%. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der universellen und schnellen Anwendbarkeit sowohl auf kristalline wie auf amorphe Materialien, unabhängig von der Zusammensetzung. Für die EELS-Messungen an unseren Proben wurden die Schichtdicken nach diesem Verfahren bestimmt. Es wurden Probenbereiche verwendet, deren Schichtdicken geringer als die mittlere freie Weglänge für Plasmonen im betreffenden Material waren, da dann von einer Einzelstreuung im Material ausgegangen werden kann. Dies vereinfacht die Auswertung der ELNES, da auf eine Entfaltung verzichtet werden kann. Sehr gute Ergebnisse werden mit Schichtdicken ≤ 50 nm erzielt. Für die quantitative Auswertung von Spektren kann durch Öffnen des Spaltes (Spaltbreite $\Delta E \approx 3-5$ eV) ein Intensitätsgewinn (unter Verringerung der energetischen Auflösung) erreicht werden, der es gestattet, mit etwas höheren Schichtdicken zu arbeiten (vgl. auch EGERTON ET AL. [1991]).

3.5.5 Phasenanalytik mittels EELS

Seitdem hochauflösende Spektrometer und Elektronenstrahlquellen hoher Brillanz in der Elektronenmikroskopietechnik verbreitet Einsatz gefunden haben, wurde die EELS verstärkt zur Analytik in Mikro- und Nanometerbereichen eingesetzt.

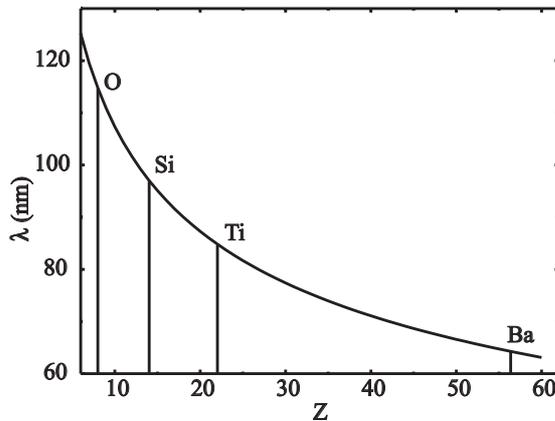


Abbildung 3.13: Mit Formel (3.33) für 100 keV Primärelektronenenergie berechnete mittlere freie Plasmonenweglänge in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z

Um verschiedene Phasen in einer Probe durch EELS unterscheiden zu können, kommen im Wesentlichen zwei Verfahren zur Anwendung:

- ▷ Berechnung von Konzentrationsunterschieden der beteiligten Elemente gemäß dem Formalismus in Kap. 3.5.2 oder
- ▷ Untersuchung der Spektrenfeinstruktur mit dem Ziel der Aufklärung unterschiedlicher Bindungsverhältnisse und lokaler Struktur.

Phasenanalytik durch Quantifizierung

Bestehen die zu bestimmenden Phasen wenigstens teilweise aus unterschiedlichen Atomen, ist die eindeutige Identifikation meist trivial durch die Auswertung der zugehörigen Kantenanregungen. Unterscheiden sich die zu bestimmenden Phasen lediglich in unterschiedlichen Anteilen derselben Atome, kann mittels quantitativer Auswertung der erhaltenen Spektren gemäß Gleichung (3.26) eine Aussage erhalten werden. Dies ist allerdings an Bedingungen geknüpft. Der Konzentrationsunterschied der beteiligten Atome muss hinreichend groß sein und die Ionisationskanten müssen mit ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis detektiert werden können. Ein weiterer Aspekt dieser Methode ist, dass sich die zu analysierenden Ionisationskanten nicht überlappen dürfen. Sind diese Randbedingungen erfüllt, liefert diese Methode sehr gute Ergebnisse [HOFER UND WILHELM, 1992]. Die Phasenanalytik durch Quantifizierung stellt an die Gerätetechnik hohe Anforderungen, da die Daten mit sehr hoher Effizienz detektiert werden müssen, um in der anschließenden Auswertung die genannten Schwierigkeiten zu vermeiden. Probleme treten bei dieser Methode auf, wenn die Konzentration eines oder mehrerer Elemente sehr gering ist, die Ionisationskante nur sehr schwach vom Spektrenuntergrund getrennt ist, wenn es zu Überlagerungen mit Ionisationskanten weiterer Elemente kommt oder die Ionisationskante energetisch sehr ungünstig gelegen ist (für serielle Spektrometer wie am HB 501 UX bei Ionisationsenergien oberhalb

Tabelle 3.2: Stöchiometrisch berechnete Konzentrationen der auftretenden Phasen in den BaTiO₃-Keramiken.

Element	BaTiO ₃ at-%	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ at-%	Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀ at-%
Ba	20.0	15.4	9.5
Ti	20.0	7.7	27.0
Si	0.0	15.4	0.0
O	60.0	61.5	63.5

von etwa ≥ 800 eV). Bedingt durch die Schwierigkeiten bei der Berechnung der Nettointensitäten und der Wirkungsquerschnitte wird in diesen Fällen der Fehler bei der Berechnung eine exakte Zuordnung der Ergebnisse zu den erwarteten Phasen sehr erschweren. In Tabelle 3.2 sind die Atomkonzentrationen für die Verbindungen BaTiO₃, Ba₂TiSi₂O₈ und Ba₆Ti₁₇O₄₀ angegeben. Durch einfache Rechnung ergibt sich, dass z.B. bei einem Messfehler von 1% die Phasen durch den Sauerstoffanteil noch unterschieden werden können, während schon bei 2% Fehler eine eindeutige Zuordnung scheitert.

Phasenanalytik durch Spektrenfeinstrukturen

Ausgehend von den Grundlagen aus Kapitel 3.5.3 bietet die Auswertung von Spektrenfeinstrukturen im nieder- und hochenergetischen Bereich eine von der Quantifizierung unabhängige Variante der Phasenidentifikation. Bei diesem Verfahren wird die Tatsache ausgenutzt, dass für die spezielle Form des gemessenen Spektrums neben der elementaren Zusammensetzung auch die lokale Probenstruktur und die Bindungsverhältnisse jedes Atoms bestimmend sind. Die praktische Anwendung dieser Methode erfordert Informationen über die DOS. Obgleich einige Autoren durch die Berechnung zu mit dem Experiment vergleichbaren Resultaten gelangen [WU ET AL., 1996; LICHTENBERGER UND NEUMANN, 1996; LIE ET AL., 1998], sind die Ergebnisse nicht universell auf andere Probenysteme übertragbar. Um die Probleme in der theoretischen Berechnung der ELNES sowie der niederenergetischen Valenzspektren zu umgehen, bietet sich die Anwendung eines Fingerprintverfahrens an. Hierbei wird die gemessene Feinstruktur mit bekannten Spektren verglichen. Diese Methode wurde erfolgreich an verschiedenen Materialsystemen erprobt [BRYDSON ET AL., 1991; REZ ET AL., 1991; BRYDSON ET AL., 1992; BATSON, 1992; SCHNEIDER, 1995, 1998; NEUMANN-ZDRALEK ET AL., 1998]. Im System Ba · Ti · Si · O kann die starke Abhängigkeit der Silicium-L_{2,3}-Anregung von der Koordination [POE ET AL., 1997] und dem Oxidationszustand des Si nur unter Berücksichtigung der Überlagerung der Kante durch die Barium-N_{4,5}-Anregung verwenden, ein direkter Vergleich mit Literaturwerten

ist nur bedingt möglich. Für eine Unterscheidung der möglichen Phasen lassen sich jedoch insbesondere die Feinstrukturen der Titan-L_{2,3} und der Sauerstoff-K-Anregung für Aussagen nutzen. Die im Vergleich der Standardspektren gefundenen Abhängigkeiten der Spektrenstruktur von der jeweiligen Phase (siehe Kap. 5.1) ermöglichen eine darauf basierende Phasenanalytik in Nanometerbereichen.

3.6 Das Auflösungsvermögen elektronenmikroskopischer Methoden

Bei der Analyse von Festkörpern mit elektronenmikroskopischen Methoden kommt der Bewertung der erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich ihres Informationsgehaltes eine besondere Bedeutung zu, da a priori alle zur Bild- und/oder Signalentstehung beitragenden Effekte berücksichtigt werden müssen. Besonders deutlich werden diese Zusammenhänge z.B. in der HRTEM bei der elektronenmikroskopischen Direktabbildung von atomaren Strukturen. Ohne eingehende Bildsimulation sind die Kontraste erhaltener Bilder einer Auswertung nicht zugänglich. Doch auch bei niedrigeren Vergrößerungen sind die erhaltenen Ergebnisse kritisch zu prüfen. Das Auflösungsvermögen kann nach zwei Kriterien untergliedert werden: das Vermögen, auf der Probe lateral voneinander getrennte Eigenschaften (Topographie, Elementverteilung, Bindungsverhältnisse etc.) zu unterscheiden sowie die Detektionsgrenze der verwendeten Methode. Bei den nachfolgenden Aussagen werden die Verhältnisse bei der Raster-Transmissionselektronenmikroskopie besondere Beachtung finden.

3.6.1 Das laterale Auflösungsvermögen

Das laterale Auflösungsvermögen einer analytischen Methode ist allgemein durch die Fähigkeit definiert, zwei räumlich voneinander getrennte Merkmale durch Unterschiede im detektierten Signal zu trennen. In diesem Kapitel soll damit eine Unterscheidbarkeit im Hinblick auf die analytischen Fähigkeiten der eingesetzten elektronenspektroskopischen Methoden verstanden werden⁷. Praktisch wird die erreichbare Auflösung durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Ausgangspunkt der Überlegungen ist die erreichbare Fokussierung d_0 des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche (siehe auch WEISS UND CARPENTER [1992]). Moderne Elektronenmikroskope erreichen Strahldurchmesser d_0 im Sub-Nanometerbereich bei hinreichendem Strahlstrom (vgl. HB501UX mit kalter Feldemissionsquelle: 1 nA in 1 nm Sondendurchmesser im Analytik-Mode). In Abbildung 3.14 sind berechnete und experimentell ermittelte Werte für den erreichbaren Strahldurchmesser

⁷Im Allgemeinen erfordern spektroskopische Methoden eine höhere Signalrate als Abbildende Verfahren. Die bei Hell- oder Dunkelfeldabbildung nötigen Strahlströme liegen etwa um den Faktor 10 niedriger.

als Funktion des Öffnungswinkels dargestellt. Zum Vergleich sind die durch die Fehler des abbildenden Systems bestimmten Grenzen eingetragen. Die theoretisch

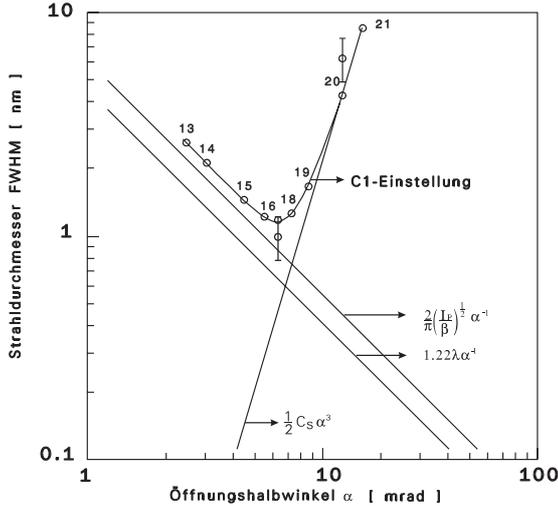


Abbildung 3.14: Berechnete Strahldurchmesser (FWHM) am HB 501 als Funktion des Konvergenzwinkels α . Als Parameter wurden 100 keV Beschleunigungsspannung und ein Strahlstrom von 0,85 nA angenommen. Die beiden eingezeichneten experimentell bestimmten Strahldurchmesser beziehen sich auf Kondensoreinstellungen von C1 = 17 und C2 = 20 (nach MICHAEL [1988]).

erreichbare Auflösung R ergibt sich unter der Annahme einer Gauß-Verteilung der Strahlstromdichte zu

$$R = \sqrt{d^2 + b^2} \quad (3.37)$$

Die erreichbare Auflösung wird daher sehr wesentlich von der Aufweitung des Elektronenstrahls innerhalb der Probe und der Delokalisation des Wechselwirkungsbereiches für den betrachteten Effekt bestimmt [COLLIEX, 1985; BATSON, 1992]. Die Bedingungen sind in Abbildung 3.15 schematisch dargestellt. Der in der Skizze von oben kommende Elektronenstrahl der Intensität I_0 hat einen Öffnungswinkel α und erreicht auf der Probenoberfläche den Strahldurchmesser d_0 . Innerhalb der Probe mit der Dicke t wird dieser Strahl durch inelastische Wechselwirkungen in den Raumwinkel β gestreut und auf einen Durchmesser b aufgeweitet. Bedingt durch die geringen Streuwinkel für typische Energieverlustereignisse und die Spektrometereintrittsblende gelangen nur Elektronen aus dem hellgrau eingezeichneten Bereich in das Spektrometer. Aufgrund der unterschiedlichen Anregungsmechanismen ist das Quellgebiet für EDX-Signale (dunkelgrauer Bereich in Abb. 3.15) in dünnen Schichten größer als das Quellgebiet der EELS-Information (hellgraues Gebiet). Nach WILLIAMS ET AL. [1992] führt der von schnellen Sekundärelektronen in der EDXS verursachte Streuuntergrund zusätzlich zu einer Verschlechterung der mit EDX erreichbaren lateralen Auflösung. Dieser besonders bei leichten Elementen ($Z < 10$) zu beobachtende Effekt führt zu einer Verschmierung der erreichbaren Auflösung um bis zu einem Faktor von 10. Dieser Zusammenhang gilt für EELS nicht, und von HOFER ET AL. [1995] wurden die Möglichkeiten von EELS als spektroskopisches Verfahren zur Abbildung. Die

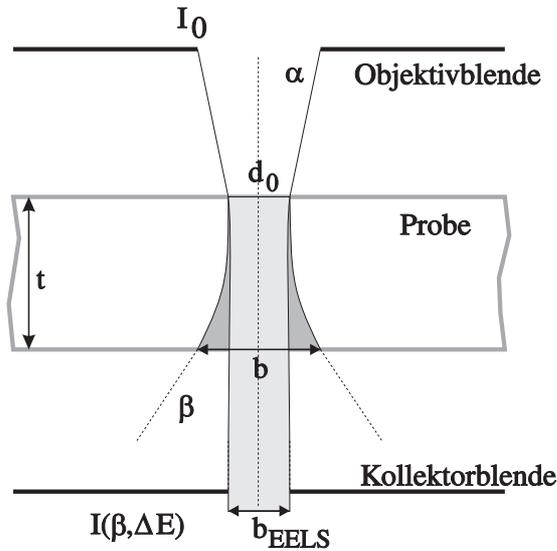


Abbildung 3.15: Der Effekt der Strahlaufweitung und die Gebiete der Signalherkunft. ■■■ : Anregungsgebiet von Röntgensignalen; ■■■■ : EELS-Herkunft

Autoren erreichen laterale Auflösungen von 2 bis 10 nm unter Verwendung von Ionisationsanregungen. Von GOLDSTEIN ET AL. [1977] wurde die Formel

$$b = 6,25 \cdot 10^5 \cdot \frac{Z}{E_0} \sqrt{\frac{\rho}{A}} t^{3/2} \quad (3.38)$$

für die Strahlaufweitung in cm innerhalb der Probe angegeben. Hierin bedeuten Z die Ordnungszahl, A das Atomgewicht, E_0 die Primärenergie des Elektronenstrahls (eV), ρ die Dichte der Probe (g/cm^3) und t die Probendicke in cm. Dabei wird davon ausgegangen, dass 90 % der gestreuten Elektronen erfasst werden. In Abbildung 3.16 sind für die Elemente Barium, Titan, Silicium und Kohlenstoff beispielhaft die resultierenden Strahlaufweitungen für 100 keV Primärelektronenenergie dargestellt. Bei der Berechnung wurde von reinen Elementen ausgegangen. Wie zu erkennen ist, beträgt die Strahlaufweitung in Barium bereits bei 68 nm Probendicke 1 nm. Aus diesen grundsätzlichen Überlegungen wird deutlich, dass für eine hohe laterale Auflösung neben den sonstigen Geräteparametern insbesondere die Probendicke eine entscheidende Rolle spielt. Präparative Schwierigkeiten begrenzen häufig die erreichbaren Probendicken.

3.6.2 Nachweisgrenzen der verwendeten analytischen Mikroskopieverfahren

Unter Nachweisgrenze versteht man nach WEISS UND CARPENTER [1992] *die Konzentration eines Elementes, die eine Signalintensität produziert, die um einen Konfidenzfaktor größer ist als der Rauschuntergrund.*⁸ Diese Nachweisgrenze kann

⁸Dieses Kriterium wird allgemein als das Rose-Kriterium bezeichnet. Ein Signal gilt danach als zu 95 % statistisch sicher, wenn die gemessene Signalintensität dreimal so groß wie die Standardabweichung

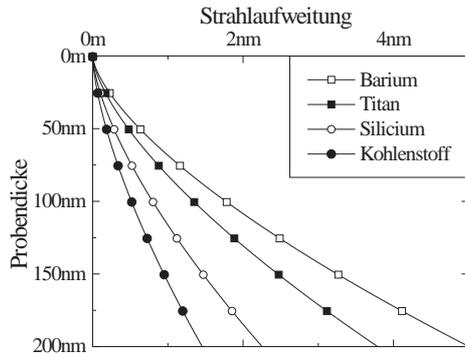


Abbildung 3.16: Nach (3.38) berechnete Strahlaufweitungen für verschiedene Elemente. Für die Berechnung wurde $E_0=100$ keV und eine homogene Verteilung des jeweiligen Elementes angenommen. Zu beachten ist, dass die Bedingung der Einfachstreuung bei zunehmender Schichtdicke und schwereren Elementen nicht mehr zutrifft.

durch die minimale Anzahl detektierbarer Atome (MDM von engl. **M**inimum **D**etectable **M**ass) als absoluter Wert oder als minimal detektierbarer Anteil in einer Matrix aus anderen Elementen (MMF von engl. **M**inimum **M**ass **F**raction) definiert werden. Sowohl für die Röntgenspektroskopie wie auch für die Energieverlustspektroskopie wurden von verschiedenen Autoren Ableitungen für diese Werte gegeben (COLLIEX [1985], JOY ET AL. [1986], EGERTON [1986]). Für eine Phasenanalytik auf der Basis von quantitativen Messungen ist die MMF (bzw. die minimal nachweisbare Atomkonzentration) der verwendeten Methode von besonderem Interesse. Für die EELS gilt für die messbare Intensität einer Ionisationskante des Elementes X entsprechend (3.21)

$$S_X = I_{\ell\ell} N_X \sigma_X(\beta, \Delta) \quad (3.39)$$

sowie in Analogie dazu für die Untergrundintensität S_B

$$S_B = I_{\ell\ell} N_{Matrix} \sigma_B(\beta, \Delta). \quad (3.40)$$

Für die low-loss-Intensität $I_{\ell\ell}$ ergibt sich

$$I_{\ell\ell} = I_0 e^{-\frac{t}{\lambda_{elas}}} \quad (3.41)$$

mit der mittleren freien Weglänge λ_{elas} für elastische Streuung in Gebiete außerhalb der Kollektorapertur und der Probendicke t . Unter Verwendung von (3.39)-(3.41) sowie unter Berücksichtigung des Rose-Kriteriums erhält man für die minimal detektierbare Atomkonzentration nach EGERTON UND LEAPMAN [1989]

$$c_{MMF}^{EELS} = \frac{3}{\sigma_k} \sqrt{\frac{h\sigma_b}{\eta I \tau N_{matrix}}} \exp\left(\frac{t}{2\lambda_{elas}}\right). \quad (3.42)$$

des Untergrundsignals ist.

Bei einem Strahldurchmesser d_0 werden somit $(\frac{\pi}{4}d_0^2\text{MMF}^{\text{EELS}}N_{\text{matrix}})$ Atome erfasst. In Gleichung (3.42) wird deutlich, dass vor allem die Probendicke t , die Messzeit τ sowie der Strahlstrom I den Wert stark beeinflussen. COLLIEX [1985] beschreibt die erreichbare laterale Auflösung bei gegebener Konzentration als Funktion der Probendosis D (mit $D = J_0T$, wobei J_0 die primäre Strahlstromdichte auf der Probe und T die gesamte Messzeit sind) in der Form

$$d_P = \frac{3}{c_X^{\text{EELS}}} \left(\frac{S_B}{S_X} \frac{T/\tau}{D\eta P} \right). \quad (3.43)$$

Das Verhältnis zwischen Messzeit τ je Kanal und der gesamten Messzeit T liegt zwischen 1 für parallele Spektrenaufnahme und $\simeq 1000$ für serielle Aufnahme. Der Term ηP beschreibt die Ausbeute des Prozesses.

Für die praktische Anwendung ist es häufig günstig, das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis (SBR von **S**ignal to **B**ackground **R**atio) zu untersuchen. Nach WEISS UND CARPENTER [1992] bestimmt sich die statistische Variation der Signalintensität zu

$$\text{var}_{\text{tot}}(S_X) = S_X + hS_B \quad (3.44)$$

und damit die Standardabweichung des Signals zu

$$dS_X = \sqrt{\text{var}_{\text{tot}}(S_X)} = \sqrt{S_X + hS_B}. \quad (3.45)$$

Unter der Annahme geringer Konzentrationen (d.h. $S_B \gg S_X$) und unter Berücksichtigung der Detektionseffizienz vereinfacht sich (3.45) zu

$$dS_X = \sqrt{F_X^{\text{EELS}}hS_B}. \quad (3.46)$$

Der Faktor $h=1+\text{var}(S_B)/S_B$ beschreibt die Unsicherheit in der Untergrundbestimmung von EEL-Kanten. Weiterhin wird die Signalrate S_X aus Formel (3.21) in experimentell zugänglicheren Faktoren durch

$$S_X = \kappa(c_X\nu t)\sigma_X \frac{I_0\tau}{e_0} \quad (3.47)$$

dargestellt. Die Anzahl n der analysierten Atome wird hierbei durch den Term $(c_X\nu t)$ mit der atomaren Konzentration c_X , der mittleren Ordnungszahl ν und der Probendicke t ersetzt. Der Faktor κ beschreibt den Verlust an Intensität aufgrund elastischer und inelastischer Wechselwirkungen. Der Wert ist von dem Spektrometeröffnungswinkel β , dem gewählten Energiefenster Δ , der Probendicke t , der mittleren freien Weglänge für inelastische Wechselwirkungen λ_{inelas} sowie weiteren Parametern abhängig. Er kann experimentell bestimmt werden. Typische Werte

für Si liegen nahe 1 für Probendicken $\leq 0,2 \lambda_{inelas}$ und sinken auf etwa 0,4 für Probendicken von $1\lambda_{inelas}$ ab. Die Strahlstromdichte J wird durch das Produkt aus Strahlstrom I_0 und Messzeit τ , geteilt durch die Elementarladung e_0 beschrieben. Unter diesen Voraussetzungen kann für das Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR (engl. von **S**ignal to **N**oise **R**atio) der Ausdruck

$$SNR = \sqrt{\frac{\kappa I_0 \tau x \nu t \sigma_X}{e_0 (1 + \frac{h}{SBR})}} \quad (3.48)$$

aufgestellt werden. Damit wird das SNR durch experimentell zugängliche Parameter ausgedrückt.

3.7 Analyse keramischer Materialien mit elektronenmikroskopischen Methoden

Phasenanalytik mit elektronenmikroskopischen Methoden erfordert neben den abbildenden Eigenschaften sehr oft auch eine Aussage zur chemischen Zusammensetzung, in einigen der untersuchten Fälle sogar des chemischen Bindungszustandes der beteiligten Elemente. In der Elektronenmikroskopie wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um Aussagen zu Struktur und chemischer Zusammensetzung treffen zu können. Jedem Verfahren sind dabei Stärken und Schwächen zu eigen, die die Anwendbarkeit oftmals von bestimmten Bedingungen abhängig machen. Beispielsweise liefern die Methoden der Elektronenbeugung sehr genaue Aussagen zur Kristallographie der untersuchten Probengebiete. Eine Auswertung ist jedoch an bestimmte Grundannahmen gebunden (einkristallines Material definierter Orientierung etc.). Eine Schwierigkeit in der Phasenidentifikation der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien war es, dass, bedingt durch den Umstand, dass technisch relevante Sinterlinge genutzt wurden, keinerlei Orientierungsbeziehung der Körner im Sinterkörper bestanden. In Verbindung mit den präparativen Schwierigkeiten durch die teilweise sehr brüchigen Proben und die eingeschränkten Kippmöglichkeiten des verwendeten Elektronenmikroskopes HB 501 UX ($\pm 11^\circ$) war es unter diesen Bedingungen unmöglich, Methoden der Beugung zur Identifikation von verschiedenen Phasen einzusetzen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für die Charakterisierung massiver Bariumtitanatproben die quantitative (wellenlängendispersive) Röntgenspektroskopie unter Verwendung geeigneter Standardmaterialien eine zur eindeutigen Identifikation genügende Genauigkeit bietet. Dieses Verfahren scheidet für die Phasenanalytik dünner Proben aus, da dort durch die probenbedingten Ungenauigkeiten (die durch die unterschiedlichen Dicken der Probenbereiche variierenden $k_{A,B}$ -Faktoren) eine exakte Phasenzuordnung nicht möglich ist. Die EELS, insbesondere die Analyse kantennaher Spektrenfeinstrukturen (ELNES),

erfüllt alle Anforderungen hinsichtlich lateraler und energetischer Auflösung für eine erfolgreiche und eindeutige Phasenanalyse in diesem System.

4 Experimentelle Bedingungen

4.1 Probenherstellung und Präparation

Die Herstellung der Proben oblag der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Abicht, FB Chemie. Die Ausgangspulver der Proben wurden nach der klassischen Mischoxidmethode erzeugt.

1. Ausgangsstoffe:
 - ▷ TiO_2 Merck Charge 808 mit einer mittleren Korngröße $D_{50}=0,26 \mu\text{m}$
 - ▷ BaCO_3 Feinchemikalien GmbH Bad Liebenstein Charge 3018, mittlere Korngröße $D_{50}=2,65 \mu\text{m}^1$
 - ▷ $\alpha\text{-SiC}$ H. C. Stark
 - ▷ $\alpha\text{-SiO}_2$
2. Mahlen in Wasser 24h
3. Calcination 2h bei 1100°C , Bildung von BaTiO_3
4. Feinmahlen in Propan-2-ol 24 h
5. Zugabe der Sekundärphase (SiO_2 oder SiC)
6. Zugabe von 5 Gew-% Presshilfsmittel PVA (Polyvenylalkohol)
7. Vorpressen auf eine Dichte von $2,85 \text{ g/cm}^3$
8. Granulieren 20–60 μm
9. Pressen der Keramikgrünlinge auf 55% der theoretischen Dichte von $3,15 \text{ g/cm}^3$ in Zylinder ($\varnothing 12 \text{ mm}$, Höhe ca. 5-8 mm)

Nach dieser Probenvorbereitung wurden die Grünlinge entweder in einem konventionellen Sinterofen oder in einem Mikrowellenofen im Temperaturbereich von 600°C bis 1350°C geätzt bzw. gesintert. Als Mikrowellenofen wurde ein HTM

¹Diese Charge enthielt einen Strontium-Anteil von 0,07 Mol-%

1200 der Firma MLS–Leutkirch verwendet. Dieser Ofen kann in einer Multi-Mode-Cavity bei einer Frequenz von 2,45 GHz (entspricht einer Wellenlänge von 12,2 cm) eine maximale Leistung von 1 kW abstrahlen.

Als Temperatursensor kam ein Pyrometer in Form eines Black-Body-Sensors zum Einsatz. Dessen Hauptbestandteil ist ein mit einer Metalllegierung bedampfter Saphirstab, der auf der Probenoberfläche aufsetzt. Dieser ist mit einem Lichtleiter verbunden, der die Strahlung zu einer angeschlossenen Auswerteelektronik leitet. Damit kann die eigentliche Temperaturmessung außerhalb des Probenraums stattfinden.

4.2 Probenvorbereitung für Gefügeaufnahmen

Die einzelnen Prozedurschritte zur Probenvorbereitung von BaTiO₃ für die dargestellten rastermikroskopischen Aufnahmen wurden von [ENGLER, 1997] ausführlich vorgestellt. Zur Aufnahme des ausgebildeten Korngefüges sind plane Probenoberflächen wünschenswert. Proben, die im Temperaturbereich bis 1100 °C behandelt wurden, haben keine ausreichende innere Stabilität, um sie zu schleifen oder zu polieren. Es wurde bei diesen Proben versucht, eine möglichst glatte Oberfläche durch Abziehen mit einer Klinge zu erreichen. Bei den Proben, bei denen durch die Sinterung ein hinreichender Zusammenhalt gegeben war bzw. schon ein Flüssigphasensintern eingesetzt hat, konnte die Probenoberfläche durch Schleifen mit Schleifpapier präpariert werden. Dabei kam ein mehrstufiges Verfahren gemäß Tabelle 4.1 zur Anwendung. Um Körner und Korngrenzen sichtbar

Tabelle 4.1: Schleifprozess für BaTiO₃–Keramiken

	Schleifmittel	Körnung	Korngröße (μm)	Anwendungsdauer (min)
1	SiC	600	26	2
2	SiC	1200	15	2
3	SiC	2400	10	1
4	SiC	4000	6	1
5	Struers DP-Plan		3	8
6	Struers OP-Chem+OPS			3

zu machen, kann die so polierte Probenoberfläche angeätzt werden. Dabei wurde eine Ätzlösung bestehend aus 3% HF, 10% HCl und 87% H₂O verwendet. In diese Ätzlösung werden die Proben jeweils für wenige Sekunden getaucht, bis der gewünschte Effekt erreicht ist.

4.3 Präparation elektronenmikroskopisch durchstrahlbarer Proben

Proben für elektronenmikroskopische Untersuchungen müssen teilweise recht hohen Anforderungen genügen. Für hinreichend genaue Aussagen sind Probendicken von $<50\text{--}100\text{ nm}$ erforderlich. Um diese Anforderungen zu erfüllen, sind je nach Probenstabilität verschiedene Herangehensweisen gewählt worden, die nachfolgend kurz erläutert werden sollen.

4.3.1 Pulverpräparation

Die Pulverpräparation stellt eine sehr einfache Präparationsmethode dar. Dabei wird das Ausgangsmaterial in einem Mörser sehr fein zerkleinert. Das entstandene Pulver wird mit einem Kupfer-Netzchen (vorzugsweise mit Kohle-Loch-Film belegt) aufgenommen. Dem Vorteil der sehr schnellen Verarbeitung steht als wesentlicher Nachteil die häufig zu dicke Probengeometrie gegenüber. Für eine gezielte Analyse sind im RTEEM nur sehr kleine Probengebiete zugänglich, die zudem zufällig orientiert sind. Daher ist diese Präparationsmethode nur bei homogenen Materialien (z.B. Standardproben) sinnvoll einsetzbar.

4.3.2 Dünnschlifftechnik

Bei der Dünnschlifftechnik wurden die massiven Probenmaterialien folgender Vorbehandlung unterzogen:

- ▷ Herstellen von Bohrkernen mit einem Außendurchmesser von 3 mm durch Ultraschallbohren. Als Schleifmittel kam dabei eine Mischung aus Borkarbidkörnchen der Körnungen 1200 und 2400 zum Einsatz. Diese Pulver wurden in Wasser aufgeschwemmt, dem zur besseren Benetzung ein Netzmittel zugegeben wurde.
- ▷ Diese Kerne wurden in Scheibchen mit einer Dicke von $\simeq 300\text{ }\mu\text{m}$ gesägt. Dazu wurde eine Diamantdrahtsäge des Typs **Well 4240** benutzt.
- ▷ Anschließend wurden verbliebene Unebenheiten durch Planschleifen auf eine Enddicke von $\simeq 100\text{ }\mu\text{m}$ beseitigt. Dies geschah entweder durch Handschleifen oder durch Einsatz einer Schleifmaschine **Bühler Minimet**. Dazu wurden folgende Schleifmittel in absteigender Körnung verwendet:
 - Diamantschleifscheibe $35\text{ }\mu\text{m}$,
 - Diamantsuspension $9\text{ }\mu\text{m}$,
 - Diamantsuspension $6\text{ }\mu\text{m}$,
 - Diamantsuspension $3\text{ }\mu\text{m}$,

– Feinpolieren mit Al_2O_3 -Suspension.

▷ Reinigen in Aceton.

In diese etwa 100 μm dicken Scheibchen wurden dann mit einem Kalottenschleifgerät Gatan Dimple Grinder, Model 656 eine Mulde geschliffen, so dass eine nur noch etwa 10 μm dicke Materialschicht im Probenzentrum stehen blieb. Diese Schicht wurde in einem anschließenden Ionenätzprozess bis auf elektronenoptische Transparenz abgedünnt. Dabei kam eine Gatan Duo Ion Mill, Model 600 zum Einsatz.

4.3.3 Infiltration mit Epoxidharzen

Grünlinge, die einer Temperaturbehandlung unter 900 °C unterzogen wurden, besitzen keine ausreichende mechanische Stabilität, um mit der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen herkömmlichen Präparationstechnik vorbereitet werden zu können. Ihre hohe Porosität erlaubt es jedoch, mit geeigneten Füllstoffen eine wesentliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erzielen. Im Verlauf der Arbeiten wurde mit drei verschiedenen Harzen experimentiert.

Einbettung mit GATAN Specimen Preparation Kit

In dem von Gatan vertriebenen Cross sectionnal TEM specimen preparation kit befindet sich ein 2-Komponenten Harz. Dieser Harz zeichnet sich durch eine bei Raumtemperatur mittlere Viskosität aus. Im Verlauf der Erwärmung der Probe bis zur Aushärte-Temperatur von ca. 120 °C wird dieser Harz wesentlich dünnflüssiger. Leider reicht die Zeit dann nicht aus, die Proben vollständig zu durchdringen, bis das Harz erhärtet. Versuche, mittels Vakuum-Einbettung den Durchdringungsgrad zu erhöhen, brachten keine wesentlichen Verbesserungen. Zudem ist der Dampfdruck des Harzes recht gering, so dass eine Verschlechterung der Harzeigenschaften bei zu langer Vakuumbehandlung befürchtet werden muss. Nach dem Aushärten entstehen gut bearbeitbare Proben und die Stabilität einzelner Körner im Harz während der Ionenabdünnung ist ausreichend. Das Harz ist unter dem Elektronenstrahl weitgehend stabil, Aufladungserscheinungen zeigten sich nicht.

Einbettung mit AGAR 100 Resin

Dieser von AGAR Scientific gelieferte Harz besteht aus 5 Komponenten. Die Viskosität ist im Datenblatt mit 150–170 cps (25 °C) angegeben. Unmittelbar vor der Verarbeitung müssen alle Komponenten auf 60 °C temperiert und gemischt werden. Über die Änderung der Anteile einzelner Komponenten kann auf die mechanischen Harzeigenschaften nach der Aushärtung Einfluss genommen werden. Das Harz härtet ohne Temperaturbehandlung sehr langsam aus, daher kann die Infiltrationszeit sehr lang gewählt werden. Proben mit Dicken von ca. 3 mm wurden in 2 Tagen vollständig durchdrungen. Verbesserungen des Durchdringungsverhaltens durch eine Vakuumbehandlung konnten nicht erzielt werden, da dieses

Harz einen zu hohen Dampfdruck besitzt. Nach einer abschließenden Wärmebehandlung lassen sich die Proben in Abhängigkeit von der erreichten Endfestigkeit schlecht bis gut weiterbearbeiten. Als nachteilig hat sich das Quellverhalten des ausgehärteten Harzes in Aceton erwiesen. Das Harz zeigt unter dem Elektronenstrahl eine geringe Neigung zur Aufladung und Schädigung.

Einbettung in M-Bond 600/610 Curing Agent

Dieser von der Firma Measurements Group, Inc., Raleigh, N.C. hergestellte Harz wird üblicherweise als Bondklebstoff in der Halbleiterindustrie verwendet. Das Harz zeichnet sich durch seine sehr hohe Viskosität aus. Die Handhabung gestaltet sich sehr einfach. Die vom Hersteller gelieferten zwei Komponenten werden einmalig vollständig vermischt. Der somit einsatzfähige Harz ist danach ca. 12 Wochen verwendbar. Bedingt durch die hohe Viskosität werden selbst große Proben (10x3x5mm) problemlos vollständig durchdrungen, wobei sich eine sehr gute Haftung zwischen Harz und Probenmaterial ergibt. Das Aushärten bei 150 °C in 2 h führt zu gut verarbeitbaren Proben mit exzellenter mechanischer Stabilität. Der Harz zeigt unter dem Elektronenstrahl weder Aufladungen noch Strahlenschädigungen.

4.3.4 Präparation durch Ultramikrotomie

Im biologisch/medizinischen Bereich gehören Mikrotome und Ultramikrotome seit langem zur Standardpräparationstechnik. Sie erlauben es, schnell elektronenmikroskopisch durchstrahlbare Probenschnitte zu erhalten. Durch die Nutzung von Diamantwerkzeugen werden Schnittdicken von ≥ 35 nm erreicht. Die wachsende Verfügbarkeit speziell auf materialwissenschaftliche Problemstellungen abgestimmter Werkzeuge führte zu einer breiteren Anwendung in z.B. der Polymerphysik. Daher wurde der Versuch unternommen, einige Materialien per Mikrotomie zu präparieren. Als Material wurden sprühtrocknete Pulver eingesetzt, bei denen der schalenartige Aufbau (TiO_2 -Kern, umgeben von einer BaCO_3 -Hülle) besondere Sinterereigenschaften erwarten ließ. Einer konventionellen Präparation waren diese Materialien nicht zugänglich, da es während der Ionenabdünnung, bedingt durch den unvermeidlichen Wärmeeintrag, zu einer Zersetzung der BaCO_3 -Hülle kam. Schneidversuche wurden sowohl mit konventionellen Glasmessern als auch mit einem Spezial-Diamantmesser ausgeführt. In allen Fällen wurden diese Pulver in Epoxydharz eingebettet. Leider erwiesen sich die Materialien als zu hart, um hinreichend dünne Schnitte zu erlauben. In den meisten Fällen wurde eine sehr starke Kompression des umgebenden Einbettmittels mit nachfolgender Ablösung des Harzes vom Material beobachtet, was zu dem Verlust des geschnittenen Materials führt. Während Glasmesser jeweils sofort zerstört wurden und keinen verwertbaren Schnitt lieferten, konnten mit dem Diamantmesser einige Schnitte erhalten werden. Die von der Firma Diatome ausgeführten Versuche er-

brachten erste verwertbare Schnitte. Eine Verbesserung ist zu erwarten, wenn es gelingt, die Haftung zwischen Material und Harz entscheidend zu verbessern, da die zu schneidenden Körner sehr leicht ausbrechen.

4.3.5 Ionen- und elektronenstrahlinduzierte Probenschäden

Treffen energiereiche Teilchen auf eine Probe, kommt es je nach Material und Teilchenenergie zu verschiedenartigsten Interaktionen. Bei der häufig verwendeten Methode des Ionenabdünnens wird mit Argon-Ionen mit einer Energie zwischen 4 und 10 keV gearbeitet. Dabei kommt es neben dem erwünschten Materialabtrag zu verschiedenen unerwünschten Effekten wie

- ▷ Probenerwärmung,
- ▷ präferentielles Abtragen,
- ▷ strahlinduzierte Diffusion,
- ▷ Ioneneinbau,
- ▷ Amorphisierung von Oberflächenschichten sowie
- ▷ Umordnungsvorgänge.

Nach BARBER [1993] können in Si Probenerwärmungen während des Dünnens in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel um bis zu 170 K, bei CdTe bis zu 400 K erreicht werden. Eine Veränderung von Schichtstrukturen infolge von Umordnungsvorgängen lässt sich bis in Tiefen von 10 nm nachweisen. Der Beschuss von BaTiO_3 mit Argon-Ionen kann in Abhängigkeit von der verwendeten Ionenenergie zu einem präferentiellen Verlust von Ba führen [LEINEN ET AL., 1996]. Die Autoren geben als Summenformel für die Bariumtitanatproben nach dem Beschuss mit 3,5 keV Ar^+ -Ionen $\text{BaTiO}_{2,15}$ und für 10 keV Ar^+ -Ionen $\text{Ba}_{0,80}\text{TiO}_{2,15}$ an. Auf Grund des Sauerstoff-Verlustes ändert sich der Oxidationszustand des Ti-Ions, was bei der Auswertung von Spektrenfeinstrukturen von Bedeutung sein kann.

Um diese Effekte möglichst gering zu halten wurde während der Probenpräparation ein geringer Einstrahlwinkel von 12-13° gewählt. Weiterhin wurden die Proben mittels flüssigen Stickstoffs gekühlt.

Eine weitere Fehlerquelle bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Materialien ist die Schädigung des zu untersuchenden Probenbereiches durch zu hohe Elektronendosen während der Messung. Hierbei sind verschiedene Schädigungsmechanismen zu beobachten [TENCÉ ET AL., 1989; MUROOKA UND YUAN, 1993]:

- ▷ Thermische Effekte (Aufschmelzen und Abdampfen von Material),

- ▷ Zerstörung der Kristallstruktur [AKEN ET AL., 1998],
- ▷ Änderung der chemischen Zusammensetzung [REZ ET AL., 1995] sowie
- ▷ Diffusionseffekte.

Um die Auswirkungen dieser Effekte möglichst gering zu halten, ist es erforderlich die Elektronendosis niedrig zu halten durch kurze Messzeiten und/oder geringe Strahlströme. Bei Halb- oder Nichtleitern führt das Aufbringen leitfähiger Schichten (z.B. C oder Au) oder die Verwendung spezieller Probenhalter zu Verbesserungen.

4.4 Gerätetechnische Ausstattung

Für die Messungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden im Wesentlichen vier verschiedene Rasterelektronenmikroskope verwendet. Die Übersichtsaufnahmen zur Gefügeausbildung bei Sintertemperaturen unterhalb 1200 °C wurden mit dem unter fast atmosphärischen Bedingungen arbeitendem ESEM durchgeführt (siehe Kap. 4.4.1). Die bei 1350 °C gesinterten Proben wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) Jeol JSM 6400 untersucht. Zur Aufnahme der Phasenausbildung und -verteilung wurde die Elektronenstrahlmikrosonde Camebax verwendet (Kap. 4.4.2). Die hochaufgelösten Durchstrahlungsbilder sowie die EEL-Spektren wurden mit dem dedizierten analytischen Rastertransmissionselektronenmikroskop HB 501 UX aufgenommen (Kap. 4.4.3). In den folgenden drei Kapiteln wird kurz auf die wesentlichsten technischen Eigenschaften und die verwendeten Betriebsparameter eingegangen.

4.4.1 Das Rasterelektronenmikroskop Philips XL 30 ESEM FEG

Zur Auswertung der Gefügeausbildung wurde das Environmental scanning electron microscope (ESEM) Philips XL 30 FEG eingesetzt, da dieses Mikroskop durch seine spezielle Bauform besondere Vorteile bei der Untersuchung nichtleitender Materialien bietet. In Tabelle 4.2 sind die wichtigsten technischen Parameter aufgeführt. Die neue und für die Untersuchungen wesentliche Eigenschaft ist die Möglichkeit, die Proben unter einer Wasserdampf- oder Stickstoffatmosphäre zu untersuchen. Dies führt im Zusammenhang mit der Signalgenerierung zu einer Ableitung der sonst bei nichtleitenden Materialien auftretenden Oberflächenaufladung. Die Nutzung dieses Mikroskopes bietet daher insbesondere bei der Untersuchung von Grünlingen, die noch kein Kornwachstum zeigen, im Vergleich zu herkömmlichen Rasterelektronenmikroskopen wesentliche Vorteile. Bisher konnten derartige Materialien erst nach dem Aufbringen einer leitfähigen Schicht (meist C oder Au) untersucht werden, was jedoch durch die sehr

Tabelle 4.2: Parameter des Philips ESEM FEG XL 30

Parameter	Wert
Beschleunigungsspannung	200 V - 30 kV
Auflösung	≥ 2 nm
Vakuum Katodenraum	$\leq 10^{-11}$ Pa
Probenraum [†]	1333 Pa (10 Torr) ... 10^{-9} Pa

[†]Im sogenannten WET oder AUX Mode können Dampfdrücke zwischen 1 und 10 Torr einer Wasser- oder Stickstoff-Atmosphäre eingestellt werden.

lockere Struktur der ungesinterten Grünlinge sehr hohe Schichtdicken erforderte. Für die Untersuchung der BaTiO₃-Grünlinge wurden folgende Parameter verwendet: Anregungsspannung 12–25 kV (bessere Sekundärelektronenausbeute bei 12 kV, bessere Auflösung bei 25 kV), Stickstoff-Atmosphäre mit 130-150 Pa, Arbeitsabstand 7,5 mm. Die Verwendung von Wasser als Arbeitsgas ist möglich, erfordert dann jedoch höhere Drücke (500-600 Pa), was die erreichbare Auflösung etwas vermindert.

**Abbildung 4.1:** Das Rasterelektronenmikroskop Philips XL 30 ESEM FEG

4.4.2 Elektronenstrahlmikrosonde Camebax Cameca

Für die Phasenanalytik der durchgesinterten Proben wurde die Elektronenstrahlmikrosonde Camebax Cameca verwendet (siehe Abbildung 4.2). Diese Sonde erlaubt es, mit Anregungsspannungen bis zu 30 keV bei einem Strahlstrom von 50–100 nA massive Probenoberflächen zu untersuchen. Die Mikrosonde ist mit vier wellenlängendispersiven Röntgenspektrometern ausgestattet, die eine hochauflösende Röntgenspektroskopie ermöglichen. Die vorhandene Software gestattet Aufnahme und quantitative Auswertung von Spektren. Es besteht die Möglichkeit, sowohl eindimensionale Linescans als auch zweidimensionale Elementverteilungsbilder aufzunehmen.

Die Sonde wurde bei einer Anregungsspannung von 20 kV betrieben. Der erreichte Strahlstrom lag bei 60–70 nA. Für die quantitativen Analysen wurde der Strahlstrom sowohl vor als auch nach jeder Messreihe überprüft, um langfristige Änderungen zu entdecken. Wie von ENGLER [1997] nachgewiesen werden konnte, liegt der Fehler bei der quantitativen Auswertung mit diesem System für BaTiO_3 unter 3%, für $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ unter 20%. Eine Verbesserung der Auswertung durch die Nutzung externer Programme [DAVIDSON, 1993] konnte nicht erzielt werden. Die aufgetretenen Fehler lassen sich auf die lokalen Gegebenheiten der Probe zurückführen.

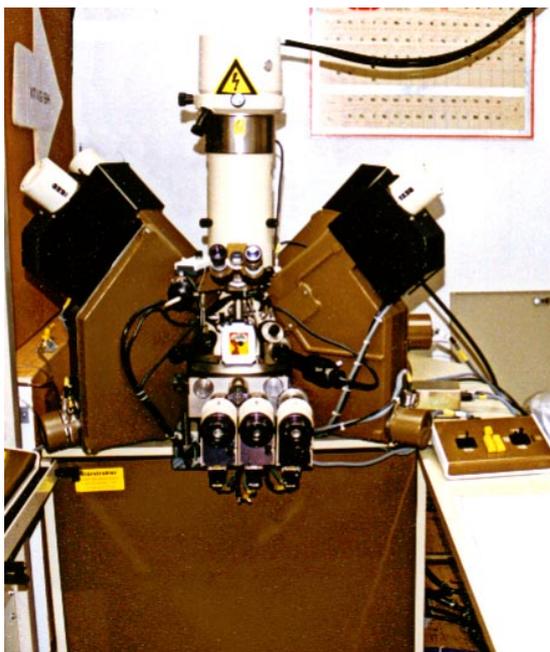


Abbildung 4.2: Die Elektronenstrahlmikrosonde Cameca am Fachbereich Physik.

4.4.3 Das analytische Elektronenmikroskop VG HB 501UX

Für die lateral höher aufgelösten Abbildungen und die Aufnahme der EEL-Spektren wurde das dedizierte analytische RTEM Vacuum Generators HB 501 UX (Abb. 4.3) eingesetzt. Die wichtigsten Betriebsparameter dieses Elektronenmikroskopes sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Im Abbildung 4.4 ist die Prin-



Abbildung 4.3: Das analytische RTEM VG HB 501UX.

Tabelle 4.3: Parameter des HB 501 UX

Parameter	Wert
Beschleunigungsspannung	20 - 100 kV
Strahlstrom	~ 1 nA (Analytikmode)
Auflösung	0.22 nm (Punktauflösung)
Vakuum Katodenraum	$\leq 10^{-11}$ Pa
Probenraum	$\leq 10^{-9}$ Pa
Energieverlustspektrometer	≥ 0.75 eV

zipskizze des inneren Aufbaues dieses Mikroskopes dargestellt. Neben den abbildenden Eigenschaften des Systems (Hellfeld-, Dunkelfeld- und Sekundärelektronenabbildung) zeichnet es sich insbesondere durch die analytischen Möglichkeiten aus. Das Gerät ist mit einem energiedispersiven Röntgensystem der Firma KeveX Quantum ausgestattet. Als Detektor kommt ein Si(Li)-Kristall mit einer aktiven Fläche von 10 mm^2 zum Einsatz. Durch die Verwendung eines ultradünnen

Fensters wird die Aufnahme von Röntgenemissionen leichter Elemente bis hin zum Bor ermöglicht. Das energetische Auflösungsvermögen des Spektrometers beträgt 140 eV für Mn-K $_{\alpha}$ -Strahlung. Die Auswertesoftware **Quantex 5.3** ermöglicht sowohl eine standardlose Quantifizierung von Spektren wie eine Verwendung von Standards. Eine Anwendung der vorhandenen Software führte allerdings zu Quantifizierungsfehlern >50%, bedingt durch die nur ungenügenden Möglichkeiten zu Spektrenentfaltung der sich überlagernden Ba- und Ti-Anregungen. Eine direkte Phasenidentifikation durch EDX war somit nicht möglich.

Zur Akquisition von EEL-Spektren ist ein serielles Energiespektrometer ELS 501 der Firma **Vacuum Generators Inc., England** vorhanden. Dieses magnetische 80° Sektorspektrometer besitzt ein maximales energetisches Auflösungsvermögen von 0,75 eV. Im praktischen Einsatz wurde aus Intensitätsgründen meist mit Energieauflösungen von 1-5 eV gearbeitet. Die Detektion erfolgt nach Wandlung der Elektronen in einem YAP-Szintillator in Lichtquanten durch einen angeschlossenen Photoelektronenvervielfacher. Diese Kombination erlaubt es, in Verbindung mit einer Umschaltmöglichkeit zwischen Impulsdetektion und Analogdetektion², den gesamten Dynamikumfang eines Energieverlustspektrums inklusive des Nullverlustpeaks aufzunehmen. Die Bildaufnahmemöglichkeiten dieses Mikroskopes wurden im Rahmen eines Landesprojektes [RÖDER UND NEUMANN-ZDRALEK, 1994a] um die Möglichkeit der Aufnahme energiegefilterter Abbildungen erweitert (Abbildung 4.5).

Die Kontamination empfindlicher Proben während des Transportes von der Ionenabdünnanlage durch die Luft in die Probenkammer des Mikroskopes stellt teilweise ein Problem dar. Um dies zu verhindern, wurde das Gerät mit einer Probenpräparationskammer ausgestattet [RÖDER UND NEUMANN-ZDRALEK, 1994b]. In dieser Kammer können empfindliche Proben nach einer Reinigung durch Ionenbeschuss unter UHV-Bedingungen in das Mikroskop eingeschleust werden. Das Gerät stellt daher eine sehr leistungsfähige Basis für materialwissenschaftliche Messungen dar.

²Durch diese Umschaltung werden innerhalb der Ansteuerelektronik des Photomultiplieres unterschiedliche Verstärker genutzt. Im Impulsbetrieb werden die Ausgangssignale lediglich auf Digitalpegel verstärkt, während im Analogbetrieb eine der Impulszahl proportionale Spannung erzeugt wird.

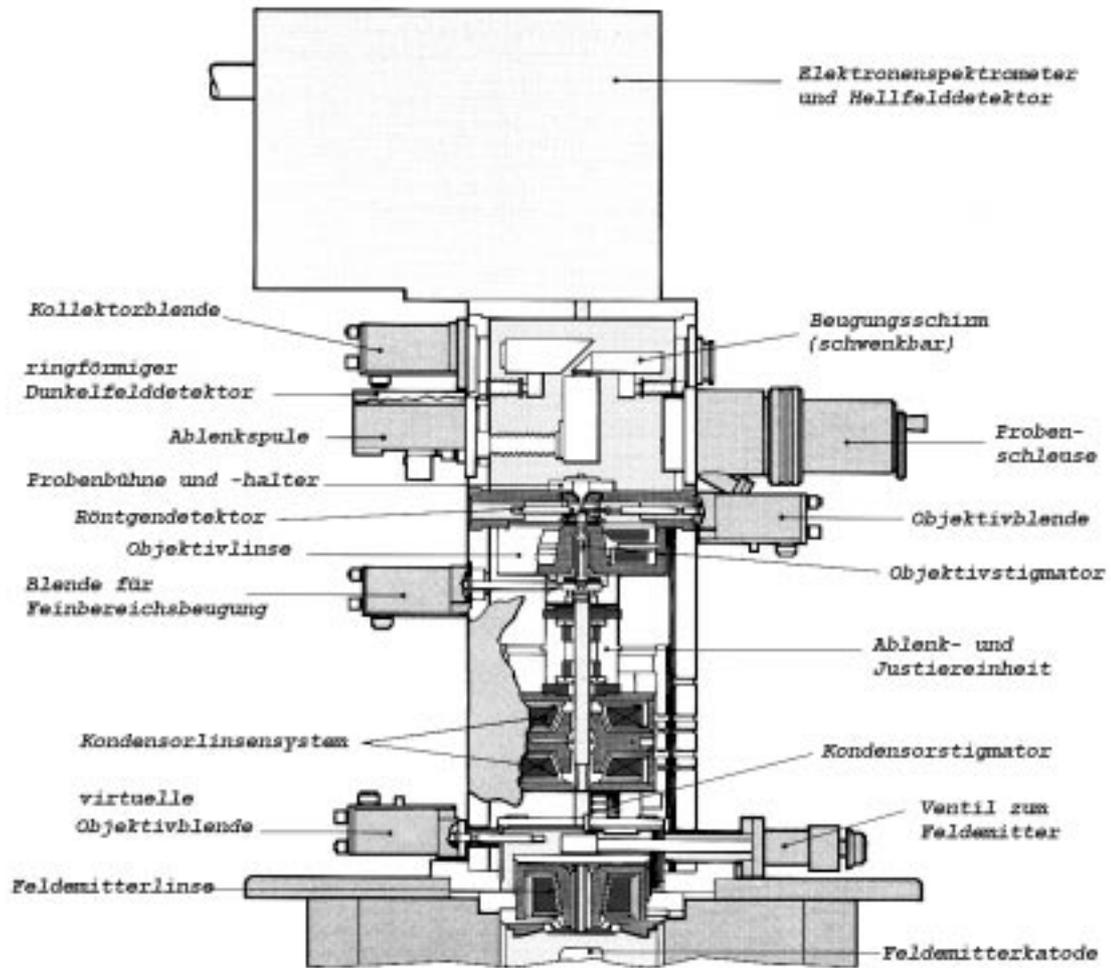


Abbildung 4.4: Schnittskizze durch das analytische Rastertransmissionselektronenmikroskop HB 501 UX

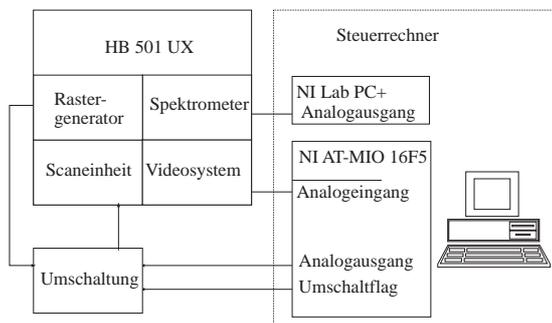


Abbildung 4.5: Prinzipskizze des Bildaufnahmesystems am HB 501UX. Der PC übernimmt die Strahlsteuerung, so dass sowohl Hell- und Dunkelfeldabbildungen, energiegefilterte Abbildungen sowie Energieverlustspektren aufgenommen werden können [RÖDER UND NEUMANN-ZDRALEK, 1994a]

5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

5.1 Standardspektren für die Phasenanalytik

Für eine Phasenidentifikation mit EELS auf der Basis von Fingerprint-Spektren sind Standardspektren als Referenz notwendig. Dazu wurden von den jeweiligen Phasen als Einkristall oder als chemisch reine Substanz Energieverlustspektren in allen interessierenden Energiebereichen aufgenommen. Falls zu Spektren Literaturwerte verfügbar waren, wurden diese in die Diagramme als Vergleich mit aufgenommen.

5.1.1 Bariumtitanat BaTiO_3

Bariumtitanat bildet den Hauptbestandteil der untersuchten Keramiken. Dieser Perovskit gehört der Raumgruppe P4MM an und hat bei Raumtemperatur die Gitterparameter $a = 0.39945 \text{ nm}$, $b = 0.39945 \text{ nm}$ und $c = 0.40335 \text{ nm}$. Unterhalb von $T=183 \text{ K}$ liegt BaTiO_3 in einer rhomboedrischen Phase vor, zwischen $183 \text{ K} \leq T \leq 287 \text{ K}$ ist es orthorhombisch. Die technisch besonders interessante tetragonale Kristallstruktur wird im Temperaturbereich von $287 \text{ K} \leq T \leq 393 \text{ K}$ ausgebildet. Bariumtitanat zeigt wie viele andere Perovskite in dieser tetragonalen Modifikation ferroelektrische Eigenschaften. Dafür ist eine spontane Polarisation verantwortlich, die durch eine Verschiebung des Ti^{4+} -Ions im Kristallgitter um den Betrag $\delta z_{\text{Ti}} = 0,0135$ gegen die beiden Sauerstoff-Ionen auf den Gitterplätzen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \delta z_{\text{O}1})$ und $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} + \delta z_{\text{O}2})$ bzw. $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \delta z_{\text{O}2})$ verursacht wird. Die Sauerstoff-Ionen verschieben sich um die Beträge $\delta z_{\text{O}1} = -0,0250 \text{ nm}$ bzw. $\delta z_{\text{O}2} = -0,0150 \text{ nm}$. In Abbildung 5.1 ist die Gitterstruktur schematisch dargestellt. Im niederenergetischen Verlustbereich ist das EEL-Spektrum durch drei markante Peaks bei 12, 25,1 und 45 eV gekennzeichnet (Abb. 5.2a). Die intensitätsstärkste Ionisationskante des Ba liegt bei 100 eV und wird durch die Anregung von $\text{Ba-N}_{4,5}$ -Niveaus verursacht. GUERLIN [1996] ordnet dieser Kante den Übergang von Ba-4d-Elektronen in Ba-f Endzustände zu. In Abb. 5.2c ist das Energieverlustspektrum der Ti-L_{2,3} (entsprechend Ti 2p_{3/2} und Ti 2p_{1/2} Übergängen) und der O-K-Anregung (1s Übergang in unbesetzte O-p-Zustände) im Vergleich zu Literaturdaten aus [GUERLIN, 1996] dargestellt. Die Aufspaltung der Ti-L Anregung (white lines) beträgt etwa 5 eV, ist jedoch bei der aus Intensitätsgründen gewähl-

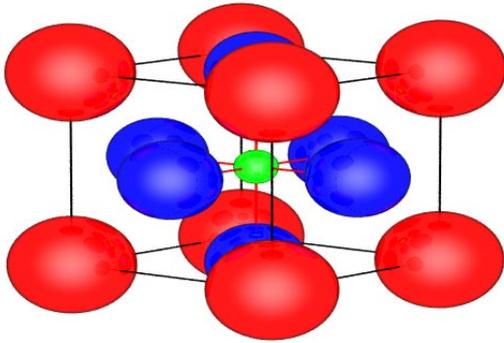
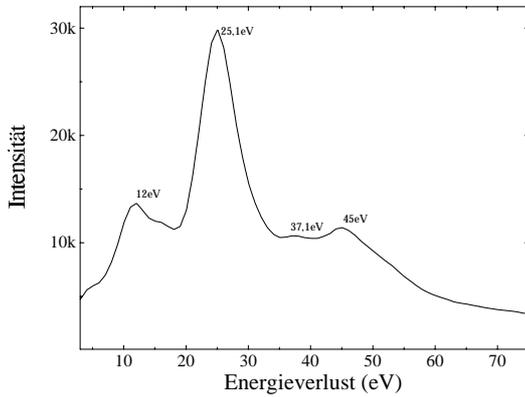
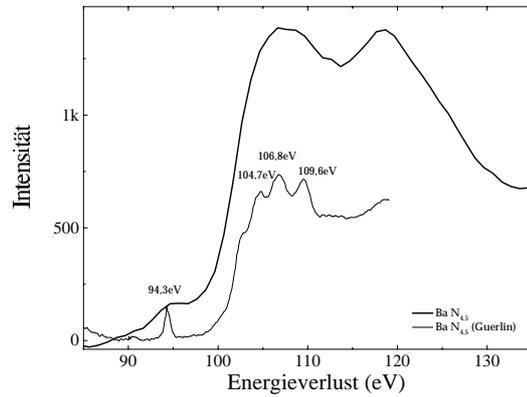


Abbildung 5.1: Elementarzelle von BaTiO_3 , schematisch; blau: O; rot: Ba; grün: Ti

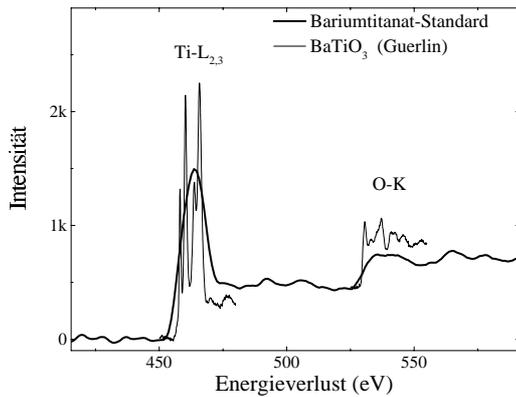
ten Spektrometereinstellung nicht zu trennen. Der Summenpeak erscheint mit



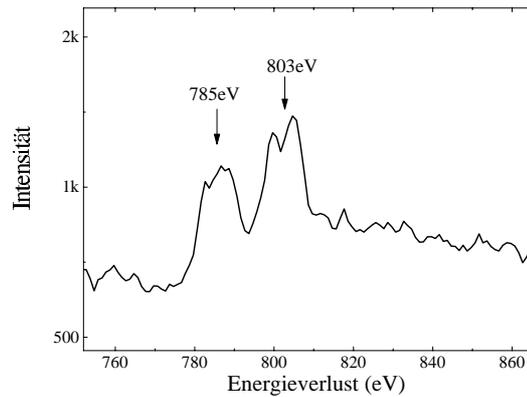
5.2a: Low-Loss



5.2b: Ba- $\text{N}_{4,5}$ -Anregung



5.2c: Ti- $\text{L}_{2,3}$ und O-K-Anregung



5.2d: Ba- $\text{M}_{4,5}$ -Anregung

Abbildung 5.2: Standardspektren von BaTiO_3

einem Maximum bei 463 eV. Die Form der O-K Anregung wird durch 5 Einzelbeiträge (bei 530,6, 533,0, 542,0 und 545,7 eV) bestimmt, deren Überlagerung eine breite, flache Kantenform ergibt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Rumpfniveaus der Ba-M_{4,5}-Niveaus (entsprechend Ba 3d_{5/2} und Ba 3d_{3/2}-Anregung) ist in Abb. 5.2d deutlich zu erkennen.

5.1.2 Ba₂TiSi₂O₈-Standard

Fresnoit, benannt nach dem Fundort des natürlich vorkommenden Bariumsilikatminerals in Fresno County [Kalifornien], gehört der tetragonalen Raumgruppe P4bm (No. 100) mit den Gitterparametern $a = b = 0,8527$ nm und $c = 0,52104$ nm an. Das Gitter besteht aus [Si₂O₇]⁶⁻ Doppel-Tetraedern sowie quadratischen Ti(IV)-O-Pyramiden mit Ti im Zentrum. Diese Pyramiden werden durch eine Ti=O Doppelbindung mit 0,170 nm Länge und vier 0,19-0,20 nm lange Ti-O Bindungen gebildet. Diese Gruppen sind in flachen Schichten parallel zu (001) angeordnet. Diese Schichten werden von Ba²⁺-Ionen in zehnzähliger Koordination verbunden. Ein Schema dieser Kristallstruktur ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Energieverlustspektren des Fresnoit sind in Abbildung 5.4 aufgezeigt. Bei der

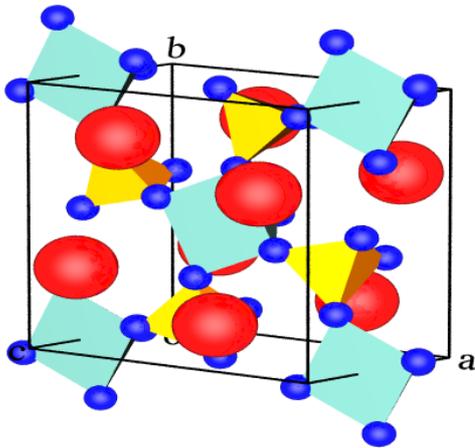


Abbildung 5.3: Elementarzelle von Ba₂TiSi₂O₈, schematisch; gelb: [Si₂O₇]-Tetraeder; grün: Ti-O-Pyramiden; blau: O; rot: Ba;

Interpretation kommen zu den schon bei Bariumtitanat beobachteten Anregungen die des Siliciums hinzu. Ein erster deutlicher Unterschied zum BaTiO₃ besteht bereits in der Form des niederenergetischen Spektrenbereiches (vgl. Abb. 5.4a). Der niederenergetische Verlustbereich ist durch einen breiten Peak bei 23,5 eV gekennzeichnet. Dem Hauptpeak vorgelagert ist ein lokales Maximum bei 19,5 eV. Der Energiebereich um 100 eV Verlustenergie ist durch die Überlagerung der Ba-N_{4,5}- mit der Si-L_{2,3}-Anregung gekennzeichnet. Das erste Maximum bei 106,9 eV liegt bei der gleichen Anregungsenergie wie die Ba-N_{4,5}-Anregung im BaTiO₃. Auch der Vorpeak bei 93,6 eV ähnelt in seiner energetischen Lage dem Bariumti-

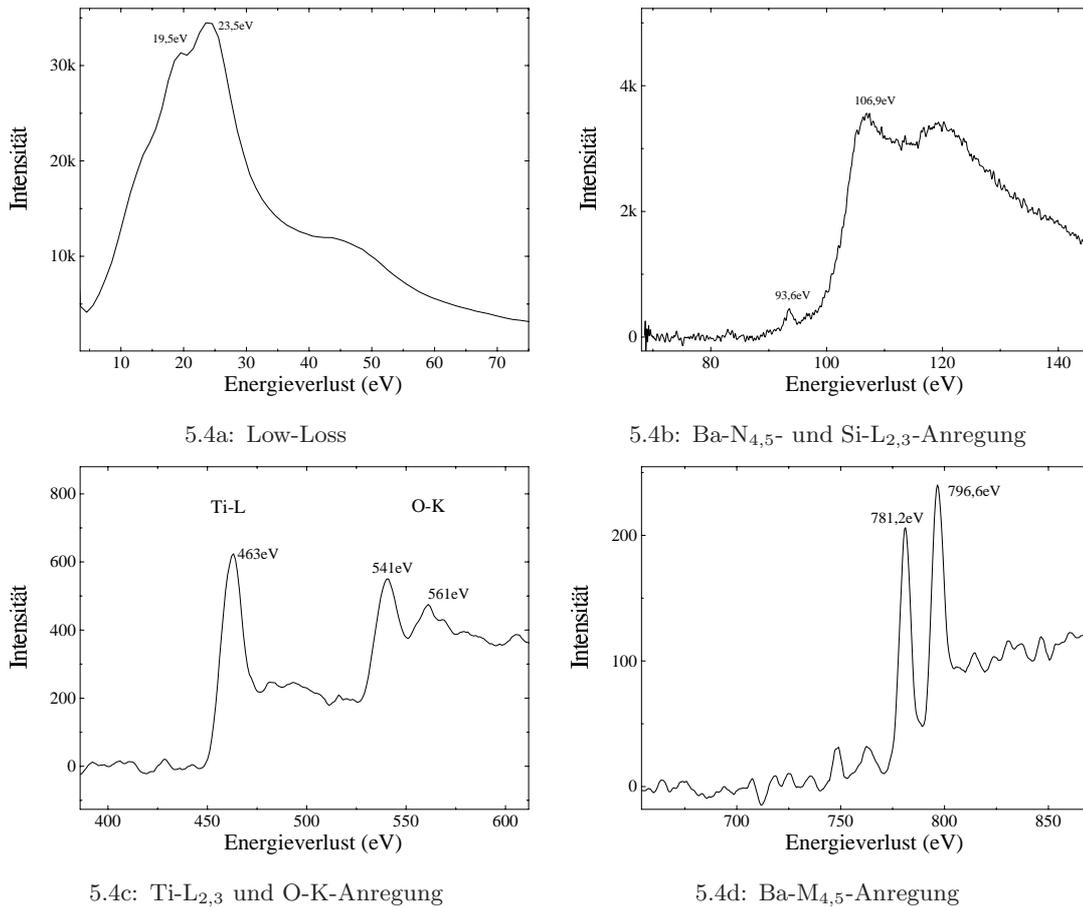
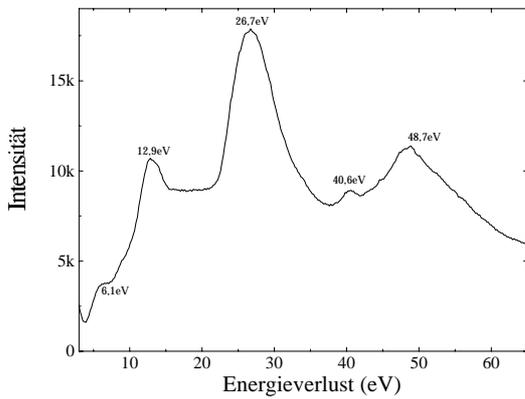


Abbildung 5.4: Standardspektren von Ba₂TiSi₂O₈

tanatspektrum. Als Unterscheidungsmerkmal bei einer Phasenanalyse kann daher nur der zweite Peak bei 118 eV verwendet werden, der um etwa 2-3 eV zu niederenergetischen Verlusten hin verschoben und nicht so intensitätsstark wie der Hauptpeak erscheint. Bessere Unterscheidungsmöglichkeiten bieten die Ti-L und die O-K Anregung. Die relativen Intensitätsverhältnisse beider Anregungen zeigen, bedingt durch die Unterschiede in der Stöchiometrie beider Phasen, deutliche Unterschiede. Während im Ba₂TiSi₂O₈ die Peakintensitäten etwa gleich sind, erfolgt die O-K Anregung im BaTiO₃ mit deutlich geringerer Intensität. Für eine semi-quantitative Auswertung wurde aus den Netto-Peakintensitäten beider Spektren ein O_{BaTiO₃}:O_{Ba₂TiSi₂O₈}-Verhältnis von 1:2,5 abgeleitet, was dem exakten Wert (1:2,6) nahe kommt. Als weiteres Unterscheidungskriterium kann die Feinstruktur der Kante verwendet werden. Während die O-K Anregung im Bariumtitanat einen breiten Peak bildet, erscheint die Anregung im Fresnoit um 3 eV höherenergetisch verschoben mit einem scharfen Peak.

5.1.3 Hexabarium 17-Titanat $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

Hexabarium 17-Titanat ($\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$) bildet bei Raumtemperatur ein monoklines Gitter der Raumgruppe $C2/c$ (No. 15) mit den Gitterparametern $a = 0,9887 \text{ nm}$, $b = 1,709 \text{ nm}$, $c = 1,891 \text{ nm}$ und $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 98,72^\circ$ aus. Die Größe und Komplexität dieser Elementarzelle drückt sich in dem Strukturreichtum des niederenergetischen Verlustspektrums (Abb. 5.5a) aus. In diesem Energiebereich treten bei 12,9, 26,7, 40,6 und 48,7 eV Maxima auf. Die Ba- $\text{N}_{4,5}$ -Anregung (Abb. 5.5b) hat bei 90 eV ihren Fußpunkt, der von einem breiten Peak mit zwei Maxima bei 95,6 eV und 107,8 eV gefolgt wird. Damit ist diese Anregung um etwa 10 eV im Vergleich zur gleichen Anregung im BaTiO_3 nach niederenergetischen Verlusten hin verschoben. Die Ti-L Anregung (Abb. 5.5c) zeigt die gleiche Ausprägung hinsichtlich der energetischen Lage wie im BaTiO_3 . Bei der O-K Anregung kann der Kantenfußpunkt ebenso wie im BaTiO_3 -Spektrum bei 530 eV beobachtet werden.



5.5a: Low-Loss

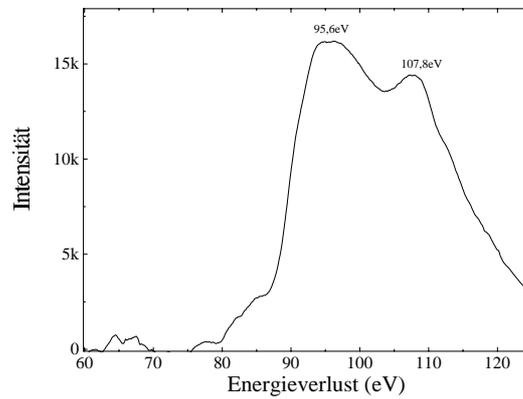
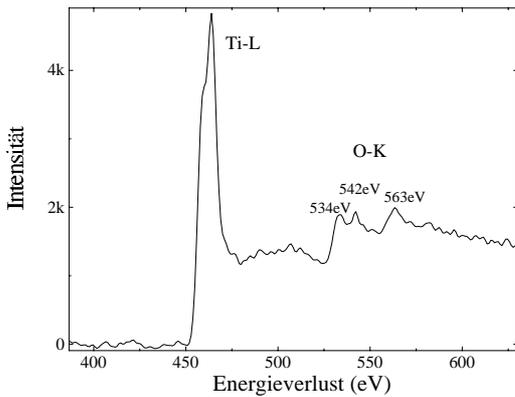
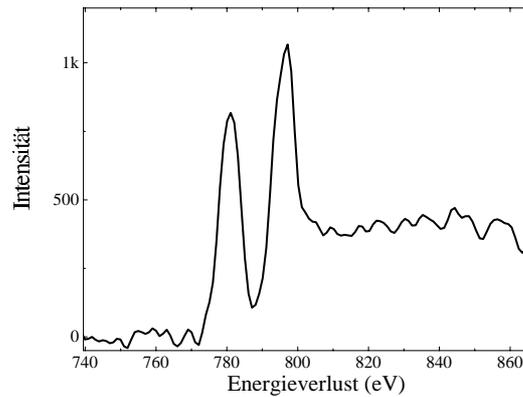
5.5b: Ba- $\text{N}_{4,5}$ -Anregung5.5c: Ti- $\text{L}_{2,3}$ und O-K-Anregung5.5d: Ba- $\text{M}_{4,5}$ -Anregung

Abbildung 5.5: Standardspektren von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

Ähnlich dem BaTiO₃-Spektrum hat der erste Peak sein Maximum bei 534 eV. Der zweite Peak bei 542 eV erscheint scharf ausgeprägt und zu niedrigeren Energien hin verschoben.

5.1.4 Bariumtetratitanat BaTi₄O₉-Standardspektren

Bariumtetratitanat bildet ein orthorhombisches Gitter mit den Parametern $a = 1,4527$ nm, $b = 0,3749$ nm, $c = 0,6293$ nm aus. Das niederenergetische Ver-

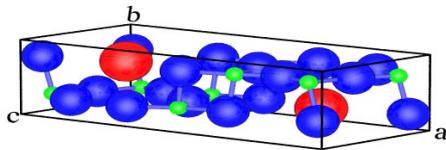
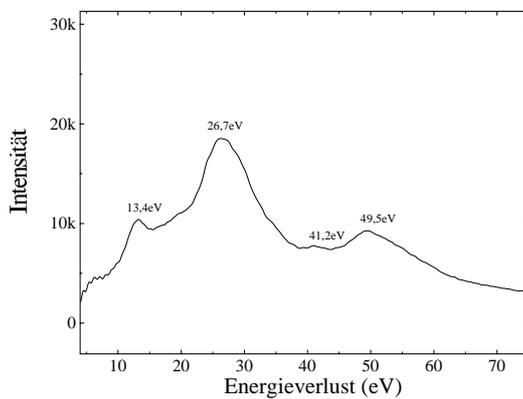
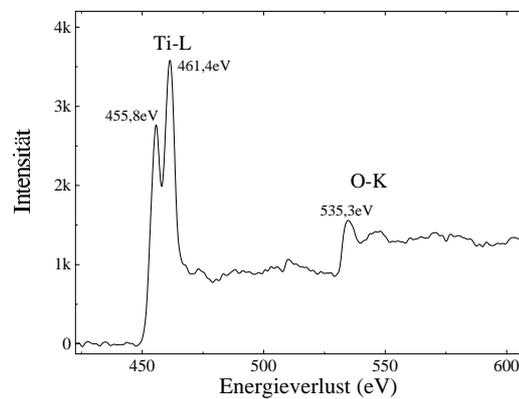


Abbildung 5.6: Elementarzelle von Bariumtetratitanat BaTi₄O₉, schematisch



5.7a: Low loss



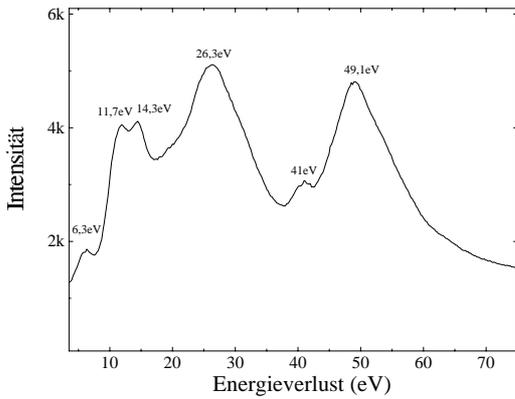
5.7b: Ti-L_{2,3} und O-K-Anregung

Abbildung 5.7: Energieverlustspektren von BaTi₄O₉

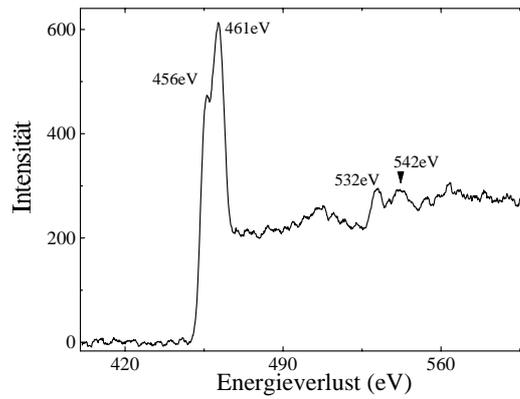
lustspektrum (Abb. 5.7a) zeigt eine ähnliche Struktur wie das von Ba₆Ti₁₇O₄₀. Im Bereich der Ti-L_{2,3}-Anregung können zwei Peaks mit einer Aufspaltung von 5,4 eV gemessen werden. Die O-K Feinstruktur zeigt einen ersten scharfen Peak bei 535 eV, gefolgt von einem zweiten mit etwas größerer Halbwertsbreite, dessen Zentrum bei 547 eV liegt.

5.1.5 BaTi₉O₁₉-Standardspektren

Das niederenergetische Verlustspektrum (Abb. 5.8a) zeigt eine ähnliche Struktur wie das Ba₆Ti₁₇O₄₀, mit der Ausnahme des Peaks bei 12 eV. Im Gegensatz zu den sonstigen Titanatspektren ist dieser Peak in zwei Maxima bei 11,7 eV und



5.8a: Low loss



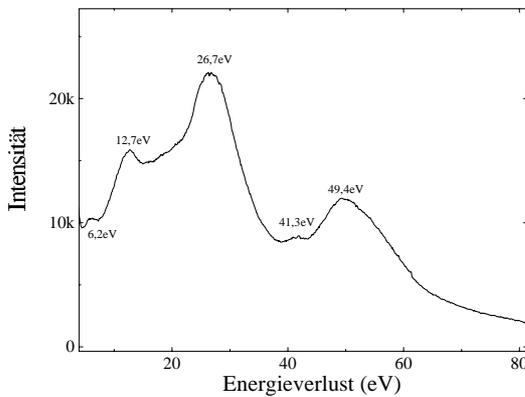
5.8b: Ti-L_{2,3} und O-K-Anregung

Abbildung 5.8: Energieverlustspektren von BaTi₉O₁₉

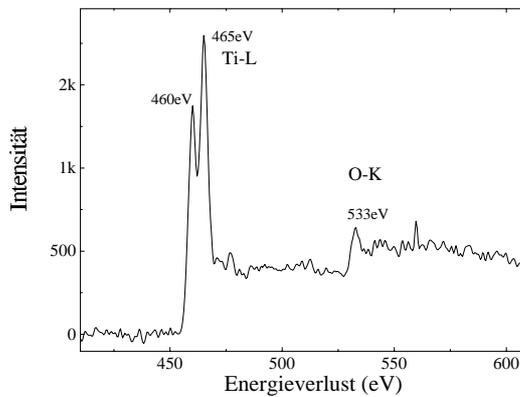
14,4 eV aufgespalten. Da eine derartige Aufspaltung bei keinem anderen der untersuchten Titanate auftritt, kann sie als sicheres Indiz für das Vorhandensein dieser Phase gewertet werden. An der Ti-L Anregung (Abb. 5.8b) kann die Spin-Bahn-Aufspaltung von etwa 5 eV getrennt werden. Die O-K ELNES ist durch zwei Peaks bei 532 eV und 542 eV gekennzeichnet.

5.1.6 Ba₂Ti₉O₂₀-Standardspektren

Das niederenergetische Verlustspektrum (Abb. 5.9a) ähnelt in seiner Form und



5.9a: Low loss



5.9b: Ti-L_{2,3} und O-K-Anregung

Abbildung 5.9: Energieverlustspektren von Ba₂Ti₉O₂₀

der energetischen Lage der Peaks dem des Ba₆Ti₁₇O₄₀ (vgl. Abb. 5.5a). Lediglich das Plateau bei etwa 20 eV verläuft nicht so sehr ausgeprägt wie beim Ba₆Ti₁₇O₄₀.

Eine deutlichere Unterscheidungsmöglichkeit der beiden Phasen ist durch die ELNES der O-K-Anregung gegeben (Abb. 5.9b). Bei 533 eV Verlustenergie liegt das Maximum des einzigen scharf ausgeprägten Peaks.

5.1.7 SiC und SiO₂-Standardspektren

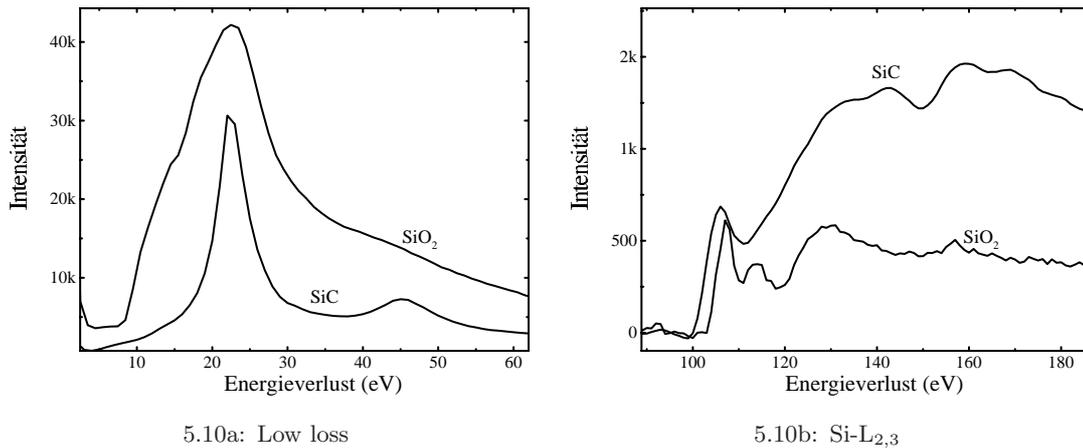


Abbildung 5.10: Energieverlustspektren von SiC und SiO₂

Im niederenergetischen Bereich ist beiden Verbindungen ein Volumenplasmon gemeinsam (Abb. 5.10a), wobei die Halbwertsbreite der Anregung im SiO₂ deutlich breiter und das Peakmaximum um ca. 2 eV höherenergetischer auf 23 eV verschoben ist. Die Schulter bei etwa 12 eV im SiO₂-Spektrum wird durch eine Faltung der Volumenplasmonenanregung mit Interband-Übergängen verursacht. Die ELNES von Si und binären Si-Verbindungen wurde von verschiedenen Autoren umfassend untersucht [BATSON, 1991; COLLIEX ET AL., 1993; BATSON, 1993; SCHNEIDER, 1995]. Es zeigt sich, dass der Fußpunkt der Anregung von etwa 100 eV für reines Si im Fall von SiO₂ um etwa 6 eV nach höheren Energien hin verschoben ist. Diese chemische Verschiebung wird durch eine entsprechende energetische Verschiebung des Leitungsbandes verursacht. Die Feinstrukturen der L-2,3-Anregung zeigen dementsprechend markante Unterschiede, wie aus Abb. 5.10b ersichtlich. Die Kante des SiO₂ beginnt etwa bei 105 eV und zeigt zwei Peaks bei 108 und 115 eV. Im SiC erscheint der Beginn der Kante etwa 5 eV niedriger bei 100 eV. Wie von SCHNEIDER [1995] durch die Untersuchung verschiedener Oxidcarbide des Siliciums gezeigt, korrespondiert diese energetische Verschiebung mit dem Sauerstoffanteil in der Verbindung. Die Auswertung dieser chemischen Verschiebung ermöglicht es daher prinzipiell, auf den Grad der Oxidation von SiC zu schließen.

5.2 SiC als Sekundärphase

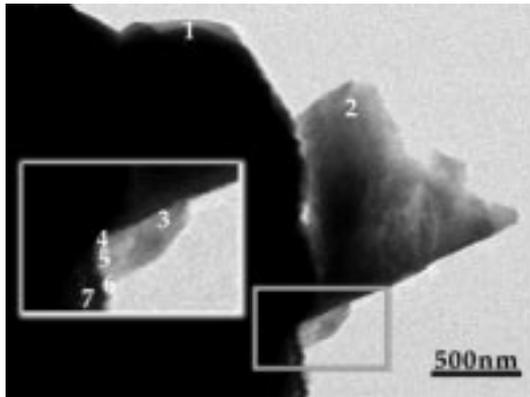
Mit der Zugabe von SiC kommt als weitere Forderung, neben der Funktion als Flüssigphasenbildner, die Wirkung als interner Suszeptor für Mikrowellen hinzu. Bei der Untersuchung der einzelnen Probenchargen wurde daher besonderer Wert auf mögliche Unterschiede gelegt, die auf einen veränderten Mechanismus der Phasenausbildung schließen lassen. Die Proben wurden mit einem Anteil von 4-mol-% SiC hergestellt. Die Sintertemperaturen wurden zwischen 600°C und 1350°C variiert. Die Heizrate betrug 10K/min, die Haltezeit 10 min. Als Namenskonvention für die Zuordnung der Spektren zu den entsprechenden Messpunkten wurde ein Schema der Art [Sekundärphase]-[Wärmebehandlung]-[Messpunkt] gewählt. Somit bezieht sich die Bezeichnung SiC_k600_1 auf den Messpunkt 1 in einer bei 600°C konventionell geglühten Probe mit SiC-Zusatz.

5.2.1 Konventionelle Sinterung

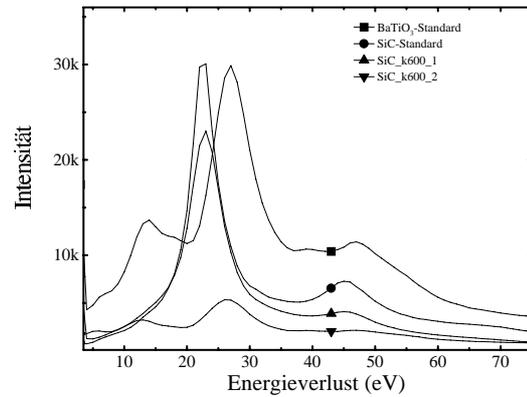
Die bei einer Temperatur von $T_{S,K}=600^\circ\text{C}$ ¹ wärmebehandelten² Proben zeigen keinerlei Veränderung im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien. Das zugesetzte SiC liegt unverändert vor, es hat noch keine nachweisbare Oxidation stattgefunden. In Abbildung 5.11a ist eine typische Probenregion dargestellt. Sehr deutlich fällt zunächst die grobe Kornstruktur auf, die, bedingt durch die präparativen Gegebenheiten, nur geringe Möglichkeiten zur Spektroskopie bot. Die Ausgangsstoffe wurden an den Messpunkten 1 und 2 (vgl. Spektren SiC_k600_1 und SiC_k600_2 in Abb. 5.11b– 5.11d) eindeutig identifiziert. Die lokale Geometrie der Messpunkte 3–7 in Abb. 5.11a ließ zwar eine beginnende Reaktion vermuten, es konnten jedoch auch dort nur die Ausgangsstoffe nachgewiesen werden. Eine Reaktion zu Fresnoit konnte nicht nachgewiesen werden. Bei einer Wärmebehandlung von 700°C zeigen sich erste Spuren einer Umsetzung. Die ursprüngliche Kornstruktur bleibt vollständig erhalten (Abb. 5.12a). Auf lokal stark begrenzter Ebene kann in den Spektren von SiC-Körnern die beginnende Oxidation nachgewiesen werden. Es treten die für Oxycarbide typischen Feinstrukturen sowohl in der Si-L Anregung als auch die O-K-Anregung im Energieverlustspektrum auf (Abb. 5.12d, Spektren SiC_k700_1 und SiC_k700_2). An den Kontaktstellen zum Bariumtitanat beginnt gleichfalls die Festphasenreaktion zum Fresnoit, wie durch das Spektrum SiC_k700_3 dokumentiert wird. Damit kann festgestellt werden, dass die Umsetzung von BaTiO₃ zu Ba₂TiSi₂O₈ an Stellen beginnt, wo das SiC wenigstens teilweise oxidiert vorliegt. Die bei $T_S=700^\circ\text{C}$ Sintertemperatur auftretende Umsetzung zu Fresnoit setzt sich bei einer Wärmebehandlung von $T_S=900^\circ\text{C}$ verstärkt

¹Der Zusatz K in der Angabe der Prozesstemperatur ($T_{S,K}$) bezieht sich auf die Art der Wärmezeugung: K ... konventionelle Heizung, M ... Mikrowellenheizung

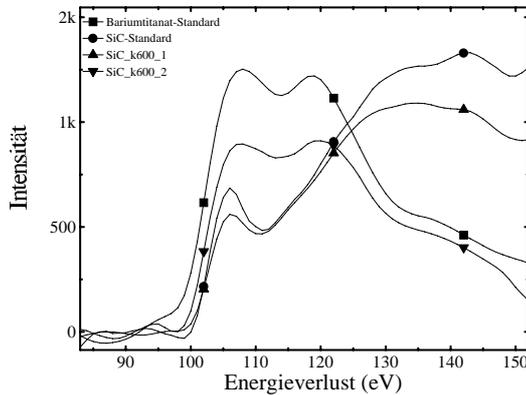
²Von einer Sinterung soll hier erst gesprochen werden, wenn ein signifikanter Abbau der Porosität des Materials stattgefunden hat, d.h. im Allgemeinen erst ab ca. 1100°C .



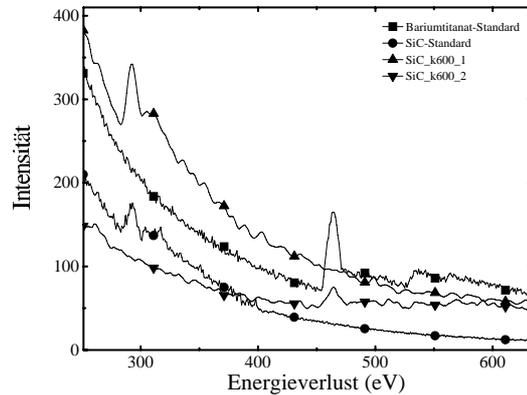
5.11a: RTEM-Hellfeldabbildung



5.11b: Low-Loss Spektren



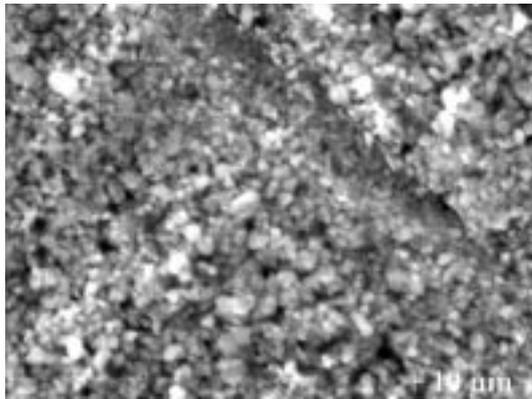
5.11c: Si-L_{2,3}- und Ba-N_{4,5}-Anregung



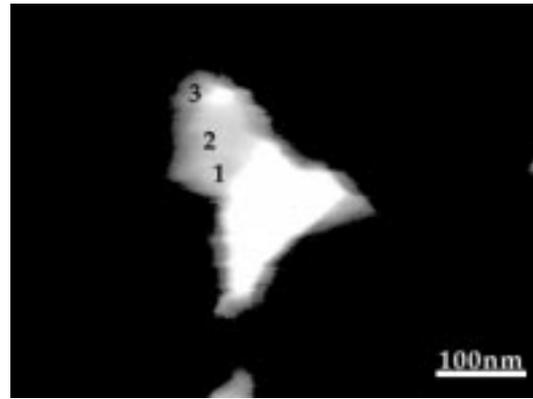
5.11d: Ti-L_{2,3}- und O-K-Anregung

Abbildung 5.11: RTEM-Hellfeldabbildung und Energieverlustspektren des Systems BaTiO₃ · 0,04 SiC, T_{S,K}=600 °C

fort. Die Keramik zeigte bereits deutliche Anzeichen einer Festphasenreaktion der beteiligten Komponenten, was sich auch in der höheren (Bruch-) Festigkeit widerspiegelte. Die Gefügeausbildung zeigt jedoch noch keine Veränderungen (Abb. 5.13). In Abb. 5.14a ist das Hellfeldsignal eines ionengedünnten Probenbereiches dargestellt, der im Mittelpunkt ein SiC-Korn enthält. Am Rand dieses Kornes bieten die Kontaktstellen zum BaTiO₃ Reaktionsmöglichkeiten. In Punkt 2 konnte Fresnoit (Spektrum SiC_k900_2) und in Messpunkt 4 (Spektrum SiC_k900_4) BaTiO₃ nachgewiesen werden (Abb. 5.14b). Wesentlich ist das Auftreten einer titanfreien Bariumsilikatphase (Abb. 5.15) in der Übergangszone von SiC zu BaTiO₃. Die entsprechenden Spektren SiC_k900_3 und SiC_k900_5 zeigen einen zu niedrigeren Verlustenergien hin verschobenen Fußpunkt der Si-L_{2,3} Anregung. Im Vergleich zu den in [SCHNEIDER, 1995] angegebenen Spektren verschiedener Oxycarbide zeigt das Spektrum SiC_k900_3 mehr oxidischen und das



5.12a: ESEM-Übersichtsaufnahme



5.12b: RTEM-Hellfeldabbildung

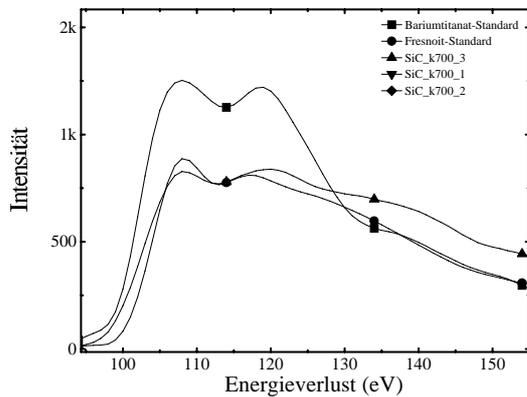
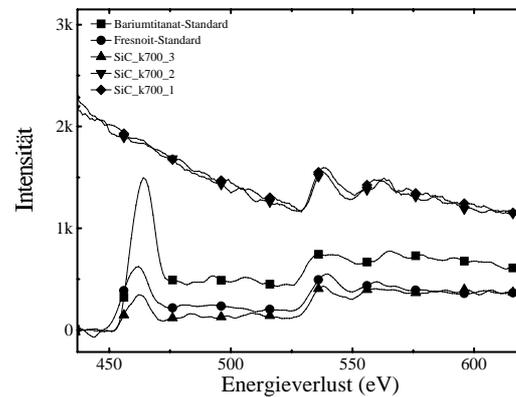
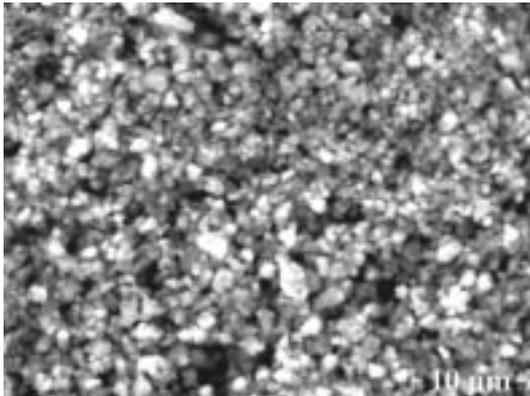
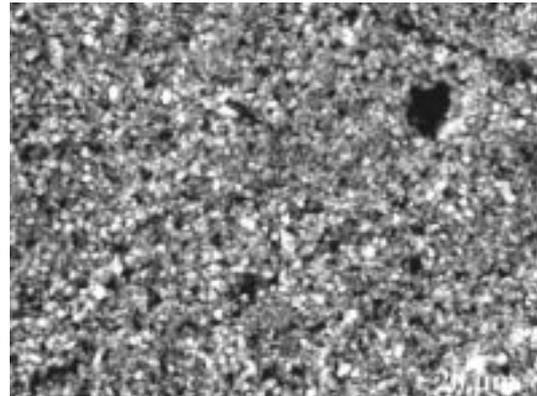
5.12c: Si-L_{2,3} und Ba-N_{4,5}-Anregung5.12d: Ti-L_{2,3} und O-K-Anregung

Abbildung 5.12: ESEM-Gefügeaufnahme, RTEM-Hellfeldabbildung und Energieverlustspektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=700^\circ\text{C}$

Spektrum SiC_k900_5 mehr karbidischen Charakter. Das besondere Merkmal der bei 1000°C wärmebehandelten Probe ist das Auftreten einer titanfreien Bariumsilikatphase. Wie aus den Spektren in Abb. 5.18b bis 5.18d erkennbar, ist in ein SiC-Korn aus den angrenzenden BaTiO_3 -Bereichen Ba hineindiffundiert. Die bei einer Temperatur von 1100°C gesinterte Probe zeigt sowohl in der Gefügeaufnahme (Abb. 5.19a) wie auch in der RTEM-Aufnahme (Abb. 5.19b) eine deutliche Veränderung. Bei dieser Temperatur entstehen durch Festphasendiffusionsprozesse zusammenhängende Kornbereiche, was sich auch in der gesteigerten Festigkeit der Proben ausdrückt. In der Probe kann kein Bereich mit Siliciumkarbid oder -oxikarbid mehr nachgewiesen werden. Man kann also davon ausgehen, dass die Bildung von Fresnoit vollständig abgeschlossen ist. Es entstehen größere, zusammenhängende Gebiete aus Fresnoit, entsprechend den Messpunkten 1–3 in Abb. 5.19b (Spektren SiC_k1100_1 bis SiC_k1100_3, vgl. Abb. 5.19c und 5.19d).

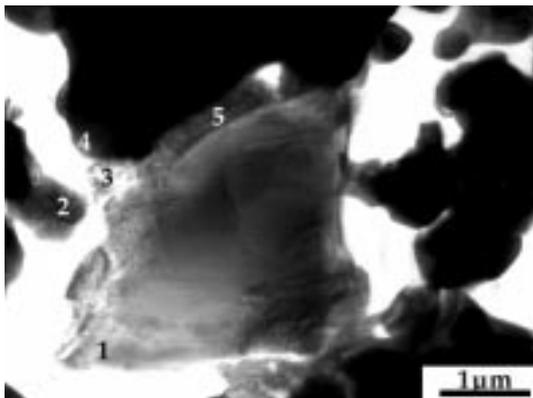


5.13a: Übersichtsaufnahme

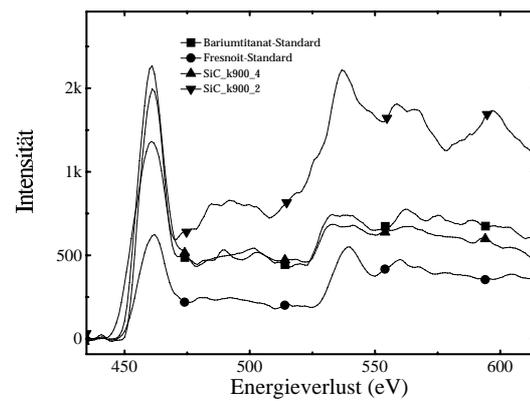


5.13b: Vergrößerung

Abbildung 5.13: ESEM-Gefügebildungen des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=900^\circ\text{C}$

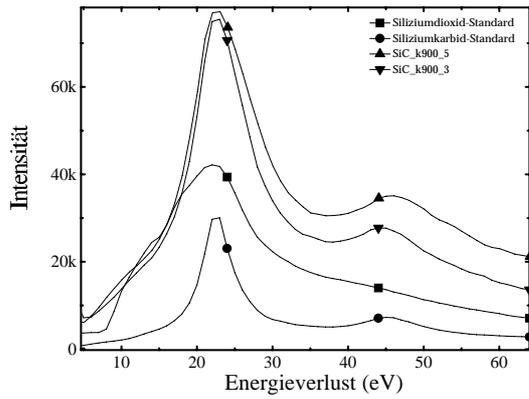


5.14a: RTEM-Übersichtsaufnahme

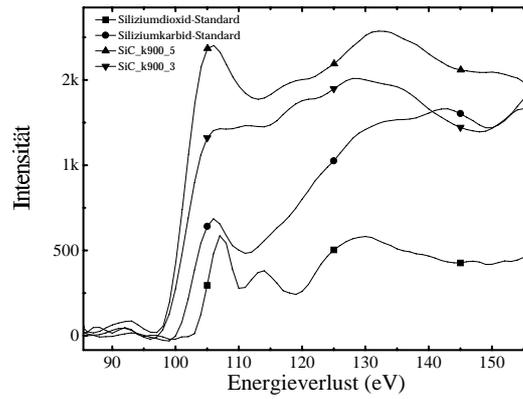


5.14b: Ti-L_{2,3} und O-K-Anregung

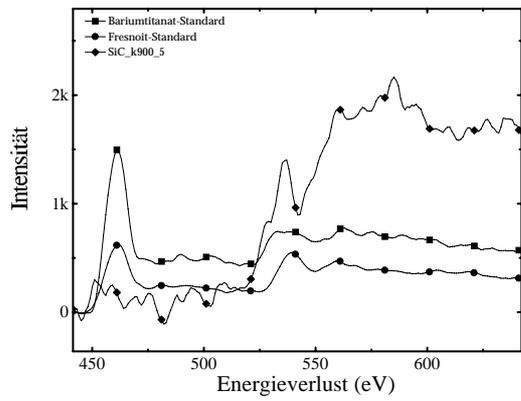
Abbildung 5.14: RTEM-Hellfeldabbildung und Energieverlustspektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=900^\circ\text{C}$



5.15a: Low Loss

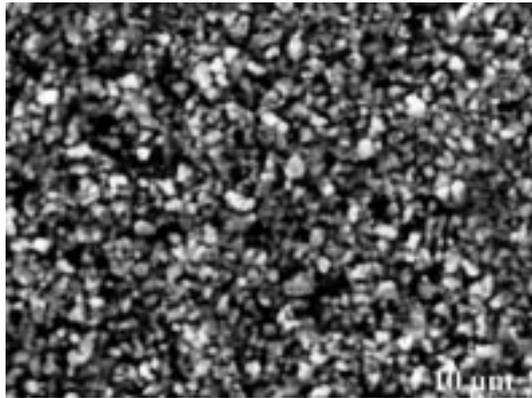


5.15b: Si-L_{2,3} und Ba-N_{4,5}-Anregung

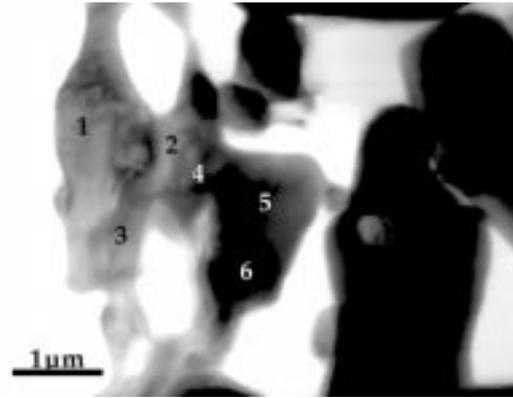


5.15c: Ti-L_{2,3} und O-K-Anregung

Abbildung 5.15: Ausbildung einer Bariumsilikatphase in $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$ nach einer Wärmebehandlung von 900°C



5.16a: ESEM-Gefügeaufnahme



5.16b: RTEM-Übersichtsaufnahme

Abbildung 5.16: RTEM-Hellfeldabbildung und Gefügebildung des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1000^\circ\text{C}$

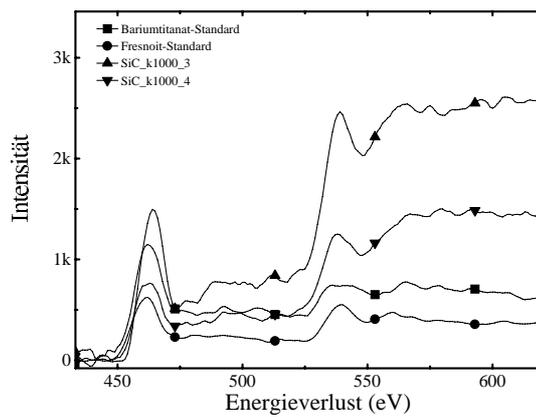
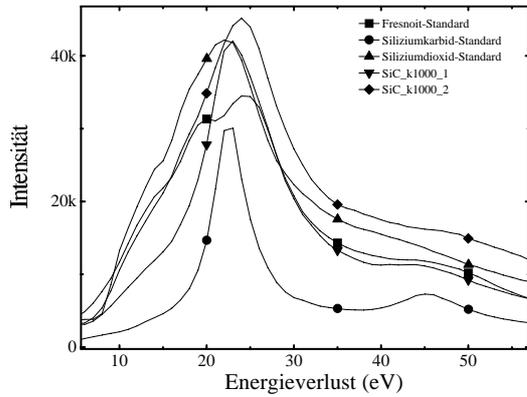
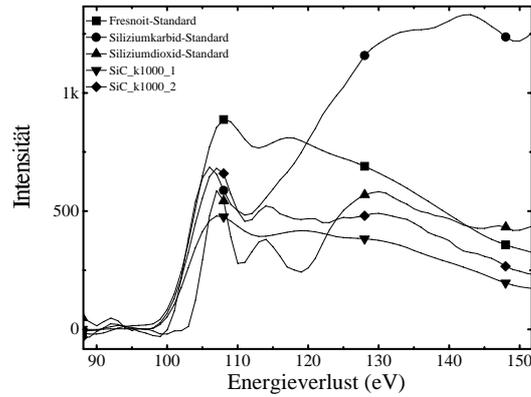
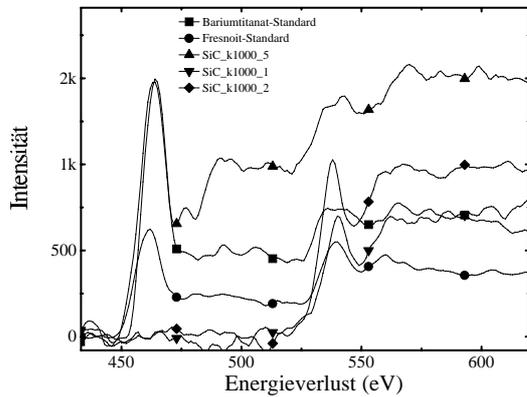
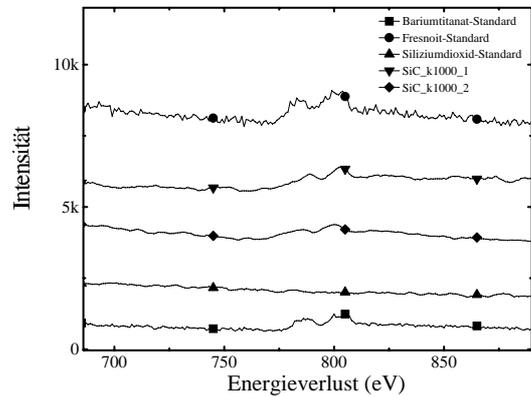


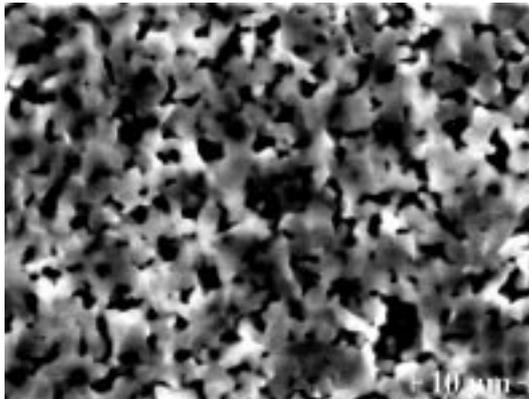
Abbildung 5.17: Phasenidentifikation im System $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1000^\circ\text{C}$, im Bereich der Ti-L_{2,3} und O-K-Anregung.



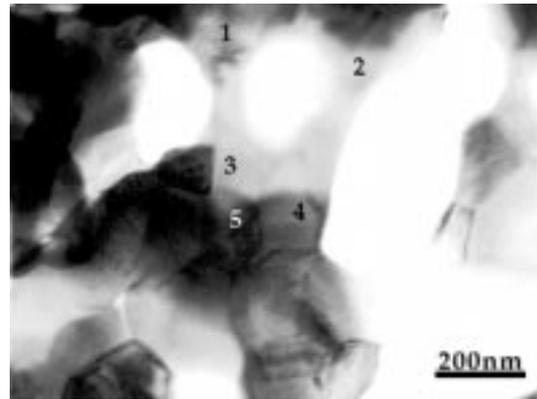
5.18a: Low loss

5.18b: Si-L_{2,3} und Ba-N_{4,5} Anregung5.18c: Ti-L_{2,3} und O-K-Anregung5.18d: Ba-M_{4,5}-Anregung**Abbildung 5.18:** Energieverlustspektren des Systems BaTiO₃ · 0,04 SiC, T_{S,K}=1000°C

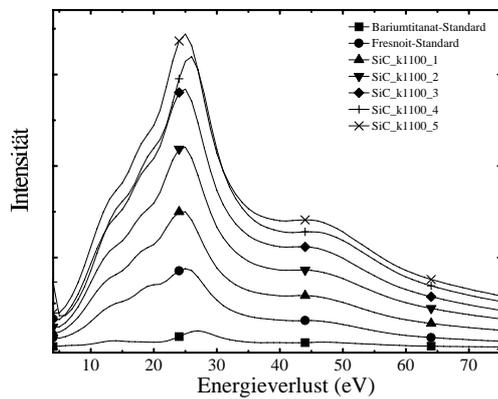
Diese Gebiete umfassen Bariumtitanatbereiche (Messpunkte 4 und 5 entsprechend Spektren SiC_k1100_4,5) jedoch nicht vollständig. Bei einer Sintertemperatur von 1200°C bieten die Proben bereits eine ausreichende Stabilität, um mit Dünnschliffverfahren ohne vorherige Harzinfiltration präpariert werden zu können. Die Hellfeldabbildungen einer ionengeätzten Probe (Abb. 5.20a und 5.20b) zeigen eine weit fortgeschrittene Verdichtung der Körner und sehr scharf ausgebildete Korngrenzen. Innerhalb der Korngrenzen konnten keine Spuren von Fresnoit oder anderer Phasen gefunden werden. Die bei 1350°C gesinterte Probe ist durch das Flüssigphasensintern bei 1260°C geprägt. Es existieren festgesinterte Probenbereiche, die Körner sind auf einen mittleren Durchmesser von $17,7 \pm 1,8 \mu\text{m}$ gewachsen (siehe Abb. 5.21). Die Hellfeldabbildungen zeigen große, homogene Kristallite, die durch scharfe Korngrenzbereiche voneinander abgegrenzt sind. Bei einer Sintertemperatur von T_S=1350°C entspricht die Gefügeausbildung dem erreichbaren Endzustand. Das Kornwachstum hat zu 15–25 μm Korngröße geführt.



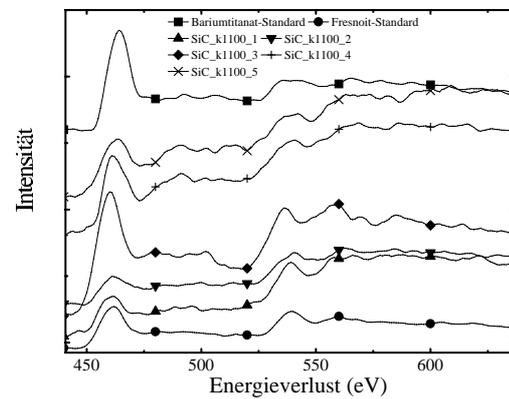
5.19a: Gefügeabbildung



5.19b: Hellfeldabbildung einer Reaktionszone

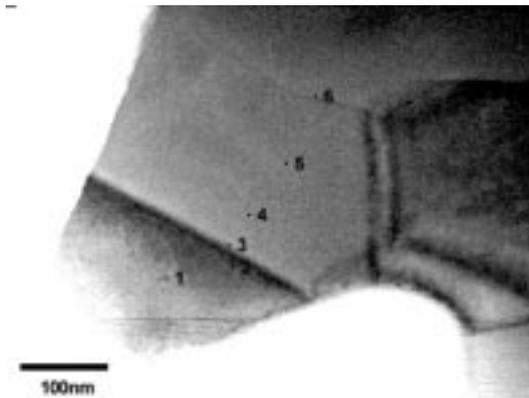


5.19c: Low Loss



5.19d: Ti-L_{2,3}- und O-K-Anregung

Abbildung 5.19: ESEM-Gefügeabbildung, RTEM-Hellfeldabbildung und Spektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1100 \text{ °C}$

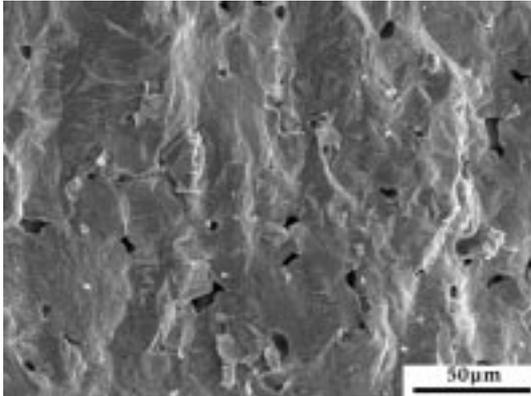


5.20a: Hellfeldabbildung

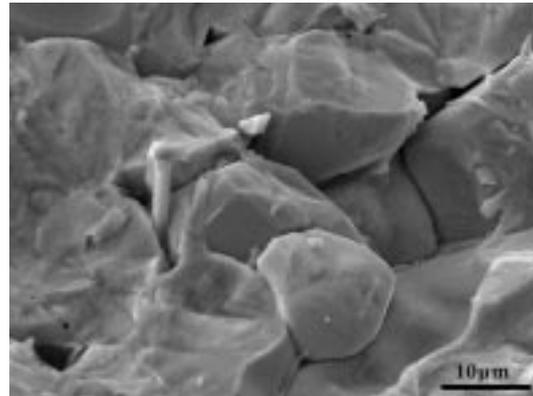


5.20b: Hellfeldabbildung

Abbildung 5.20: RTEM-Aufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1200 \text{ °C}$



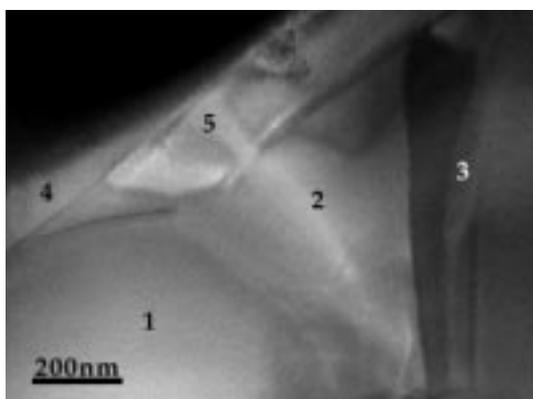
5.21a: Übersichtsaufnahme einer Bruchfläche



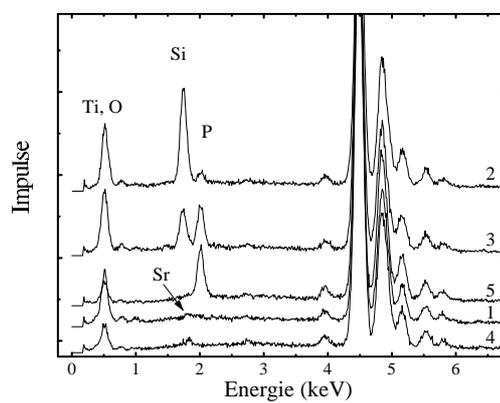
5.21b: Detailaufnahme

Abbildung 5.21: Bruchflächenaufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{\text{S,K}}=1350^\circ\text{C}$

In den Zwickelbereichen lassen sich sowohl $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ als auch $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ nachweisen. Die Korngrenzen sind sehr scharf ausgeprägt. In Abb. 5.22a ist ein derartiger Bereich als RTEM-Hellfeldabbildung dargestellt. An den eingezeichneten Punkten wurde mittels EDX-Spektroskopie die elementare Zusammensetzung ermittelt (Abb. 5.22b, die Spektren sind zur besseren Sichtbarkeit gegeneinander verschoben). Neben dem Nachweis von BaTiO_3 (1,4,5) und Fresnoit (2,3) lassen sich Spuren der in den Ausgangsstoffen vorhandenen Fremdphasen nachweisen (3 und 5: P, 4: Sr).



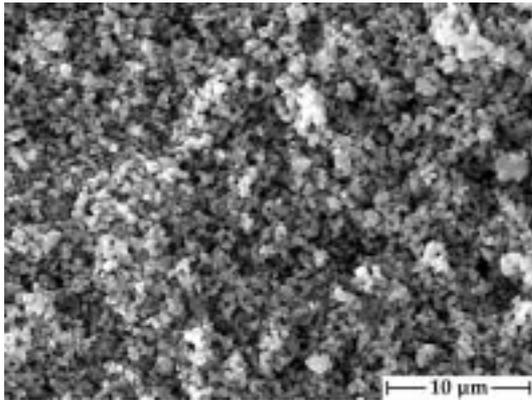
5.22a: Zwickelbereich



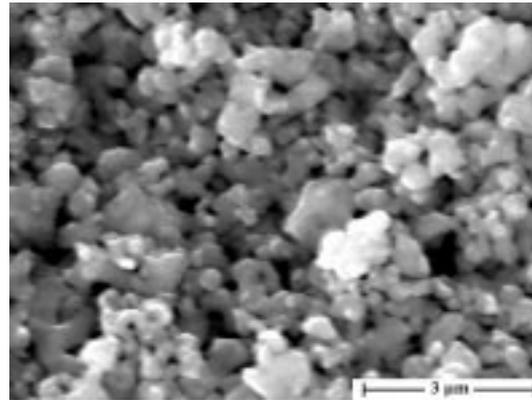
5.22b: Spektren

Abbildung 5.22: Phasenanalyse eines Zwickelbereiches im System $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1350^\circ\text{C}$

5.2.2 Mikrowellensinterung



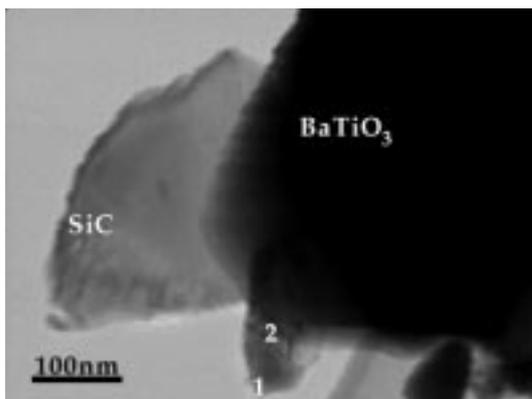
5.23a: Übersicht



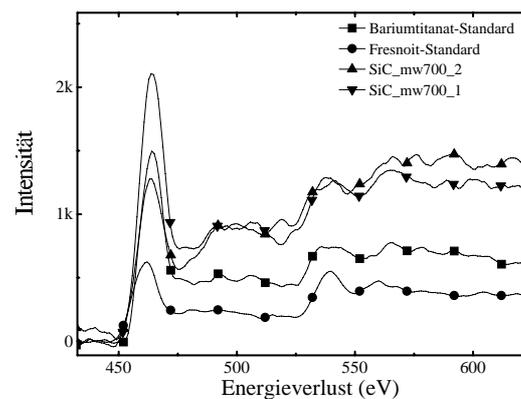
5.23b: Detail

Abbildung 5.23: Rasterelektronenmikroskopische Gefügebildung des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=600 \text{ °C}$

Die Gefügebildung in Abb. 5.23 zeigt noch keine reaktionsbedingte Verdichtung. Der aus den rasterelektronenmikroskopischen Bildern abgeleitete mittlere Korndurchmesser beträgt $385 \pm 145 \text{ nm}$. Die elektronenmikroskopische Phasenanalyse erbrachte keine Hinweise auf eine beginnende Reaktion einer der beteiligten Komponenten. In Abb. 5.24a und den zugehörigen Spektren in Abb.



5.24a: Hellfeldaufnahme



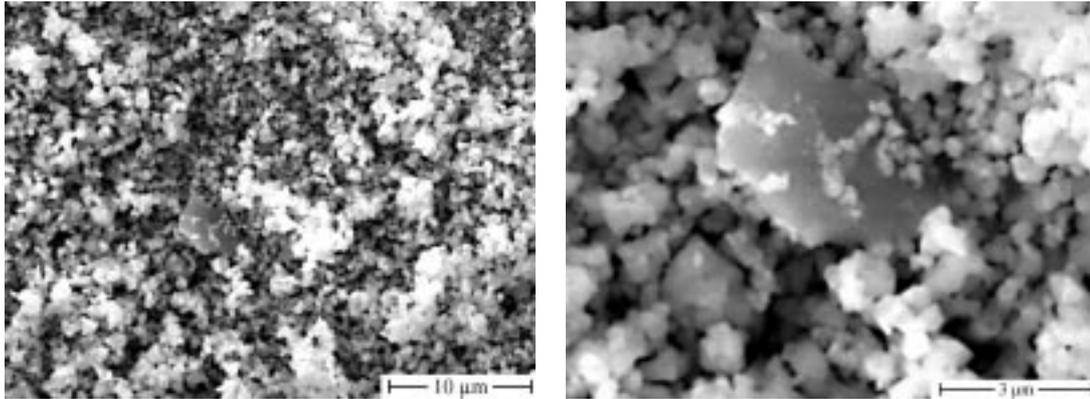
5.24b: Spektren

Abbildung 5.24: Abbildung und Phasenanalyse des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=700 \text{ °C}$

5.24b wird der beginnende Umbau des Bariumtitanates zum Fresnoit bei 700 °C erkennbar. Die Sauerstoff-K ELNES deutet durch ihre Form auf eine silikatische

Bindung, obgleich die exakte Form des Fresnoits nicht erreicht wird.

In Abbildung 5.25 ist die Gefügeausbildung der bei 800 °C geblühten Probe zu sehen. Die Körner liegen ungeordnet nebeneinander, ein Abbau der Porosität und damit eine Gefügeausbildung hat nicht stattgefunden. Aus den rasterelektronen-



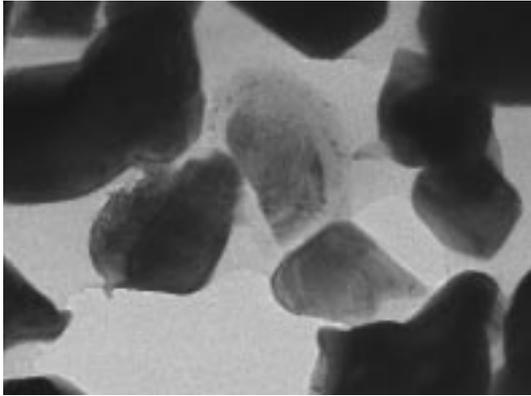
5.25a: Übersicht

5.25b: Detail einer Plättchenbildung aus Epoxidharz

Abbildung 5.25: ESEM Gefügeaufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=800^\circ\text{C}$

mikroskopischen Bildern wurde ein Korndurchmesser von $359 \pm 83 \text{ nm}$ bestimmt. Für die elektronenmikroskopische Analyse musste die Probe zur Erhöhung der Stabilität während der Präparation mit Epoxidharz getränkt werden. In Abbildung 5.26 ist die Hellfeldabbildung eines elektronentransparenten Dünnschliffes dargestellt. Im Mittelpunkt von Abb. 5.26a befindet sich ein SiC-Korn in einer Matrix aus Epoxidharz eingebettet. In der Detailvergrößerung in Abb. 5.26b ist die Bildung eines Halses in Richtung auf das SiC-Korn sichtbar. Die Phasenanalyse ergab als Material BaTiO_3 . Eine Reaktion an der Kontaktfläche zu dem SiC-Korn zu Fresnoit war jedoch nicht erfolgt. In Abb. 5.27a ist der Interfacebereich des SiC-Korns aus Abb. 5.26a zu dem BaTiO_3 -Korn im rechten unteren Bildteil dargestellt. In den Zonen 1, 2 und 3, korrespondierend zu den Spektren SiC_mw800_1 , SiC_mw800_2 und SiC_mw800_3 in Abb. 5.27b, konnte der Übergang von Bariumtitanat (1) über Fresnoit (2) zum SiC (3) in einer etwa 80 nm breiten Zone erfasst werden. In Abb. 5.28a ist die Gefügeausbildung nach einer Glüh Temperatur von $T_{S,MW}=900^\circ\text{C}$ dargestellt. Der Korndurchmesser wurde daraus zu $403 \pm 118 \text{ nm}$ bestimmt.

Bei einer Wärmebehandlung von $T_{S,MW}=1000^\circ\text{C}$ beginnt der Gefügeumbau durch Festphasendiffusionsprozesse. Dies äußert sich makroskopisch in einer höheren Festigkeit der Proben. In den rasterelektronischen Gefügeaufnahmen (Abb. 5.29a und 5.29b) lassen sich zunehmend Agglomerate aus vielen Ein-



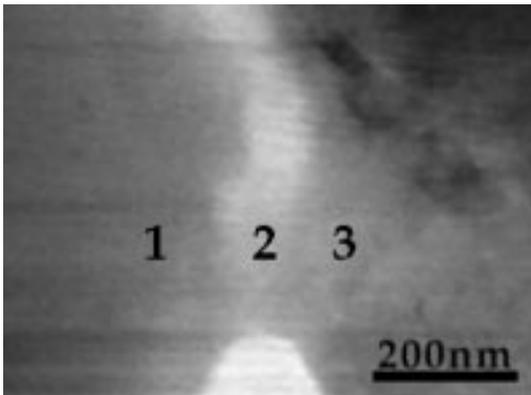
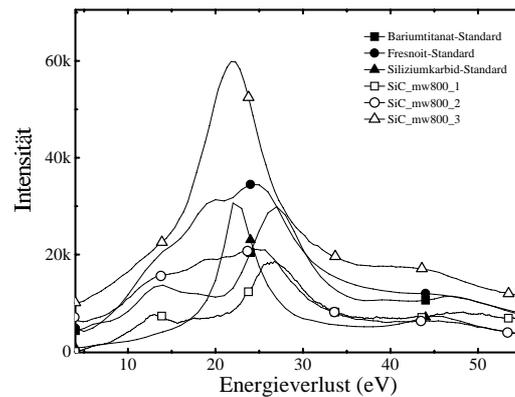
5.26a: Übersichtsaufnahme



5.26b: Detailvergrößerung aus Abb. 5.26a

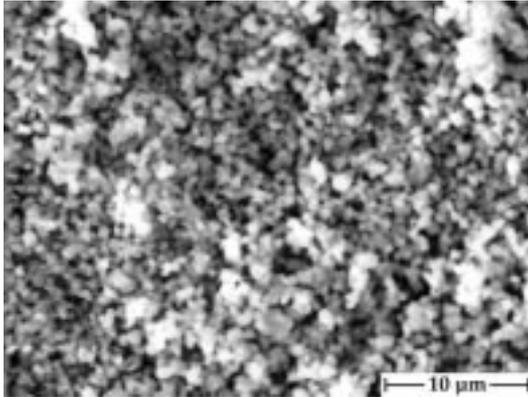
Abbildung 5.26: RTEM Hellfeldabbildung des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=800^\circ\text{C}$

zeln finden. In Abb. 5.30a ist die RTEM-Hellfeldabbildung eines derartigen Agglomerates dargestellt. Im Vergleich zu den bei geringeren Temperaturen geblühten Proben haben die Körner große Kontaktflächen miteinander ausgebildet. Es lassen sich sowohl Bariumtitanat (Punkte 1 und 3 in Abb. 5.30a) wie Fresnoit (Punkte 2 und 4) finden. In dem Bereich um Messpunkt 5 hat sich eine titanfreie Bariumsilikatphase von etwa $1\ \mu\text{m}$ Größe ausgebildet, wie aus den Spektren in Abb. 5.31 hervorgeht.

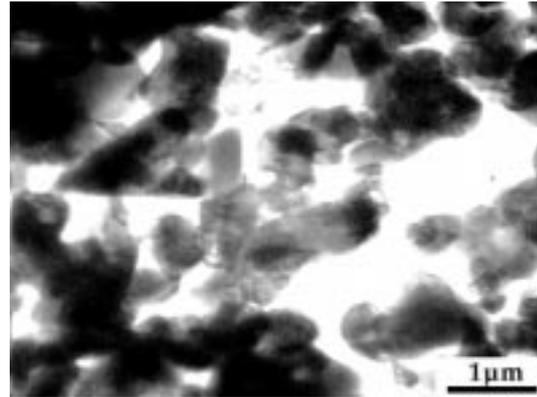
5.27a: RTEM-Abbildung des Interface eines SiC-Korns und eines BaTiO_3 -Korns

5.27b: Valenzelektronenspektren zu Abb. 5.27a

Abbildung 5.27: RTEM-Abbildung und EEL-Spektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=800^\circ\text{C}$

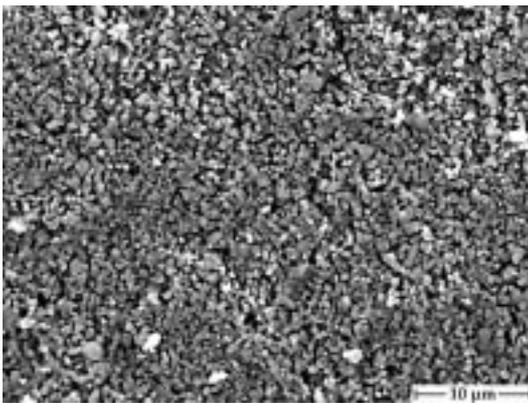


5.28a: ESEM-Gefügaufnahme

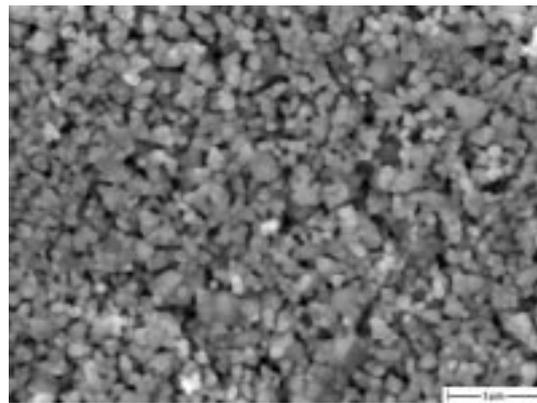


5.28b: RTEM-Übersichtsaufnahme

Abbildung 5.28: Elektronenmikroskopische Abbildung der Sinterprobe des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=900 \text{ }^\circ\text{C}$

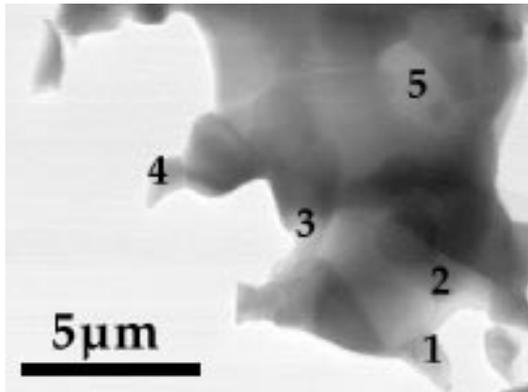


5.29a: Übersicht



5.29b: Detail

Abbildung 5.29: ESEM-Gefügaufnahmen des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=1000 \text{ }^\circ\text{C}$



5.30a: RTEM-Hellfeldabbildung

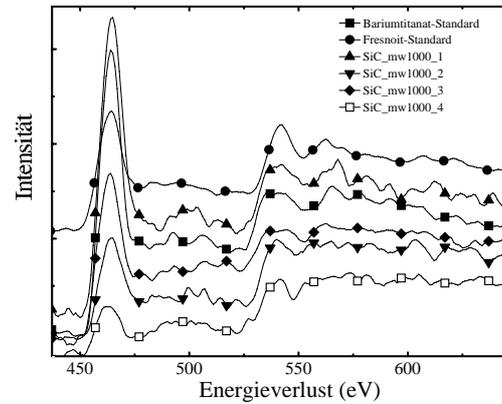
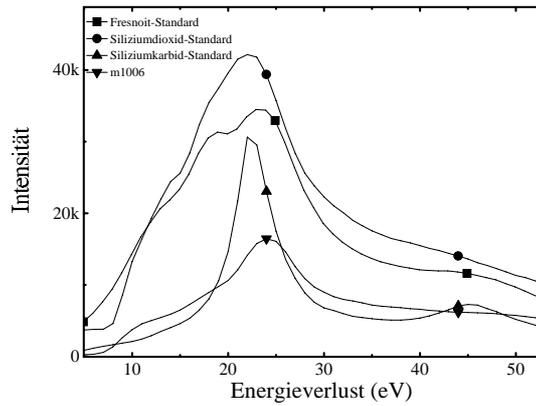
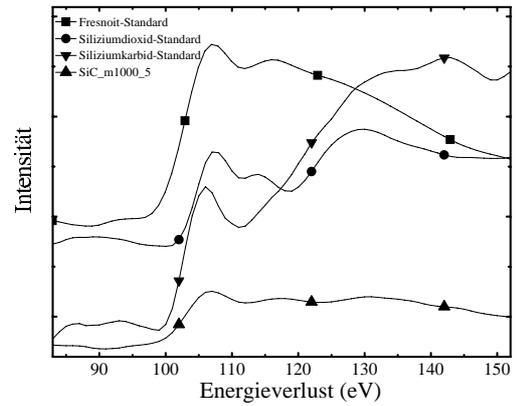
5.30b: Ti-L_{2,3}- und O-K-Anregung

Abbildung 5.30: RTEM-Hellfeldabbildung und EEL-Spektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{\text{S,MW}}=1000^\circ\text{C}$

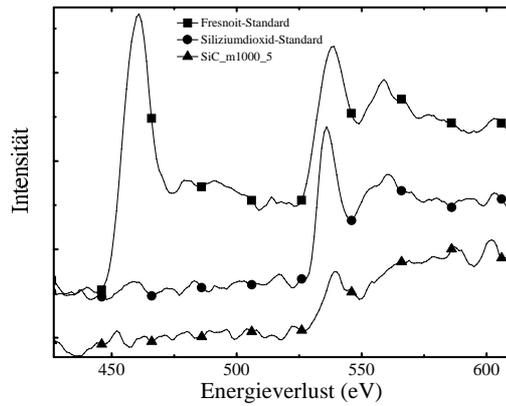
Die bei 1350°C gesinterte Probe ist, ähnlich der konventionell gesinterten, durch das Auftreten der Flüssigphase und den damit verbundenen dramatischen Änderungen in der Gefügeausbildung gekennzeichnet. In Abb. 5.32a ist die rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme dargestellt. Das Kornwachstum hat zu einer mittleren Korngröße von $17,7 \pm 1,8 \mu\text{m}$ geführt. Damit wird der gleiche Wert wie bei konventioneller Sinterung erreicht.



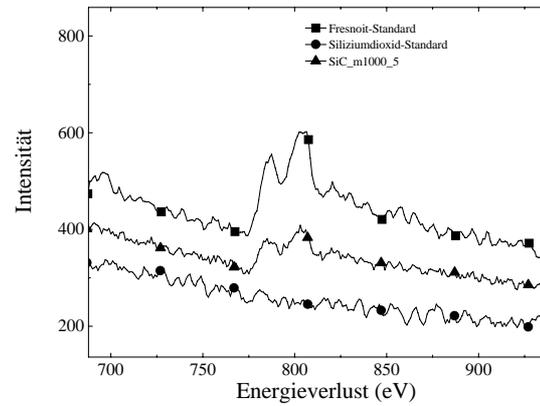
5.31a: Valenzelektronenspektren



5.31b: Si-L_{2,3}- und Ba-N_{4,5}-Anregung

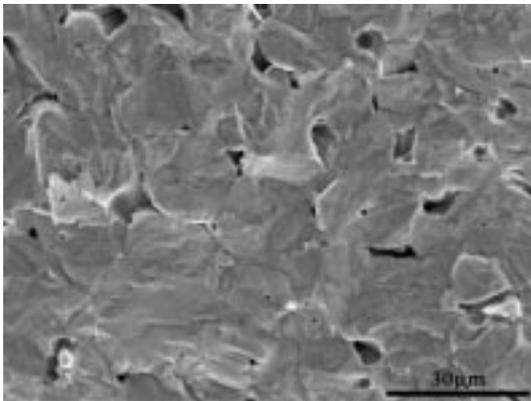


5.31c: Ti-L_{2,3}- und O-K-Anregung

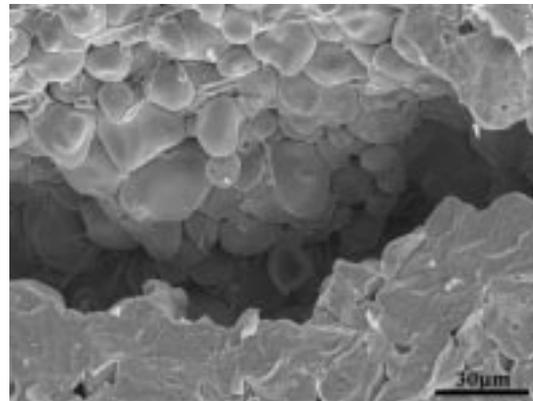


5.31d: Ba-M_{4,5}-Anregung

Abbildung 5.31: EEL-Spektren zur Bariumsilikatphase des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=1000^\circ\text{C}$



5.32a: Übersicht



5.32b: Rißzone

Abbildung 5.32: Rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahme einer Bruchfläche des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=1350^\circ\text{C}$

5.2.3 Temperaturerhöhung von SiC im Mikrowellenfeld

Eine der Fragestellungen zu Beginn der Arbeit war, welche Auswirkungen die Suszeptorwirkung des SiC im Inneren der Keramik auf das Sinterverhalten hat. Grundlegender Gedanke dabei war, dass die SiC-Körnchen lokal eine erheblich höhere Temperatur aufweisen könnten als ihre unmittelbare Umgebung. Dies sollte zu einem beschleunigten Beginn der Festphasenreaktion führen. Von JOHNSON [1991] wurden Untersuchungen zum Aufheizverhalten von polykristallinen Festkörpern durchgeführt. In diesem Modell wurden die Körner als verlustlos angenommen, während die Energieumsetzung in den dünnen Korngrenzbereichen stattfindet. Für die auftretenden Temperaturdifferenzen kommt Johnson [JOHNSON, 1991] zu dem Ergebnis, dass der Kern der Körner die Randtemperatur in einer Zeit der Größenordnung von r^2/κ erreicht. Hierbei bedeutet r den Radius der Teilchen und κ die thermische Diffusionskonstante mit $\kappa = kM/C_p\rho$, k ... Wärmeleitfähigkeit, M ... Molekularmasse, C_p ... molare Wärmekapazität und ρ ... Dichte. Für $10\ \mu\text{m}$ Saphir-Körner führt das bei typischen Sinterbedingungen zu etwa $2\ \mu\text{s}$. Von DERLING [1997] wurde eine Abschätzung zu den in Bariumtitanatkörnern auftretenden Temperaturdifferenzen angegeben. Für die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Kornrand und Kornmitte ergibt sich bei einer Heizrate $\frac{dT}{dt}$ von üblicherweise $10\text{-}50\ \text{K}/\text{min}$ unter Anwendung von

$$\Delta T = \frac{h^2 c_p \rho}{8 \kappa M} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (5.1)$$

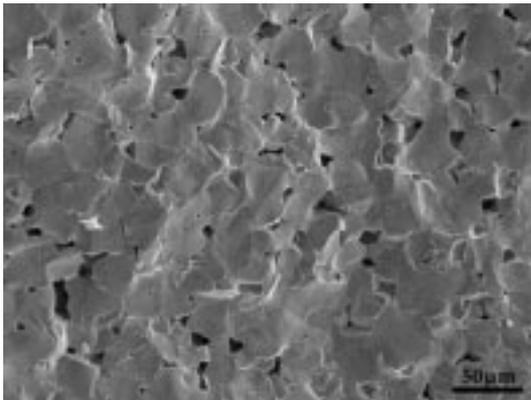
ein Wert in der Größenordnung $\Delta T \sim 10^{-6}\text{K}$. In der Formel bedeuten h die Korngröße ($1\ \mu\text{m}$), c_p die molare Wärmekapazität ($c_p(1000^\circ\text{C}) \approx 135\ \text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$), ρ die Dichte von Bariumtitanat ($\rho_{\text{BaTiO}_3} \approx 5\ \text{g}/\text{cm}^3$) und κ die Wärmeleitfähigkeit ($\kappa_{\text{BaTiO}_3} \approx 5\ \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$). Dies bedeutet, dass nur während einer starken Aufheizphase eine nennenswerte Temperaturdifferenz innerhalb der Körner auftritt. Auf das angenommene Überhitzungsverhalten der SiC-Körnchen angewandt, kann festgestellt werden, dass bedingt durch die hohen Wärmeverluste durch Strahlung und Konvektion sowie die starke Ableitung von Wärme über die Kontaktzonen zu Bariumtitanatkörnchen eine wesentliche Temperaturerhöhung nicht über längere Zeit ($>1\ \text{s}$) aufrechterhalten werden kann. Eine vermutete beschleunigte Reaktionskinetik durch lokale Überhitzung, die von einem Temperatursensor nicht erfasst werden könnte, kann in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Phasenanalytik der Sinterproben, nicht bestätigt werden.

5.3 SiO₂ als Sekundärphase

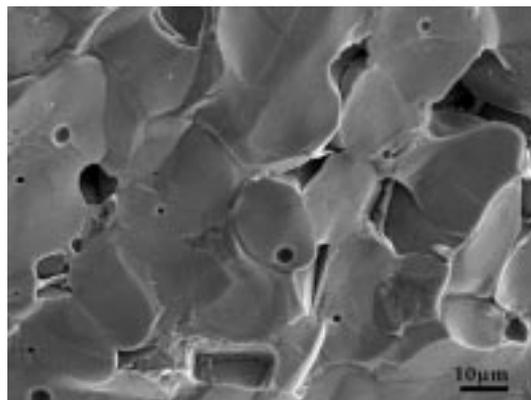
5.3.1 Modellversuche zur Fresnoitbildung

Von SENZ ET AL. [1998] wurden Untersuchungen an einkristallinem Bariumtitanat durchgeführt. Auf einkristalline Bariumtitanat-(001)-Oberflächen wurde im Hochvakuum ein amorpher SiO₂-Film von typischerweise 100 nm Dicke aufgedampft. Zur Erhöhung der Haftung wurden die BaTiO₃-Substrate auf 500 °C geheizt. Daran anschließend wurden die Proben einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 700-1200 °C an Luft ausgesetzt. Die Haltezeiten betragen dabei für Temperaturen zwischen 800 °C und 1200 °C 2h, bei 700 °C 8h. Die Proben wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie sowie TEM-Querschnittsuntersuchungen charakterisiert. SENZ ET AL. findet bei 700 °C den Beginn der Reaktion zu Ba₂TiSi₂O₈, jedoch nur in geringem Maße, wie durch die Röntgenintensitäten angezeigt wurde. Erst in einer zweiten Wärmebehandlung bei 1200 °C reagierte die aufgebrachte SiO₂-Schicht vollständig durch, sowohl Ba₂TiSi₂O₈ wie auch Ba₆Ti₁₇O₄₀ wurden gebildet.

Der Einsatz von SiO₂ als Sekundärphase bei der Sinterung von Bariumtitanatkeramik ist umfassend untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Proben mit diesem Sinterhilfsmittel als Referenzobjekt für eventuell auftretende Unterschiede hinsichtlich des Sinterverhaltens in Mikrowellenöfen untersucht. Eine interne Aufheizung ist wegen der nicht gegebenen Ankoppelung der SiO₂-Körner an das Mikrowellenfeld nicht zu erwarten. Untersucht wurden zunächst Proben, die bei Temperaturen 1350 °C sowohl konventionell als auch durch Mikrowellenheizung gesintert wurden. Aus den rasterelektronenmikroskopischen



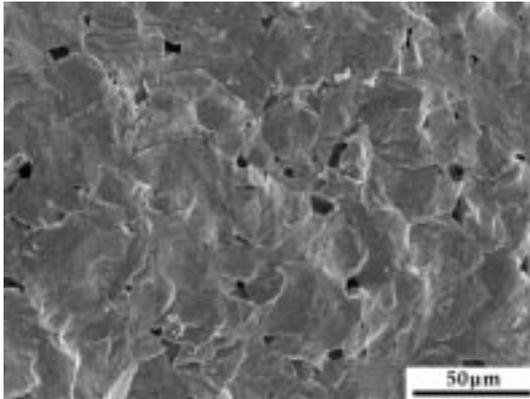
5.33a: Übersichtsaufnahme einer Bruchfläche



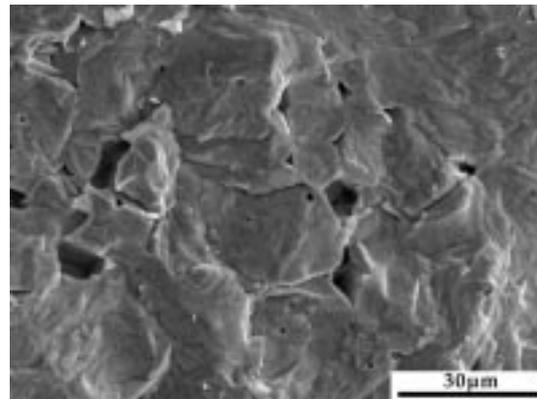
5.33b: Detailaufnahme

Abbildung 5.33: Bruchflächenaufnahme des Systems BaTiO₃ · 0,04 SiO₂, T_{S,MW}=1350 °C

Schliffbildern wurde der mittlere Korndurchmesser bestimmt. Der Korndurch-



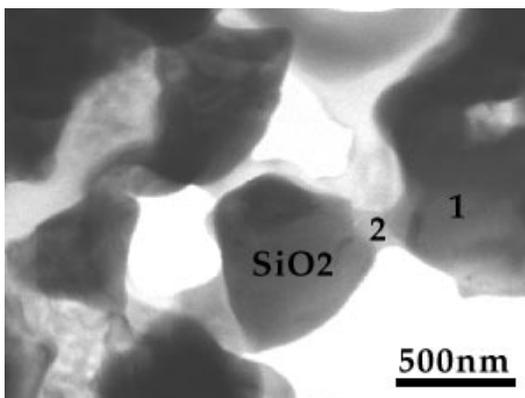
5.34a: REM Übersichtsaufnahme einer Bruchfläche



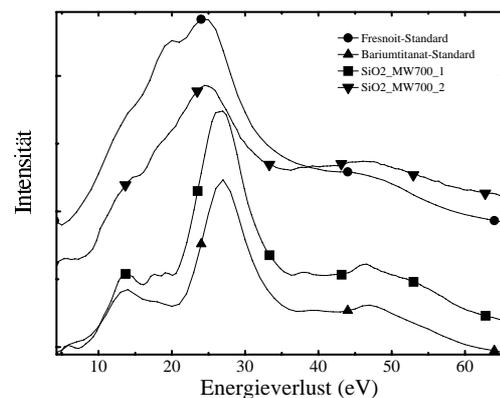
5.34b: Detailaufnahme

Abbildung 5.34: REM Bruchflächenaufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiO}_2$, $T_{S,K}=1350^\circ\text{C}$

messer betrug bei konventionelle Sinterung $17,4 \pm 1,7 \mu\text{m}$, was dem Korndurchmesser der sich bei Zugabe von SiC einstellt ($17,7 \mu\text{m}$), sehr genau entspricht. Wurde die Probe durch Mikrowellenheizung erwärmt, stellte sich ein mittlerer Korndurchmesser von $25,5 \pm 2,5 \mu\text{m}$ ein. Dieser um etwa 30% größere Wert lässt auf einen veränderten Wachstumsmechanismus schließen. Aus diesem Grund wurden Proben bei Temperaturen von 700, 900 und 1000°C im Mikrowellenofen geglüht und für eine RTEM-Untersuchung vorbereitet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Abb. 5.35 bis 5.38 zusammengefasst. Die Mikrostruktur



5.35a: RTEM Hellfeldaufnahme

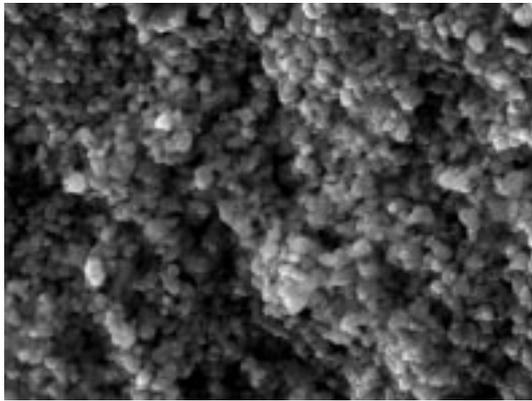


5.35b: EEL-Spektren zur Phasenidentifikation

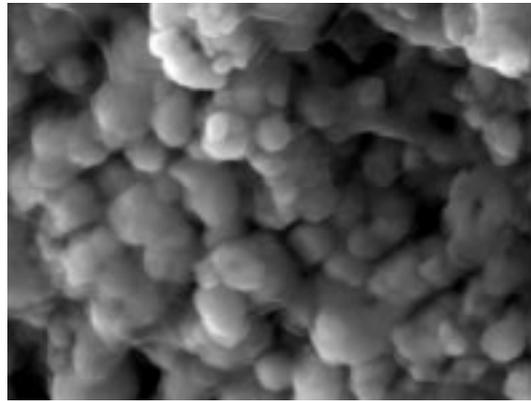
Abbildung 5.35: RTEM-Hellfeldaufnahme und EEL-Spektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiO}_2$, $T_{S,MW}=700^\circ\text{C}$

der bei $T_S=700^\circ\text{C}$ geblühten Probe zeigt an Kontaktstellen zwischen SiO_2 und BaTiO_3 den Beginn der Festphasenreaktion zum Fresnoit (Abb. 5.35a und Spektren in Abb. 5.35b). Diese Reaktionszonen sind jedoch lokal sehr stark begrenzt. Das Gefüge entspricht weitgehend dem Ursprungszustand nach dem Pressen der Sinterkörper.

Bei einer Temperatur von $T_S=900^\circ\text{C}$ entspricht das Korngefüge (Abb. 5.36) weiterhin im Wesentlichen dem Ursprungszustand. Dieses Ergebnis bestätigt sich durch die RTEM-Aufnahmen aus Mikrobereichen (Abb. 5.37). Aus präparativ-technischen Gründen wurde die Probe mit Harz infiltriert. Man findet daher im Mittelpunkt von Abb. 5.37a das SiO_2 -Korn von einem dünnen Harz-Saum eingebettet. Wie bei der bei $T_S=700^\circ\text{C}$ geblühten Probe kann in der unmittelbaren Kontaktzone von SiO_2 (Punkt 1 in Abb. 5.37b) und BaTiO_3 (Punkt 2) Fresnoit nachgewiesen werden (Punkt 3). Bariumsilikatische Phasen wie bei den SiC-haltigen Proben konnten nicht gefunden werden. Bei einer Sintertemperatur



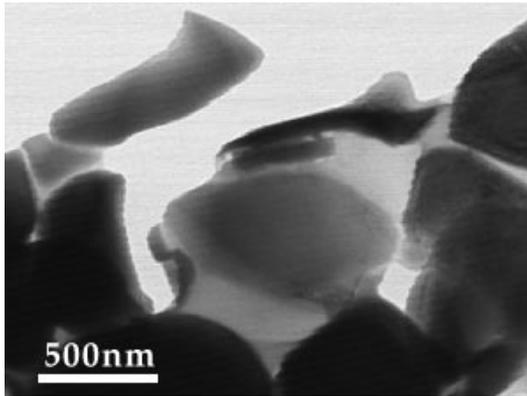
5.36a: Übersicht



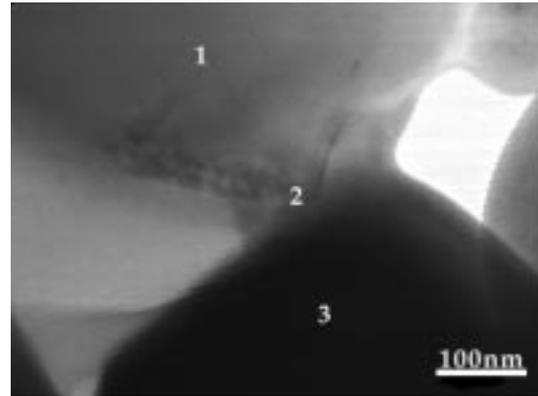
5.36b: Detail

Abbildung 5.36: Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{SiO}_2$, $T_{S,MW}=900^\circ\text{C}$

von $T_S=1000^\circ\text{C}$ beginnt der makroskopisch sichtbare Umbau des Gefüges durch Abbau der Porosität. Mikroskopisch erkennbar wird dies an der zunehmenden Vergrößerung der Kontaktzonen der Körner. In Abb. 5.38 ist die Kontaktzone zwischen einem SiO_2 -Korn (1) und einem BaTiO_3 -Korn (3) dargestellt. In dem unmittelbaren Berührungsbereich (2) konnte die Bildung von Fresnoit nachgewiesen werden. Insgesamt kann festgestellt werden, dass nur an wenigen Kontaktflächen eine Reaktion nachgewiesen werden konnte. Es wird vermutet, dass die Fresnoitbildung bei Zugabe von SiO_2 im Vergleich zu den Ergebnissen mit SiC bei Mikrowellensinterung langsamer verläuft.



5.37a: Übersicht



5.37b: Detail der Kontaktzone

Abbildung 5.37: RTEM-Aufnahmen des Kontaktbereiches eines SiO₂-Korns mit einem BaTiO₃-Korn, T_S=900 °C

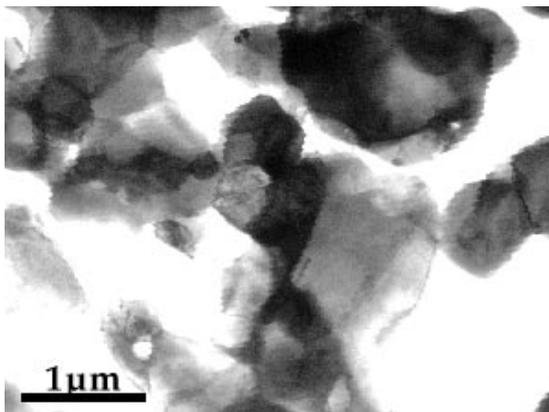
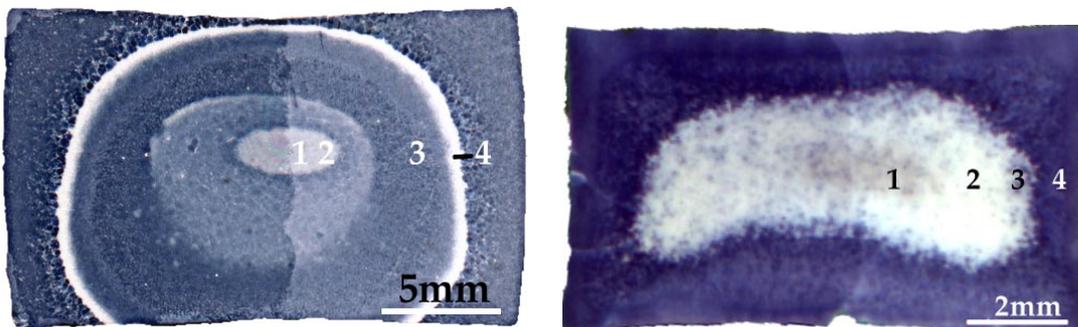


Abbildung 5.38: RTEM-Übersichtsaufnahme, des Systems BaTiO₃ · 0,04 SiO₂, T_{S,MW}=1000 °C

5.4 Gefügeausbildung unter Temperaturgradienten

Die Sinterung von BaTiO₃-Keramiken mittels Mikrowellen stellt an die Prozessführung, bedingt durch die sehr stark temperaturabhängig nichtlineare Ankoppelung der Mikrowellenleistung an den Sinterkörper, sehr hohe Anforderungen. Dies führt unter Umständen zum "thermal runaway", ein Zustand, der von Thermoelementen nur sehr schlecht erfasst werden kann. Weiterhin kann durch einen existierenden Temperaturgradienten innerhalb der Probe das Kornwachstum erheblich beeinflusst werden. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden Proben der Zusammensetzung La_{0,002}Ba_{0,998}Ti_{1,01}O_{3,02} durch Mikrowellenheizung bei T_S=135 °C gesintert. Probe A wurde dabei ausschließlich direkt mit Mikrowellenleistung geheizt, während Probe B durch die Ummantelung mit einer SiC-Box ausschließlich indirekt (d.h. konventionell) mit einer Heizrate von 50K/min geheizt wurde. Dies führt zu extrem inversen Temperaturprofilen bei vergleichbaren Heizraten. Probe A (Mikrowellensinterung) wurde nach der Mikrowel-



5.39a: Mikrowellenheizung

5.39b: konventionelle Heizung

Abbildung 5.39: Optische Gefügeaufnahme der Proben La_{0,002}Ba_{0,998}Ti_{1,01}O_{3,02} mit eingezeichneten Messpunkten

lenbehandlung klassisch nachgesintert, um die Wirksamkeit der Mikrowellen auf den ungesinterten Randbereich zu untersuchen [DERLING, 1998]. Dabei bildete sich ringförmig um den Probenkern ein heller Kranz aus, der die Grenze zwischen der bereits während des Mikrowellensinterns gewachsenen Zone und der erst während der Nachbehandlung gewachsenen Zone darstellt. Charakteristisch für diesen Bereich ist, dass weder La eingebaut wurde (ersichtlich an der fehlenden Blaugrau-Verfärbung) noch das ein Kornwachstum stattgefunden hat. Eine WDX-Phasenanalyse dieses Bereiches ergab, dass sowohl Zonen mit einer starken Ti-Anreicherung (entsprechend Ba₆Ti₁₇O₄₀) als auch Gebiete mit BaTiO₃ zu finden sind. Das Verhältnis dieser Gebiete entsprach etwa der chemischen Zusammensetzung des eutektischen Gemisches beider Phasen. Die Gefügestruktur der beiden Proben ist in den Abb. 5.40 und 5.41 durch rasterelektronenmikroskopi-

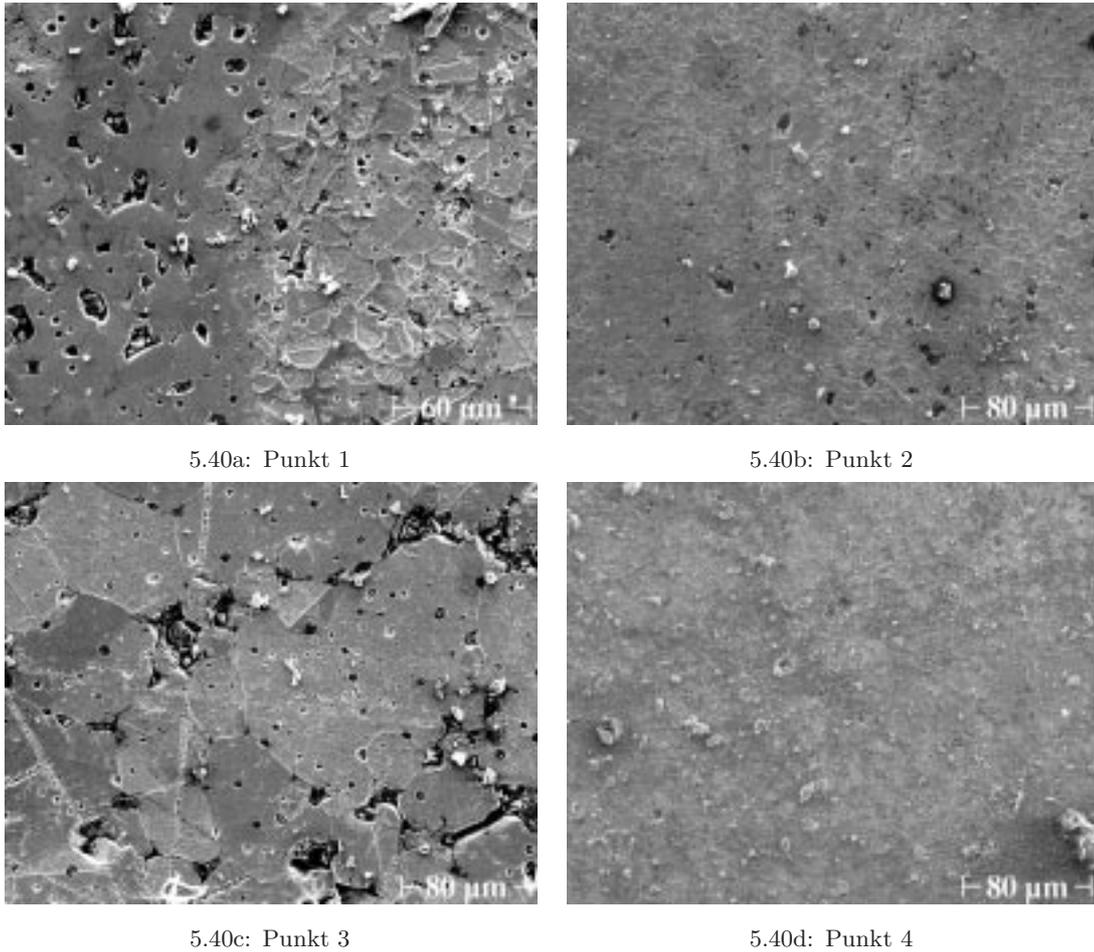
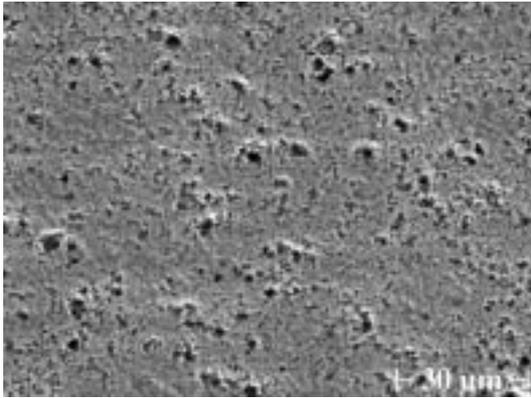
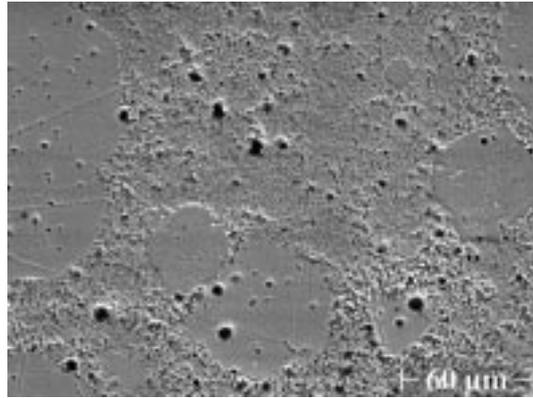


Abbildung 5.40: Rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahmen der mikrowellengesinterten Probe.

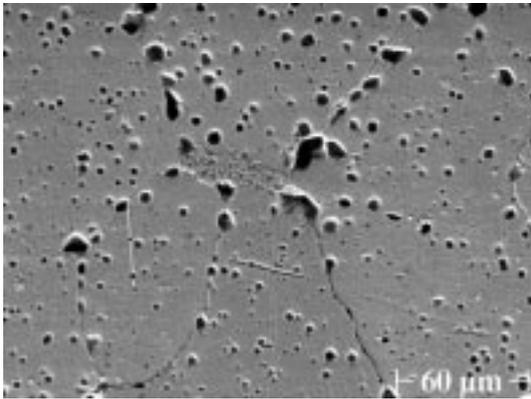
sche Aufnahmen dargestellt. Die Abfolge der Teilbilder a bis d entspricht dabei den jeweils in Abb. 5.39 eingezeichneten Messpunkten. Wie deutlich zu erkennen ist, kehrt sich die Abfolge der sich einstellenden Gefüge um. Während der Kernbereich von Probe A ein ausgeprägtes Kornwachstum aufweist (Abb. 5.40a), zeigt Probe 2 ungewachsenes Material (Abb. 5.41a). Die Übergangszonen sind sich in beiden Proben ähnlich (Abb. 5.40c und 5.41c). Diese Gefügeinversion wird durch die Inversion des aufgeprägten Temperaturgradienten verursacht. Mit der Wirkung sehr hoher Temperaturgradienten kann auch die Ausbildung des sehr feinkörnigen Gefüges an Orten höherer Temperatur erklärt werden. Die dort entstehende Flüssigphase diffundiert unter dem Einfluss des Temperaturgradienten in Zonen geringerer Temperatur (Probe A: nach außen, Probe B: nach innen). In der dadurch entstehenden Verarmungszone kann das Kornwachstum durch Ost-



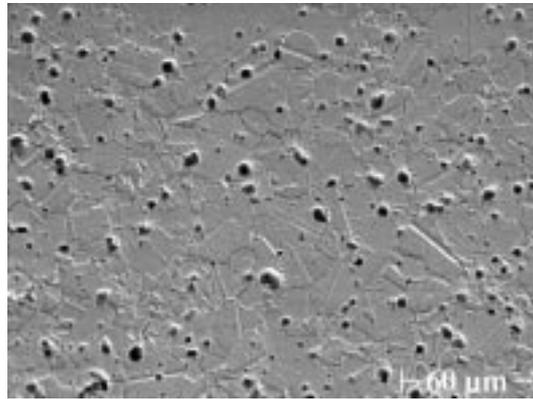
5.41a: Punkt 1



5.41b: Punkt 2



5.41c: Punkt 3



5.41d: Punkt 4

Abbildung 5.41: Rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahmen der konventionell gesinterten Probe.

waldreifung nicht ablaufen. Die Ausbildung der ringförmigen Zone wird in diesem Zusammenhang durch die Auskristallisation der Flüssigphase in kälteren Probenzonen erklärbar. Die dabei entstehende Barriere verhindert die weitere Diffusion, sodass in der unmittelbaren Randzone vor dieser Barriere Flüssigphase gestaut wird. Dieses Überangebot führt zu extremem Kornwachstum (Abb. 5.40c und Abb. 5.41c). An Probe A wurde zur Phasenanalyse ein Linescan im Röntgenmikroanalysator aufgenommen. Für Lanthan war die Konzentration zu gering, um nachgewiesen werden zu können. Das Ergebnis der Messungen innerhalb des Ringgebietes war lokal sehr unterschiedlich. Integral kann über das Gebiet eine starke Ti-Anreicherung mit einem Ti/Ba-Verhältnis von 2:1 (entsprechend der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches $3,36\text{BaTiO}_3 \cdot \text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$) gefunden werden. Lokal lassen sich die beiden Komponenten statistisch verteilt im Verhältnis 4:1 nachweisen. Innerhalb des feinkristallinen Gebietes lässt sich nur

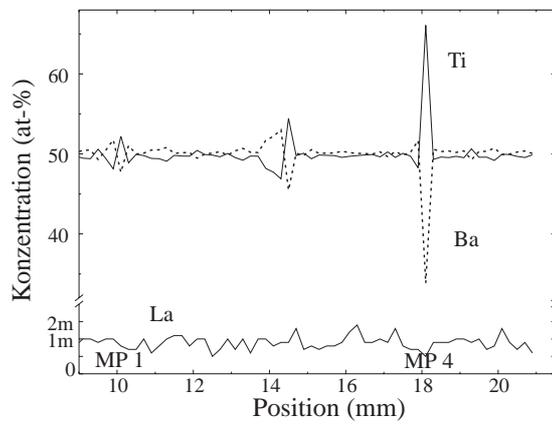
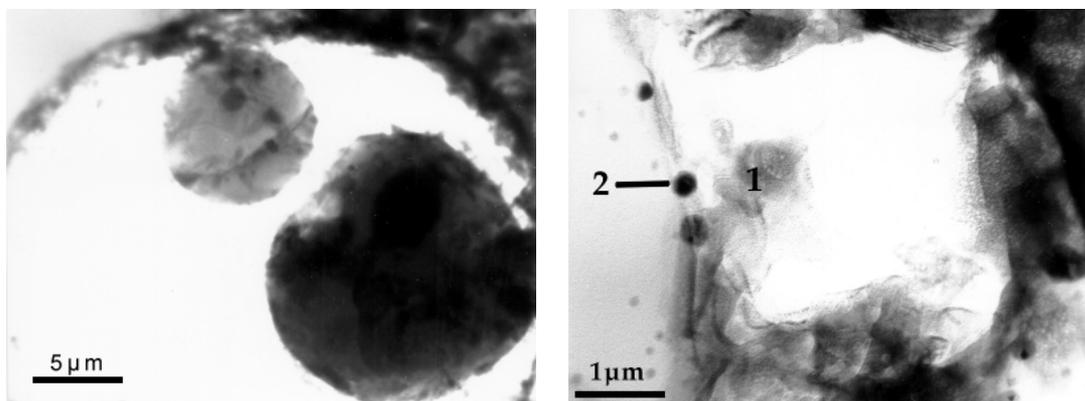


Abbildung 5.42: WDS-Analyse eines Linienscans von der Probenmitte Probe A zum Rand

Bariumtitanat nachweisen.

5.5 Sprühgetrocknete Pulverpräparate

Die Zugabe des Sinterhilfsstoffes in Form von SiC- oder SiO₂-Pulver zu dem BaTiO₃-Ausgangspulver stellt einen ersten, technisch sehr leicht zu realisierenden Ansatz dar. Bedingt durch die sehr geringen Mengen an zuzusetzender Sekundärphase (typischerweise <4-mol-%) ist die Wirksamkeit als Reaktionshilfsmittel in unteren Temperaturbereichen eingeschränkt. Verursacht wird dies durch die lokale Verteilung der Körner, was einen über die gesamte Probe gleichmäßigen Beginn der Reaktion verhindert. Ein von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Abicht verfolgter Ansatz zielt daher darauf ab, die eingesetzte Sekundärphase als sehr dünne Schicht während der Pulvervorbereitung auf die BaTiO₃-Körnchen aufzubringen. Neben den technologischen Schwierigkeiten der Herstellung derartiger Pulver [GABLENZ ET AL., 1998] stellt der analytische Nachweis der Strukturausbildung ein enormes präparatives Problem dar. In Abbildung 5.43



5.43a: Übersichtsaufnahme

5.43b: Detailaufnahme; deutlich ist die Kristallisation der Probe zu erkennen

Abbildung 5.43: Hellfeldabbildung der ionengedünnten Pulverpräparate

sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen derartiger beschichteter Pulver zu sehen. In diesem speziellen Fall bestand das Pulver aus einem etwa 1-2 µm großen TiO₂-Kern, der von einer BaCO₃ Hülle umgeben war. Die Pulver wurden, da sie für eine direkte Durchstrahlung zu dick waren, in Harz eingebettet und im Dünnschliffverfahren präpariert. Bedingt durch die mangelhafte Temperaturbeständigkeit des Pulvers wurde die ursprüngliche Struktur während des Ionenätzens jedoch vollständig zerstört, eine Beschichtung kann nicht nachgewiesen werden. In der Phasenanalyse lassen sich nur die einzelnen Komponenten nachweisen (Abb. 5.44), eine lokale Zuordnung zu den ursprünglichen Anordnungen ist nicht mehr möglich. Eine neue erfolversprechende Herangehensweise stellt daher die Ultramikrotomie dar. In Abbildung 5.45 sind erste transmissionselektronenmikroskopische Abbildungen derartiger Schnitte zu sehen. Die Schnittdicke

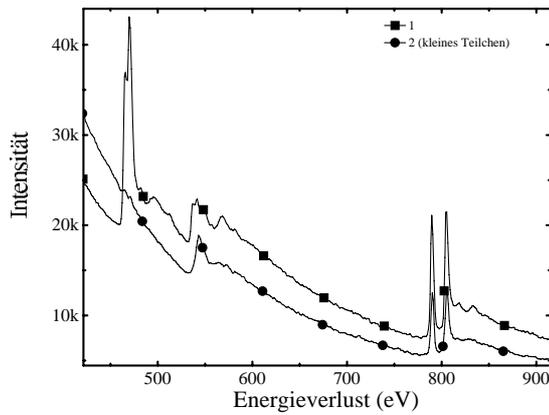
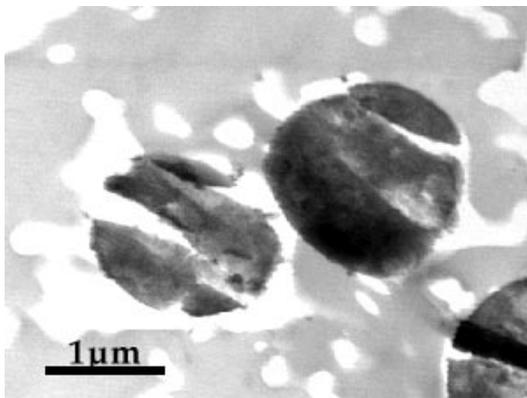
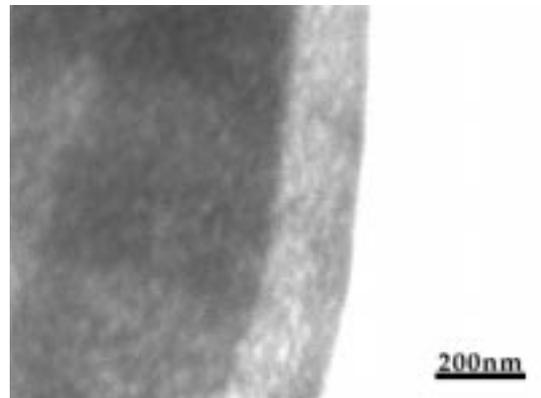


Abbildung 5.44: Energieverlustspektren zu den Messpunkten 1 und 2 in Abb. 5.43



5.45a: Übersichtsaufnahme des etwa 35 nm dicken Schnittes



5.45b: Detailaufnahme des Randbereiches eines Korns

Abbildung 5.45: RTM-TEM-Hellfeldabbildung der Ultramikrotomschnitte

betrug etwa 35 nm. Sehr deutlich ist der schichtartige Aufbau des geschnittenen Korns zu erkennen, die Beschichtung ist weitgehend in ihrer ursprünglichen Struktur erhalten. Insbesondere durch den Verzicht auf die Ionenabdünnung während der Präparation können so empfindliche Proben schonend vorbereitet werden. Damit bietet sich, aufbauend auf die methodischen Erkenntnisse der vorangegangenen Kapitel, eine neue präparative Möglichkeit, deren umfassende Erprobung im Hinblick auf eine materialwissenschaftliche Anwendung Inhalt weiterführender Arbeiten ist.

6 Zusammenfassung

Bei der Sinterung von Bariumtitanatkeramiken kommt es bei Titan-Überschuss zu der Bildung einer Flüssigphase aus $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ bei 1330°C . Wird dem System ein siliciumhaltiger Sinterhilfsstoff beigemischt, bildet sich Fresnoit ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$). Diese Phase stellt während des Sintervorganges bei 1260°C den wesentlichen Bestandteil einer gut benetzenden Flüssigphase dar, mit deren Auftreten die Kornwachstumsbedingungen und damit das Verdichtungsverhalten der Keramik verbessert werden. Als Sinterhilfsstoff wurde im Rahmen dieser Arbeit entweder SiC oder SiO_2 in einer Konzentration von 4 mol-% eingesetzt.

Wesentlicher Inhalt der Arbeit war es, den Ablauf der Bildung von Fresnoit als Festphasenreaktion bei Temperaturen unterhalb der Flüssigphasenbildung zu untersuchen. Dazu wurden Probenchargen mit der jeweiligen Sekundärphase im Temperaturbereich von 600 bis 1100°C gegläht. Die Temperatur wurde auf konventionelle Weise und durch Mikrowellenheizung eingestellt. Die Aufheizung erfolgte mit einer Heizrate von $10\text{ K}/\text{min}$, nach Erreichen der gewählten Temperatur wurde diese für 10 min gehalten. Im Fall der Nutzung von Mikrowellen kommt dem SiC als Suszeptor die Aufgabe zu, das Aufheizverhalten der Keramik zu verbessern.

Für die Aufklärung der Morphologie und der Phasenausbildung in realen Sinterkeramiken kamen vor allem raster- und transmissionselektronenmikroskopische Verfahren zum Einsatz. Bereits existierende Verfahren der Materialanalyse wurden im Hinblick auf die spezifischen Probleme des Materialsystems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04\text{ SiC}$ bzw. $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04\text{ SiO}_2$ adaptiert, um sichere qualitative und quantitative Aussagen treffen zu können. Zur Abbildung der Gefügeausbildung und zur Bestimmung der Korngrößen wurden rasterelektronenmikroskopische Sekundärelektronenaufnahmen genutzt. Die untersuchten Proben waren nichtleitend, was in herkömmlichen Rasterelektronenmikroskopen zu Abbildungsproblemen durch Aufladungserscheinungen führt. Durch den Einsatz der ESEM-Technik konnte dieses Problem ohne das sonst übliche Aufdampfen leitfähiger Beschichtungen mit Erfolg umgangen werden. Die Phasenanalytik an durchgesinterten Probenoberflächen mit dem Ziel des Nachweises der Phasenausbildung wurde durch quantitative WDS an der Mikrosonde Cameca durchgeführt. Hochaufgelöste elektronenmikroskopische Abbildungen von Korngrenzen und Reaktionszonen in Verbin-

dung mit EELS- und EDX-Messungen zur Phasenidentifikation und Aufklärung von Reaktionswegen erfolgte mit dem analytischen RTEM VG HB 501 UX.

Im Rahmen der Messungen wurden EEL-Standardspektren verschiedener Titanate aufgenommen, da nicht in jedem Fall geeignete Daten aus der Literatur vorlagen. Diese Spektren wurden zur eindeutigen Identifikation eventuell auftretender Reaktionsphasen durch Fingerprintverfahren benötigt.

Ein wesentliches Ziel der Arbeit war es, den Einfluss der Art des Energieeintrages in den Sinterkörper in Abhängigkeit vom gewählten Sinterhilfsstoff zu klären. Folgende Erkenntnisse konnten gewonnen werden:

- ▷ Wird SiC als Sinterhilfsstoff eingesetzt, beginnt dessen Oxidation durch die Reaktionsführung an Luft bei 700°C und ist bei 1100°C vollständig abgeschlossen.
- ▷ Ein kohlenstoffhaltiger Layer als Resultat der SiC-Zersetzung konnte nicht nachgewiesen werden.
- ▷ Im Temperaturbereich bis 600°C kann keine Reaktion einer der beteiligten Komponenten nachgewiesen werden.
- ▷ Bei Temperaturen ab 700°C beginnt die Fresnoitbildung als Festphasenreaktion lokal begrenzt auf die unmittelbaren Kontaktstellen zwischen BaTiO₃ und SiC bzw. SiO₂. Damit befinden sich die Ergebnisse in Übereinstimmung mit Messungen an Modellsubstanzen [SENZ ET AL., 1998].
- ▷ Im Temperaturbereich zwischen 900 und 1000°C lassen sich Ti-freie Bariumsilikatschichten nachweisen. Als möglicher Fresnoitbildungsmechanismus kann daraus folgendes Modell entwickelt werden: 1. SiC wird thermisch zu Oxicarbide oxidiert. Auf Grund der höheren Mobilität des Ba²⁺-Ions diffundiert zunächst Ba aus angrenzenden Bariumtitanatbereichen in diese Oxicarbidschicht. Bei Temperaturen über 1000°C wird durch den Einbau von Titan die Fresnoitbildung abgeschlossen.
- ▷ Eine Ausbreitung des Fresnoites über den ursprünglichen Raum der zugegebenen Sekundärphase hinaus konnte im Temperaturbereich bis 1100°C nicht beobachtet werden.
- ▷ Ein deutliches Kornwachstum beginnt bei Temperaturen oberhalb 1100°C .

Die sich im System BaTiO₃ · 0,04 SiC in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur bei konventioneller Sinterung ausbildenden Phasen sind in Tabelle 6.1, die bei Mikrowellensinterung entstehenden in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die bei 1350°C gesinterten Finalkeramiken zeigen Unterschiede bei der erreichten Korngröße in Abhängigkeit vom Sinterverfahren. Die konventionell gesinterten Proben

Tabelle 6.1: Phasenausbildung im System $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$ bei konventioneller Sinterung

Temperatur (°C)	BaTiO_3	SiC	SiC_xO_y	$\text{Ba}_w\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$	$\text{Ba}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$
600	x	x	-	-	-	-
700	x	x	x	-	-	x
900	x	x	-	x	-	x
1000	x	-	-	x	-	x
1100	x	-	-	-	-	x

Zeichenerklärung: x ... Phase kann nachgewiesen werden

Tabelle 6.2: Phasenausbildung im System $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$ bei Mikrowellensinterung

Temperatur (°C)	BaTiO_3	SiC	SiC_xO_y	$\text{Ba}_w\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$	$\text{Ba}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$
600	x	x	-	-	-	-
700	x	x	-	-	-	(x)
800	x	x	x	-	-	x
1000	x	-	-	-	x	x
1350	x	-	-	-	-	x

Zeichenerklärung: x ... Phase kann nachgewiesen werden

bildeten im Mittel $17,7 \mu\text{m}$ große Körner aus, Unterschiede in der Gefügeausbildung traten nicht auf. Bei den mikrowellengesinterten Proben stellten sich bei SiO_2 -Zugabe Korngrößen von $25,4 \mu\text{m}$ und bei SiC-Zugabe von $17,7 \mu\text{m}$ ein. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied ist ein veränderter Keimbildungsmechanismus in der Anfangsphase des Kornwachstums. Durch die gleichmäßigere Aufheizung des Sinterkörpers bei der Mikrowellensinterung können sich mehr Kristallisationskeime bilden. Dadurch können mehr Körner auf Kosten der Größe des einzelnen Kornes wachsen.

Aus den gewonnenen Daten konnte kein signifikanter Unterschied zwischen einer Sinterung mit Mikrowellen und einer konventionellen Widerstandsheizung gefunden werden. Insbesondere konnte keine der vermuteten partiellen Überhitzungen von SiC-Körnern in dem Mikrowellenfeld mit einer daraus resultierenden veränderten Reaktionskinetik gefunden werden. Eine in der Literatur diskutierte elektroponderomotive Kraft als treibendes Element in der Reaktionskinetik bei Mikrowellennutzung kann für dieses Stoffsystem mit dem Auftreten der Flüssig-

phase vernachlässigt werden.

Es konnte der Nachweis erbracht werden, dass hochaufgelöste Nanoanalytik in dem gewählten Materialsystem sowohl von der gerätetechnischen Basis und den damit zur Verfügung stehenden Methoden als auch von den probenspezifischen Gegebenheiten her mit Erfolg durchgeführt werden kann.

Literaturverzeichnis

- ABICHT, H.-P.; DERLING, S.: Zum Mikrowellensintern von Funktionskeramik auf der stofflichen Basis von Bariumtitanaten. In: WILLERT-PORADA, M. (Hrsg.), *Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie*. Aachen: Shaker Verlag, 1998. S. 247–272.
- AKEN, P. A. v.; SHARP, T. G.; SEIFERT, F.: Electron-beam induced amorphization of stishovite: Silicon-coordination change observed using Si K-edge extended energy-loss fine structure. *Phys Chem Minerals* 25 (1998), S. 83–93.
- ANANTHAKUMAR, S.; HAREESH, U. S.; DAMODARAN, A. D.; WARRIER, K. G. K.: Microwave processing of boehmite coated SiC composite precursors for alumina - silicon carbide nanocomposites. *Journal of Materials Science Letters* 17(2) (1998), S. 145–148.
- BARBER, D. J.: Radiation damage in ion-milled specimens: characteristics, effects and methods of damage limitation. *Ultramicroscopy* 52 (1993), S. 101–125.
- BATSON, P. E.: Electron energy loss studies in semiconductors. In: DISKO, M.; AHN, C.; FULTZ, B. (Hrsg.), *Transmission electron energy loss spectrometry in materials sciences*. 1991. S. 183–216.
- BATSON, P. E.: Spatial resolution in electron energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy* 47 (1992), S. 133–144.
- BATSON, P. E.: Silicon L_{2,3} near-edge fine structure in confined volumes. *Ultramicroscopy* 50 (1993), S. 1–12.
- BERTAUD, A.; BADOT, J.: High Temperature Microwave Heating in Refractory Materials. *J Microwave Power* 11(4) (1976), S. 315–320.
- BOOSKE, J. H.; COOPER, R. F.; FREEMAN, S. A.: Microwave enhanced reaction kinetics in ceramics. *Materials Research Innovations* 1(2) (1997), S. 77–84.
- BRYDSON, R.; SAUER, H.; ENGEL, W.; HOFER, F.: Electron energy-loss near-edge structures at the oxygen K edges of titanium (IV) oxygen compounds. *J Phys Condens Matter* 4 (1992), S. 3429–3437.

- BRYDSON, R.; SAUER, H.; ENGEL, W.; ZEITLER, E.: EELS as a fingerprint of the chemical co-ordination of light elements. *Microsc Microanal Microstruct* 2 (1991), S. 159–169.
- COLLIEX, C.; LEFEVRE, E.; TENCE, M.: High spatial resolution mapping of EELS fine structures. *Inst Phys Conf Ser* 138(2) (1993), S. 25–30.
- COLLIEX, C.; TREBBIA, P.: Performance and applications of electron energy loss spectroscopy in STEM. *Ultramicroscopy* 9 (1982), S. 259–266.
- COLLIEX, C.: An illustrated review of various factors governing the high spatial resolution capabilities in EELS microanalysis. *Ultramicroscopy* 18 (1985), S. 131–150.
- CONARD, T.; PHILIPPE, L.; THIRY, P.; LAMBIN, P.; CAUDANO, R.: Electron energy loss spectroscopy and Dynamics of SrTiO₃ (100). *Surface Science* 287/288 (1993), S. 382–385.
- DAVIDSON, C.: XMAQuant. 1993.
- DELERUE, C.; LANNOO, M.; ALLAN, G.: Calculations of the electron-energy-loss spectra of silicon nanostructures and porous silicon. *Phys Rev B* 56(23) (1997), S. 15306–15313.
- DERLING, S.: *Grundlegende Untersuchungen zum Mikrowellensintern von Funktionskeramiken auf der Basis von Bariumtitanat*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle, 1997.
- DERLING: priv. Mitteilung. 1998.
- EGERTON, R. F.; YANG, Y.-Y.; CHEN, F. Y. Y.: EELS of "thick" specimens. *Ultramicroscopy* 38 (1991), S. 349–352.
- EGERTON, R. F.: K-shell ionization cross-sections for use in microanalysis. *Ultramicroscopy* 4 (1979), S. 169–179.
- EGERTON, R. F.: *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. New York: Plenum Press, 1986.
- EGERTON, R.; LEAPMAN, R. D.: Quantitative electron energy-loss spectroscopy. In: REIMER, L. (Hrsg.), *Energy-filtering transmission electron microscopy*, Bd. 71 von *Springer Series in Optical Sciences*. Berlin: Springer-Verlag, 1989. S. 269–290.
- ENGELS, S.: *Anorganische Festkörperreaktionen*. Berlin: Akademie-Verlag, 1989.

-
- ENGLER, N.: *Quantitative Röntgenmikroanalyse an Bariumtitanat-Keramiken*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle, 1997.
- FREEMAN, S. A.; BOOSKE, J. H.; COOPER, R. F.: Modeling and numerical simulations of microwave-induced ionic transport. *Journal of Applied Physics* 83 (11) Part 1 (1998), S. 5761–5772.
- GABLENZ, S.; VÖLTZKE, D.; ABICHT, H.-P.; NEUMANN-ZDRALEK, J.: Preparation of fine TiO₂ powders via spray hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. *J Mat Sci Lett* 17 (1998), S. 537–539.
- GEIGER, J.; KATTERWE, H.: Electron energy loss study of titanium dioxide, barium titanate and silica in the range between 0.02 and 2 eV. *Z Physik B* 29 (1978), S. 113–120.
- GOLDSTEIN, J.; COSTLEY, J.; LORIMER, G.; REED, S. J.: In: *Scanning Electron Microscopy*. 1977. S. 315.
- GOLDSTEIN, J.; WILLIAMS, D.: Quantitative X-Ray analysis. In: JOY, D. C.; ROMING JR., A. D.; GOLDSTEIN, J. I. (Hrsg.), *Principles of analytical electron microscopy*. New York London: Plenum Press, 1986. S. 155–218.
- GUERLIN, T.: *Vergleichende Untersuchungen der Perovskite Calcium-, Strontium- und Bariumtitanat mit Hilfe der kantennahen Feinstruktur in Elektronenenergieverlustspektren*. Berlin: Wissenschaft und Technik Verlag Gross, 1996.
- HAMLIN: priv. Mitteilung. 1998.
- HOFER, F.; WARBIHLER, P.; GROGGER, W.: Imaging of nanometer-sized precipitates in solids by electron spectroscopic imaging. *Ultramicroscopy* 59 (1995), S. 15–31.
- HOFER, F.; WILHELM, P.: EELS microanalysis of the elements Ca to Cu using M23 edges. *Ultramicroscopy* 49 (1992), S. 189–197.
- HOFER, F.: EELS Quantification of M edges by using oxidic standards. *Ultramicroscopy* 21 (1987), S. 63–68.
- HOFER, F.: Inner-shell ionization. In: REIMER, L. (Hrsg.), *Energy-filtering transmission electron microscopy*, Bd. 71 von *Springer Series in Optical Sciences*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1995. S. 225–268.
- ISAACSON, M.: Simple considerations on microanalysis using electron beams. *Ultramicroscopy* 49 (1993), S. 171ff.

- JANNEY, M. A.; KIMREY, H. D.; ALLEN, W. R.; KIGGANS, J. O.: Enhanced diffusion in sapphire during microwave heating. *Journal of Materials Science* 32(5) (1997), S. 1347–1355.
- JEANGUILLAUME, C.; KRIVANEK, O.; COLLIEX, C.: Optimum design and use of homogeneous magnetic field spectrometers in EELS. *Inst Phys Conf* 61(4) (1981), S. 189–192.
- JOHNSON, D.: Microwave Heating of grain Boundaries in ceramics. *J Am Ceram Soc* 74(4) (1991), S. 849–850.
- JOY, D. C.; ROMING JR., A. D.; GOLDSTEIN, J. I. (Hrsg.): *Principles of analytical electron microscopy*. New York London: Plenum Press, 1986.
- KIRBY, K. W.; WECHSLER, B. A.: Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System. *J Am Ceram Soc* 74(8) (1991), S. 1841–1847.
- KÖPPEN, N.; DIETZEL, A.: Über das System BaO-TiO₂-SiO₂. *Glastechn Ber* 49(9) (1976), S. 199–206.
- LEINEN, D.; FERNANDEZ, A.; ESPINOS, J. P.; GONZALEZ; ELIPE, A. R.: *Applied Physics a Materials Science and Processing* 63(3) (1996), S. 237–242.
- LEVINSON, M.: 1965.
- LICHTENBERGER, O.; NEUMANN, D.: A study of Si-L and O-K ELNES in plant material: SiO₂, Ca- and Zn-silicate in Minuarti. *Journal of Microscopy Oxford* 183 Part 1 (1996), S. 45–52.
- LIE, K.; HOLMESTAD, R.; MARTHINSEN, K.; HOIER, R.: Experimental and theoretical investigations of EELS near-edge fine structure in TiAl with and without ternary addition of V, Cr, or Mn. *Phys Rev B* 57(3) (1998), S. 1585–1593.
- MAHLIS, T.; CHENG, S.; EGERTON, R.: EELS log-ratation technique for specimen-thickness measurements in the TEM. *J electr microsc techn* 8 (1988), S. 193–200.
- MCCOMB, D.; HOWIE, A.: Valence loss spectroscopy of zeolites using STEM. In: *EMAG-MICRO 89*. London: IOP Publishing Ltd., 1989. S. 59–62.
- MICHAEL, J. R.: *Microbeam Analysis* S. 60–64. Auflösung vom hb501.
- MOZDZIERZ, N.; BACKHAUS-RICOULT, M.; IMHOFF, D.: Nanoscale Study of Structure an Chemical Composition of Nanoannealed/Annealed SiC/C/SiC Composites by EELS, EDX and HREM. In: *ICEM 13*. Paris, 1994.
- MÜLLER; HÄRDTL: *Appl Phys A* 49 (1989), S. 75.

-
- MUROOKA, Y.; YUAN, J.: Electron Beam induced nanoscale chemical reactions. *Inst Phys Conf Ser* 138(2) (1993), S. 71–74.
- NEUMANN-ZDRALEK, J.; KOSCHEL, F.; RÖDER, A.; ABICHT, H.-P.; ENGLER, N.; RIEMANN, A.: Nanoscopic phase-analysis of SiC containing BaTiO₃-ceramic. *Fresenius J Anal Chem* 361 (1998), S. 562–564.
- POE, B.; SEIFERT, F.; SHARP, T.; WU, Z.: ELNES spectroscopy of mixed Si coordination minerals. *Phys Chem Minerals* 24 (1997), S. 477–487.
- RASE, D. E.; ROY, R.: Phase Equilibria in the System BaO-SiO₂. *J Am Ceram Soc* 38(11) (1955), S. 389–395.
- REED, S. J. B.: Wavelength Dispersive Spectrometry: A review. In: WILLIAMS, D.; GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. (Hrsg.), *X-Ray spectrometry in electron beam instruments*. New York: Plenum Press, 1995. S. 221–238.
- REIMER, L.: *Transmission Electron Microscopy*, Bd. 36 von *Springer Series in Optical Sciences*. Berlin: Springer-Verlag, 1989.
- REZ, P.; WEISS, J. K.; MEDLIN, D. L.; HOWITT, D. G.: Direct Measurement of the Radiolytic Transformation of thin Films of Titanium Dioxide using EELS. *Microsc Microanal Microstruct* 6 (1995), S. 433–440.
- REZ, P.; WENG, X.; MA, H.: The interpretation of near edge structure. *Microsc Microanal Microstruct* 2 (1991), S. 143–151.
- REZ, P.: Cross-sections for energy loss spectrometry. *Ultramicroscopy* 9 (1982), S. 283–288.
- REZ, P.: Energy loss fine structure. In: DISKO, M.; AHN, C.; FULTZ, B. (Hrsg.), *Transmission electron energy loss spectrometry in materials sciencs*. 1991. S. 107–130.
- RÖDER, A.; NEUMANN-ZDRALEK, J.: Energiegefilterte Abbildung nonoskopischer Strukturen am Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop HB 501-UX. Abschlussbericht FKZ 023A040182, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik, 1994a.
- RÖDER, A.; NEUMANN-ZDRALEK, J.: Sekundärelektronen-Nanoanalytik mit dem Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop. Abschlussbericht FKZ 030A030182, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik, 1994b.
- RYBAKOV, K.; SEMENOV, V.; FREEMAN, S.; BOOSKE, J.; COOPER, R.: Dynamics of microwave-induced currents in ionic crystals. *Phys Rev B* 55(6) (1997), S. 3559–3567.

- SCHAMM, S.; KIHN, Y.; SEVELY, J.; LESPIAUX, D.; LANGLAIS, F.: Use of plasmon and core excitation signals for the study of a silicon carbide based ceramic. *Electron Microscopy 1* (1992), S. 277–278.
- SCHATTSCHEIDER, P.; JOUFFREY, B.: Plasmons and Related Excitations. In: REIMER, L. (Hrsg.), *Energy-filtering transmission electron microscopy*, Bd. 71 von *Springer Series in Optical Sciences*. Berlin: Springer Verlag, 1995. S. 151–224.
- SCHNEIDER, R.: *Charakterisierung der Mikrochemie von Grenzschichten in keramischen Verbundwerkstoffen durch Methoden der analytischen Elektronenmikroskopie*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle, 1995.
- SCHNEIDER, R.: Chemical-bond analysis of nanostructured materials using near-edge fine structures (ELNES). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 361(6–7) (1998), S. 527–531.
- SENZ, S.; GRAFF, A.; BLUM, W.; HESSE, D.: Orientation Relationships of Reactively Grown Ba₆TiSi₂O₈ on BaTiO₃ (001) Determined by X-ray Diffractometry. *J Am Ceram Soc* 81(5) (1998), S. 1317–21.
- TENCÉ, M.; WALLS, M. G.; JEANGUILLAUME, C.; COLLIEX, C.; THOMAS, X.; JBARA, O.; CAZAUX, J.: Electron irradiation effects: a time-energy representation. In: *EMAG-MICRO 89*, Bd. 98 von *Inst. Phys. Conf. Ser.* London, 1989. S. 311–314.
- THUMM, M.: Moderne Mikro- und Millimeterquellen für die Materialprozesstechnik. In: WILLERT-PORADA, M. (Hrsg.), *Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie*. Aachen: Shaker Verlag, 1998. S. 2–28.
- WEISS, J. K.; CARPENTER, R. W.: Factors limiting the spatial resolution and sensitivity of EELS microanalysis in a STEM. *Ultramicroscopy* 40 (1992), S. 339–351.
- WERNICKE: *Phil Res Repts* 31 (1976), S. 526. Diffusionskoeffizienten BaTiO₃.
- WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B.: *Spectrometry. Transmission electron microscopy*. New York: Plenum Press, 1996.
- WILLIAMS, D. B.; MICHAEL, J. R.; GOLDSTEIN, J. I.; ROMING JR., A. D.: Definition of the spatial resolution of X-ray microanalysis in thin foils. *Ultramicroscopy* 47 (1992), S. 121–132.
- WROE, R.; ROWLEY, A. T.: Evidence for a non-thermal microwave effect in the sintering of partially stabilized zirconia. *Journal of Materials Science* 31(8) (1996), S. 2019–2026.

WU, Z. Y.; SEIFERT, F.; POE, B.; SHARP, T.: Multiple-scattering calculations for SiO₂ polymorphs: A comparison to ELNES and XANES spectra. *Journal of Physics Condensed Matter* 8(19) (1996), S. 3323–3336.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Phasendiagramm des Systems $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$	5
2.2	DTA-Analyse von $\text{BaTiO}_3 \cdot \text{SiC}$	7
2.3	Diffusionswege in polykristallinen Festkörpern	8
2.4	Platzwechselmechanismen von Atomen in Kristallgittern	10
2.5	Eindringtiefe von Mikrowellen in BaTiO_3 -Pulver	16
3.1	Wechselwirkungsmechanismen Elektronenstrahl-Probe	18
3.2	Röntgen-Emissionslinienschema	19
3.3	Strahlengang im Rowlandkreis	21
3.4	Auflösungsvermögen von WD-Spektrometern	21
3.5	Geometrie des EDX-Experimentes	23
3.6	Absorptionslänge in dünnen Folien	25
3.7	Vergleich des Auflösungsvermögens von EDS/WDS	26
3.8	Typisches EEL-Spektrum	27
3.9	Schematische Darstellung einer Kantenanregung	30
3.10	magnetisches Sektorspektrometer	31
3.11	Geometrie zum EELS-Experiment	32
3.12	Winkelabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte	35
3.13	Plasmonenweglängen	39
3.14	Berechnete Strahldurchmesser (FWHM) am HB 501	42
3.15	Elektronenstrahlaufweitung in Festkörpern	43
3.16	Strahlaufweitung in dünnen Proben	44
4.1	Philips XL 30 ESEM FEG	56
4.2	Die Elektronenstrahlmikrosonde <i>Cameca</i>	57
4.3	RTEM VG HB 501UX	58
4.4	Schnittskizze durch das analytische Rastertransmissionselektronenmikroskop HB 501 UX	60
4.5	Bildaufnahmesystem am HB 501 UX	60
5.1	Elementarzelle von BaTiO_3	62
5.2	Standardspektren von BaTiO_3	62
5.3	Elementarzelle von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$	63

5.4	Standardspektren von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$	64
5.5	Standardspektren von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$	65
5.6	Elementarzelle von BaTi_4O_9	66
5.7	Energieverlustspektren von BaTi_4O_9	66
5.8	Energieverlustspektren von $\text{BaTi}_9\text{O}_{19}$	67
5.9	Energieverlustspektren von $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	67
5.10	Energieverlustspektren von SiC und SiO_2	68
5.11	RTEM-Hellfeldabbildung und Energieverlustspektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=600^\circ\text{C}$	70
5.12	ESEM-Gefügaufnahme, RTEM-Hellfeldabbildung und Energieverlustspektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=700^\circ\text{C}$	71
5.13	ESEM-Gefügaufnahmen des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=900^\circ\text{C}$	72
5.14	RTEM-Hellfeldabbildung und Energieverlustspektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=900^\circ\text{C}$	72
5.15	Ausbildung einer Bariumsilikatphase in $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$ nach einer Wärmebehandlung von 900°C	73
5.16	RTEM-Hellfeldabbildung und Gefügebildung des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1000^\circ\text{C}$	74
5.17	Phasenidentifikation im System $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1000^\circ\text{C}$, im Bereich der Ti-L _{2,3} und O-K-Anregung.	74
5.18	Energieverlustspektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1000^\circ\text{C}$	75
5.19	ESEM-Gefügebildung, RTEM-Hellfeldabbildung und Spektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1100^\circ\text{C}$	76
5.20	RTEM-Aufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1200^\circ\text{C}$	76
5.21	Bruchflächenaufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1350^\circ\text{C}$	77
5.22	Phasenanalyse eines Zwickelbereiches im System $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,K}=1350^\circ\text{C}$	78
5.23	Rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=600^\circ\text{C}$	79
5.24	Abbildung und Phasenanalyse des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=700^\circ\text{C}$	79
5.25	ESEM Gefügaufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=800^\circ\text{C}$	80
5.26	RTEM Hellfeldabbildung des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=800^\circ\text{C}$	81
5.27	RTEM-Abbildung und EEL-Spektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=800^\circ\text{C}$	81
5.28	Elektronenmikroskopische Abbildung der Sinterprobe des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=900^\circ\text{C}$	82

5.29	ESEM-Gefügeaufnahmen des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=1000^\circ\text{C}$	82
5.30	RTEM-Hellfeldabbildung und EEL-Spektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=1000^\circ\text{C}$	83
5.31	EEL-Spektren zur Bariumsilikatphase des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=1000^\circ\text{C}$	84
5.32	Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahme einer Bruchfläche des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiC}$, $T_{S,MW}=1350^\circ\text{C}$	85
5.33	Bruchflächenaufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiO}_2$, $T_{S,MW}=1350^\circ\text{C}$	87
5.34	REM Bruchflächenaufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiO}_2$, $T_{S,K}=1350^\circ\text{C}$	88
5.35	RTEM-Hellfeldaufnahme und EEL-Spektren des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiO}_2$, $T_{S,MW}=700^\circ\text{C}$	88
5.36	Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahme des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiO}_2$, $T_{S,MW}=900^\circ\text{C}$	89
5.37	RTEM-Aufnahmen des Kontaktbereiches eines SiO_2 -Korns mit einem BaTiO_3 -Korn, $T_S=900^\circ\text{C}$	90
5.38	RTEM-Übersichtsaufnahme, des Systems $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,04 \text{ SiO}_2$, $T_{S,MW}=1000^\circ\text{C}$	90
5.39	Optische Gefügeaufnahme der Proben $\text{La}_{0,002}\text{Ba}_{0,998}\text{Ti}_{1,01}\text{O}_{3,02}$ mit eingezeichneten Messpunkten	91
5.40	Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahmen der mikrowellengesinterten Probe.	92
5.41	Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahmen der konventionell gesinterten Probe.	93
5.42	WDS-Analyse der Gradientenprobe	94
5.43	Hellfeldabbildung der ionengedünnten Pulverpräparate	95
5.44	Energieverlustspektren zu den Messpunkten 1 und 2 in Abb. 5.43	96
5.45	RTEM-Hellfeldabbildung der Ultramikrotomschnitte	96

Danksagung

Herrn Dr. habil. A. Röder danke ich für die Aufgabenstellung sowie seine langjährige intensive wissenschaftliche wie persönliche Anteilnahme am Fortgang der Arbeiten.

Herrn Prof. Dr. Abicht danke ich für die bereitwillige und umfassende Unterstützung bei der Ausgestaltung des Themas sowie die finanzielle Förderung.

Für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft bei der Bedienung des HB 501 UX, insbesondere für seine von mir unerreichten Justagefähigkeiten, danke ich Herrn F. Syrowatka.

Den Herren A. Riemann und N. Engler danke ich für ihre Mithilfe bei einigen Messungen sowie der Präparation der Proben.

Herrn Dr. F. Koschel sowie Herrn Dr. St. Derling danke ich für die Herstellung der Sinterproben sowie für die aufschlussreichen Diskussionen über das Mikrowellensintern von Keramiken.

Herrn S. Gablenz danke ich für die Bereitstellung der sehr interessanten Pulverpräparate, die sich leider nur so schwierig präparieren lassen.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dräger, insbesondere Herrn H. Mähl, danke ich für die Möglichkeit, Messungen an der Mikrosonde durchführen zu können.

Herrn M. Mitte danke ich für die wertvollen Diskussionen während der Korrekturphase dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Babett Zdralek.

Lebenslauf

- 3.10.1966 geboren in Halle (Saale)
- 1973-1983 Besuch der polytechnischen Oberschule in Halle
- 1983-1985 Besuch der erweiterten polytechnischen Oberschule, Abitur
- 1985-1987 18-monatiger Grundwehrdienst
- 1987-1992 Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Abschluß als Diplom-Physiker
Thema der Diplomarbeit: "Quantitative Elektronenenergieverlustspektroskopie am analytischen Rastertransmissionselektronenmikroskop HB 501 UX"
- seit 1993 wissenschaftlicher Mitarbeiter an mehreren Projekten des Themenbereiches analytische Elektronenmikroskopie
- 1996 Beginn der Dissertation

Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Dissertation wurde bisher an keiner Hochschule oder Universität vorgelegt.

Halle, 1. Juli 1999