

Masterarbeit

Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von Donator- dotiertem Bariumtitanat als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck

erstellt am

Lehrstuhl für Physikalische Chemie



Vorgelegt von:
Michael Leprich
0635078

Betreuer/Gutachter:
Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.mont. Wolfgang Preis

Leoben, 01.07.2016

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit/Bachelorarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

DANKSAGUNG

Ich bedanke mich bei meinem Betreuer Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.mont. Wolfgang Preis für die Möglichkeit diese Masterarbeit durchzuführen und für die gute Betreuung.

Mein Dank gilt auch der Montanuniversität Leoben, die diese Masterarbeit finanziell unterstützt hat.

Ich bedanke mich bei DI Johannes Hofer für die fachliche Hilfe im chemischen Labor.

Ich bedanke mich bei den Mitarbeitern des Instituts für Metallkunde, insbesondere bei Gerhard Hawranek, die die REM-Aufnahmen und EDX-Spektren aufgenommen haben.

Ich bedanke mich bei DI Peter Gsaxner für die technische Unterstützung bei der Inbetriebnahme der Messapparatur.

Außerdem bedanke ich mich bei meinen Kollegen am Lehrstuhl für Physikalische Chemie für den immer wieder erheiternden und ermunternden Input.

Kurzfassung

Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von Donator-dotiertem Bariumtitanat als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck

Primäres Ziel dieser Arbeit war ein besseres Verständnis der elektrischen Eigenschaften von Donator-dotiertem Bariumtitanat als Funktion der Temperatur, im Bereich von Raumtemperatur bis ca. 900°C, sowie die Interpretation der Ergebnisse anhand defektchemischer Modelle. Zu diesem Zweck wurden zwei unterschiedliche Zusammensetzungen ($\text{Ba}_{0,979}\text{La}_{0,021}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0,979}\text{La}_{0,021}\text{Ti}_{1,01}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$) über eine Adaption der Pechini-Methode synthetisiert. Das erhaltene Pulver wurde in einer Rollbankmühle gemahlen, isostatisch gepresst, und bei 1350°C gesintert. Die scheibchenförmigen Proben wurden an ihren Stirnflächen mit dünnen Schichten kontaktiert und über Impedanz-Spektroskopie, als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, charakterisiert. Neben den Leitfähigkeiten von Bulk und Korngrenzen, wurde auch die Dielektrizitätskonstante aus diesen Messungen erhalten und im Sinne des Curie-Weiss-Gesetzes interpretiert.

Abstract

Characterization of the electrical properties of donor-doped barium titanate as a function of temperature and oxygen partial pressure

The primary objective of this work was a better insight into the electrical properties of donor doped barium titanate as a function of temperature ranging from room temperature to approximately 900°C, as well as interpretation of the results using defect chemical models. To this end, two different chemical compositions ($\text{Ba}_{0,979}\text{La}_{0,021}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0,979}\text{La}_{0,021}\text{Ti}_{1,01}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$) were synthesized using an adaption of the Pechini method. The resulting powder was ball-milled, isostatically pressed, and sintered at 1350°C. The disk-shaped pellets were contacted via thin layers on the top faces and characterized by impedance spectroscopy as a function of temperature and oxygen partial pressure. Apart from the conductivities of bulk and grain boundaries, the dielectric constant was obtained from the impedance measurements and interpreted in terms of the Curie-Weiss-law.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	1
2 AUFGABENSTELLUNG.....	2
2.1 Problemstellung	2
2.2 Zielsetzung	2
3 PROBENPRÄPARATION.....	3
3.1 Synthese.....	3
3.2 Mahlen.....	3
3.3 Pressen.....	5
3.4 Sintern	6
3.5 Abmessungen und Dichten.....	8
3.6 Probenkontaktierung für EIS (Elektrochemische Impedanzspektroskopie).....	9
3.6.1 Temperaturbereich 30 – 400°C.....	9
3.6.2 Temperaturbereich 350 – 800°C.....	10
3.6.3 Temperaturbereich 750 – 900°C sowie pO ₂ -Variation.....	10
3.7 Probenvorbereitung für REM	10
3.8 Probenvorbereitung für DSC.....	11
4 MIKROSTRUKTUR- UND PHASENUNTERSUCHUNG	12
4.1 Mikrostruktur – REM	12
4.1.1 Mittlere Korngrößen – REM + Linienschnitt-Methode	14
4.2 Phasenuntersuchung – EDX.....	16
4.2.1 Ti _{0,99}	16
4.2.1.1 Spektrum 1 – erste Zweitphase.....	17
4.2.1.2 Spektrum 2 – zweite Zweitphase.....	18
4.2.1.3 Spektrum 3 – Bulk.....	19
4.2.2 Ti _{1,01}	20
4.2.2.1 Spektrum 1 – erste Zweitphase.....	21
4.2.2.2 Spektrum 2 – zweite Zweitphase.....	22
4.2.2.3 Spektrum 3 – Bulk.....	23
4.2.3 Ergebnis der Phasenuntersuchung	23
5 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT.....	24

5.1	EIS – Elektrochemische Impedanzspektroskopie	24
5.1.1	Messapparatur.....	24
5.1.2	Messgeräte und Auswertungssoftware	25
5.1.3	Ersatzschaltbilder.....	25
5.1.3.1	Temperaturbereich 30 – 400°C	25
5.1.3.2	Temperaturbereich 350 – 800°C	26
5.1.3.3	Temperaturbereich 750 – 900°C	28
5.1.3.4	Problematik des Messbereichs	29
5.1.4	Spezifischer Widerstand	30
5.1.5	Aktivierungsenergie	31
5.1.6	Curie-Weiss-Temperatur.....	32
5.1.7	Dielektrizitätskonstante	33
5.2	DSC	35
6	PO₂-VARIATION.....	37
6.1	Messaufbau	37
6.2	Oxidierende Atmosphäre	38
6.3	Reduzierende Atmosphäre	40
7	ZUSAMMENFASSUNG	44
8	VERZEICHNISSE	46
8.1	Literatur.....	46
8.2	Abkürzungen.....	47
8.3	Abbildungen.....	49
8.4	Tabellen.....	52
9	ANHANG	I
9.1	Temperaturabhängigkeit	I
9.1.1	Ti0,99 – Messdaten und Auswertung (30 – 400°C).....	I
9.1.2	Ti0,99 – Messdaten und Auswertung (350 – 800°C).....	VI
9.1.3	Ti0,99 – Messdaten und Auswertung (750 – 900°C).....	XIII
9.1.4	Ti1,01 – Messdaten und Auswertung (30 – 400°C).....	XV
9.1.5	Ti1,01 – Messdaten und Auswertung (350 – 800°C).....	XX
9.1.6	Ti1,01 – Messdaten und Auswertung (750 – 900°C).....	XXVI
9.2	pO ₂ -Variation	XXVIII
9.2.1	Ti0,99 – Datenauswertung	XXVIII
9.2.2	Ti1,01 – Datenauswertung	XXVIII

1 Einleitung

Bariumtitanat (BaTiO_3) besitzt eine kubische Perowskit-Struktur (siehe Abbildung 1) und wird als Elektrokeramik mit vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten eingesetzt. Die Eigenschaften hängen dabei stark von den eingesetzten Dotierelementen und Dotierkonzentrationen ab.

Der PTC-Effekt wird z.B. in Bauteilen zum Überlastschutz, Temperaturfühler oder konstanten Heizelementen in Fahrzeugen ausgenutzt [1]. Bariumtitanat kann auch als Dielektrikum in Mehrschichtkondensatoren eingesetzt werden.

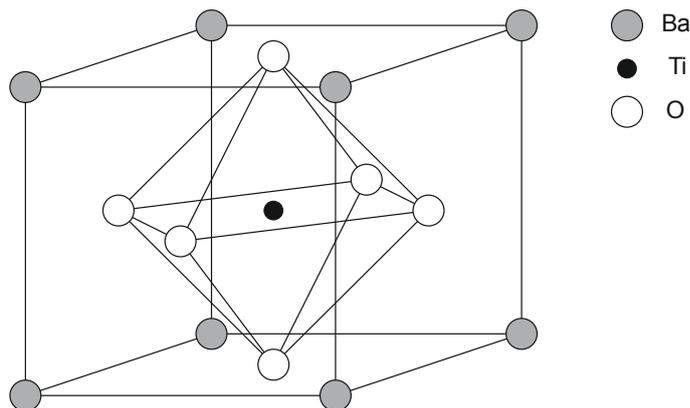


Abbildung 1: Ideal kubische Perowskit-Struktur von Bariumtitanat

Durch seine Struktur (ABO_3) kann Bariumtitanat sehr gut mit anderen Elementen dotiert werden. Dabei werden Substituenten mit ähnlichem Ionenradius sehr gut in das Bariumtitanat-Gitter eingebaut.

Beliebte Dotierelemente sind Mangan als bestes Akzeptor-Element, sowie Yttrium und Lanthan die als Donator fungieren. Die Konzentration der Dotierelemente entscheidet ob das entstehende Material halbleitend oder isolierend ist [2].

Die Eigenschaften von niedrigdotiertem Bariumtitanat wurden bereits vielfach untersucht. Zu höher dotiertem Bariumtitanat liegen jedoch nur sehr wenige Untersuchungen vor. Es ist deshalb von Interesse, diese Zusammensetzungen zu charakterisieren und deren Eigenschaften unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken zu bestimmen.

In weiterer Folge soll nun in dieser Arbeit ein mit Lanthan (2,1%) und Mangan (1%) dotiertes Bariumtitanat untersucht werden.

2 Aufgabenstellung

2.1 Problemstellung

In einer vorhergehenden Bachelorarbeit [3] wurde die Möglichkeit der Synthese von Donator-dotiertem Bariumtitanat am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben überprüft. Das Ergebnis dieser Synthesen und Probenvorbereitungen hat jedoch ein Potential für Optimierung sowohl im Mahlprozess, als auch bei der Mikrostruktur der Proben aufgezeigt. Zusätzlich wurde die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften nur in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400°C durchgeführt.

2.2 Zielsetzung

Primäres Ziel der Masterarbeit ist, ein besseres Verständnis der elektrischen Eigenschaften von Donator-dotiertem Bariumtitanat mit Dotierkonzentrationen $\geq 1\%$, im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900°C zu erlangen. Dazu sollen die Ergebnisse von Messungen aus der EIS (Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie) mittels defektchemischer Modelle interpretiert werden.

Es werden folgende Zusammensetzungen nach einer Adaption der Pechini-Synthese [3] hergestellt:

Ba_{0,979}La_{0,021}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O₃ (nachfolgend als Ti0,99 bezeichnet)

Ba_{0,979}La_{0,021}Ti_{1,01}Mn_{0,01}O₃ (nachfolgend als Ti1,01 bezeichnet)

Aus diesen Pulverproben sollen je drei dicht gesinterte, scheibchenförmige Probenkörper hergestellt werden, die in weiteren Analysen untersucht werden.

Je eines dieser Pellets soll für die Charakterisierung mittels REM und EDX bereitgestellt werden.

Je ein Pellet wird für die DSC-Analyse vorgesehen.

Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften erfolgt mit dem letzten Pellet.

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck wird ein Mess-Setup reaktiviert. Der Sauerstoffpartialdruck soll dabei über Gasgemische zwischen 1 bis 10^{-24} bar, bei 900°C reguliert werden können.

Es soll die Leitfähigkeit der beiden Zusammensetzungen mittels Impedanz-Spektroskopie bei mehreren Sauerstoffpartialdrücken untersucht werden.

3 Probenpräparation

3.1 Synthese

Die Probenzusammensetzungen wurden über eine abgewandelte Pechini-Synthese [3][4] hergestellt. Dabei bildet metallisches Alkoxid (Titan(IV)isopropoxid) mit einer α -Hydroxycarbonsäure (Citronensäure) einen Komplex. In diesem Schritt werden auch die Dotierelemente zugefügt. Bei Zugabe von Ethylenglycol findet anschließend eine Polykondensation unter Bildung eines Polyesters statt. Dieses flüssige „Sol“ wird anschließend weiter erhitzt und es entsteht ein viskoses „Gel“. Im nächsten Schritt wird das Gel gealtert um die Polymerisation abzuschließen. Das gealterte Gel wird in einem Ofen auf 400°C erhitzt um die organische Matrix zu zerstören. Die organischen Reste werden im Anschluss bei rund 900°C vollständig abgebrannt. Nach dem Kalzinieren bei 1100°C liegt das Pulver als Bariumtitanat vor und kann nun weiter verarbeitet werden.

3.2 Mahlen

Da das aus der Pechini-Synthese erhaltene Pulver keine monomodale Korngrößenverteilung aufweist, muss es noch in einem weiteren Schritt gemahlen werden. Hierzu wurde eine Rollbankmühle (siehe Abbildung 2) verwendet, die auf dem Prinzip von Trommelmühlen basiert, und im Vergleich zu einer Planetenmühle eine schonendere Mahlung garantiert.

Dazu wurden 126g Zirkonoxid Kugeln (Durchmesser 3mm), 88g Ethanol p.A. abs. (VWR 20821321), sowie 4g Pulver eingewogen und in eine Kunststoffflasche eingefüllt. Der Mahlvorgang wurde bei 350U/min für 96h durchgeführt.



Abbildung 2: Rollbankmühle mit gefüllter Kunststoffflasche während des Mahlvorgangs

Die dadurch erhaltene Korngrößenverteilung wurde im Anschluss bestimmt. Nach dem Mahlvorgang liegt das Pulver mit schmaler Verteilung monomodal in der Mahlsuspension vor, wie in den folgenden Grafiken (Abbildung 3 und Abbildung 4) zu sehen ist.

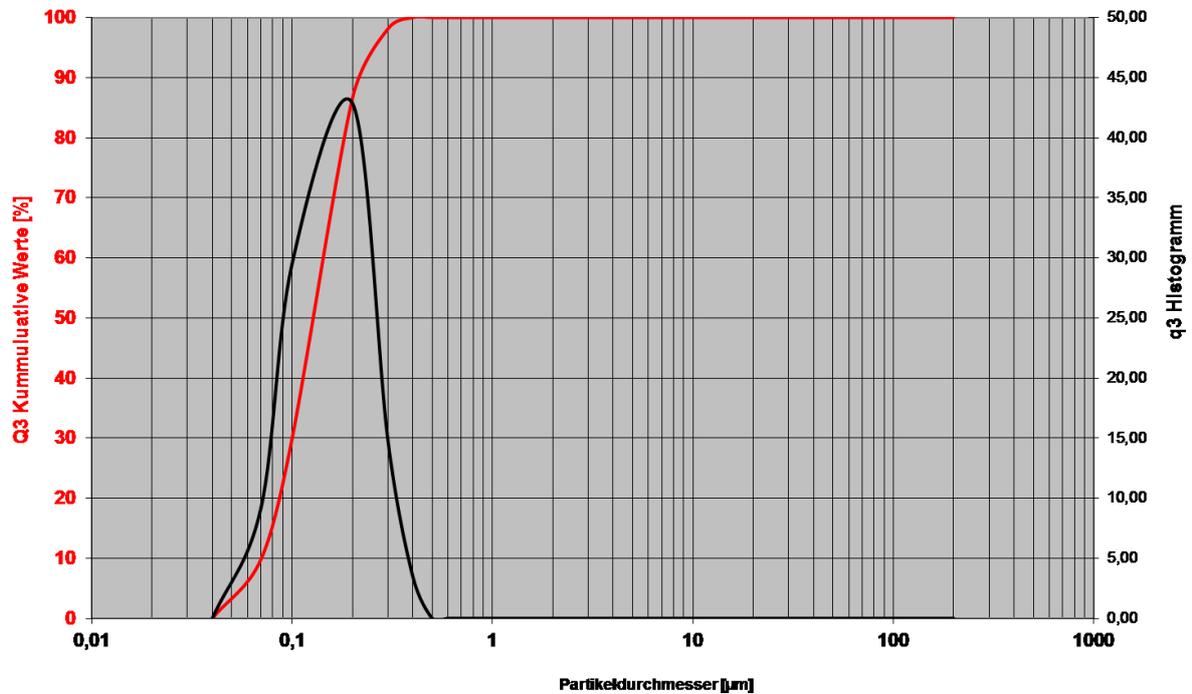


Abbildung 3: PSD (Particle Size Distribution)-Ergebnis für Ti0.99

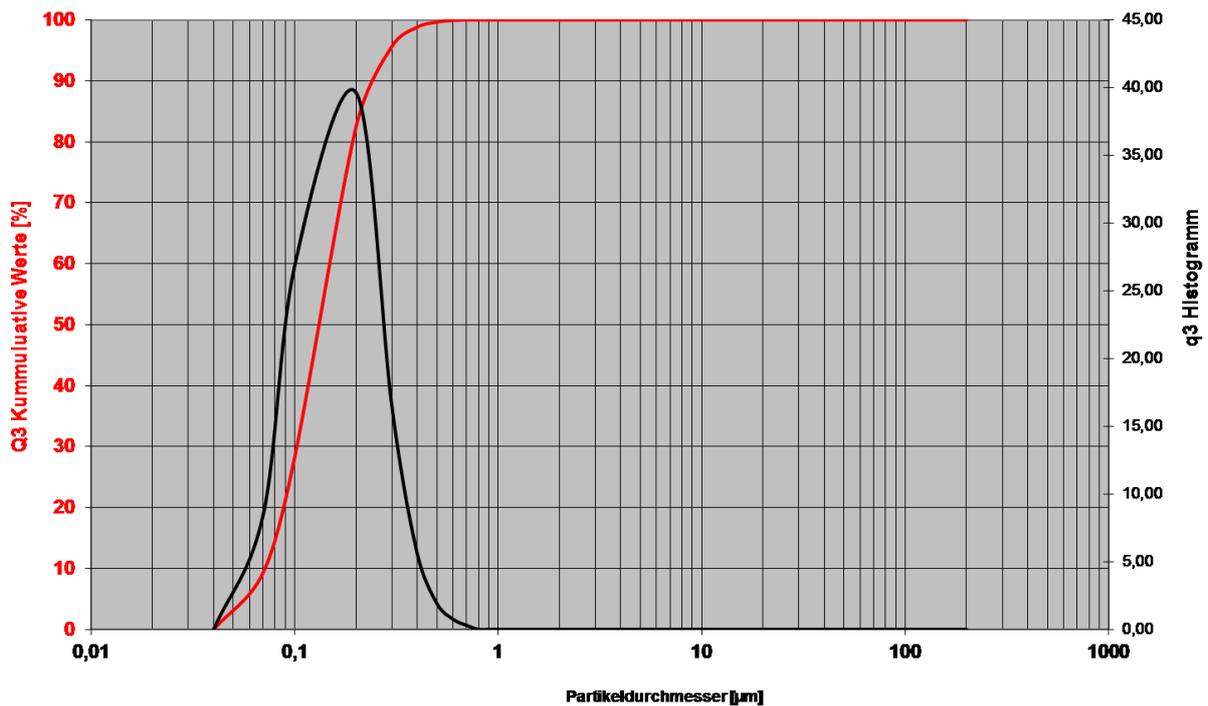


Abbildung 4: PSD-Ergebnis für Ti1.01

Das für die Zerkleinerung benutzte Ethanol wurde im nächsten Schritt durch Abdampfen in einer Kristallisierschale sowie durch Trocknung im Trockenschrank entfernt. Dabei entstehen Agglomerate, die für das Herstellen homogener Presslinge nicht geeignet sind. Um diese Agglomerate zu zerstören, wurde das Pulver im Achat-Mörser zerstoßen und in eine Aufbewahrungsflasche überführt. Durch den Mahlvorgang und das Abdampfen des Ethanols wurde ein kleiner Teil des Pulvers verloren. Aus den übriggebliebenen 4g Pulver konnten mindestens 8 Pellets hergestellt werden.

3.3 Pressen

Zunächst wurde versucht ein Pellet, ohne Zugabe von Presshilfsmittel (Lubrizol Lanko™ PE 1500 F mikronisiertes Wachs), in der uniaxialen Presse (Specac) herzustellen. Bereits nach dem Pressen waren deutliche Risse im Grünling erkennbar, und eine zerstörungsfreie Entnahme des Grünlings aus der Pressform war nicht möglich. Um dennoch dichte (>90% relative Dichte) Probenkörper zu erhalten, wurden die Pellets isostatisch gepresst (siehe Abbildung 6).



Abbildung 5: Gepresste Grünlinge einer Pulverzusammensetzung



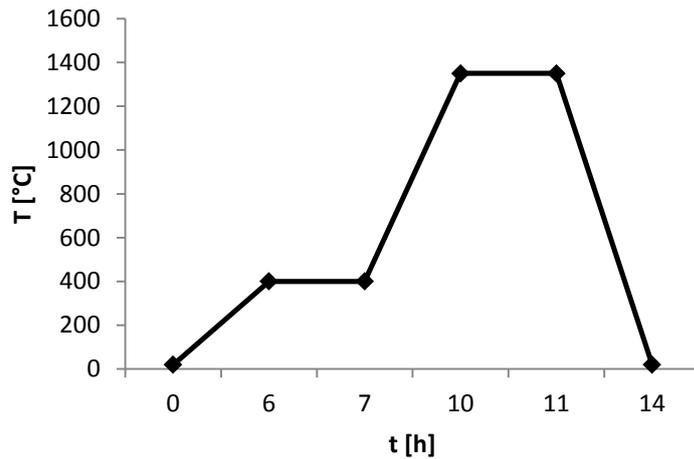
Abbildung 6: Isostatische Presse (P/O/Weber PW 30S, Presswerkzeug KIP-PKØ32mm) während des Pressvorganges

Dazu wurde das Pulver in eine Kautschuk Form eingebracht, wasserdicht verschlossen, bei einer Presskraft von 230kN für 15min gehalten, und danach langsam auf Umgebungsdruck entspannt. Von jeder Pulverzusammensetzung wurden je drei Grünlinge hergestellt. Das restliche Pulver wurde als Rückstellprobe aufbewahrt.

Auf diesem Wege konnten Grünlinge (siehe Abbildung 5) mit guter mechanischer Stabilität erzeugt werden, obwohl kein Presshilfsmittel verwendet wurde.

3.4 Sintern

Der Sintervorgang erfolgte in einem Ofen des Typs Carbolite RHF 14/3. Das folgende Temperaturprogramm fand dabei Anwendung:



- Auf 400°C mit $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erwärmen
- Halten für 60min
- Auf 1350°C mit $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erwärmen
- Halten für 120min
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Abbildung 7: Temperaturprogramm beim Sintern

Aufwärmen und Halten der Temperatur bei 400°C dient dazu, etwaige organische Rückstände (z.B. aus der Kautschukform) zu entfernen. Anschließend erfolgt der eigentliche Sinterprozess bei 1350°C .



Abbildung 8: Grünlinge vor dem Sintern in Alumina-Schiffchen auf Platinblech mit Platingitter



Abbildung 9: Probenkörper nach dem Sintern in Alumina-Schiffchen auf Platinblech mit Platingitter

Die Platzierung der Grünlinge auf Platinblech mit Platingitter verhindert, dass die Probenkörper während des Sinterns am Alumina-Schiffchen ankleben. Dies ermöglicht eine zerstörungsfreie Entnahme der Pellets nach dem Sintern (siehe Abbildung 8 und 9).

3.5 Abmessungen und Dichten

Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften erfordert, dass die Geometrie der Probenkörper exakt bestimmt ist. Nach dem Sintern weisen die Probenkörper jedoch keine exakten Stirnflächen auf. Um dies zu beheben, wurden die Proben beidseitig mit SiC-Schleifpapier P320 auf einer Schleifmaschine (Buehler Grinder-Polischer Beta 1) plan geschliffen, und so alle unerwünschten Rundungen (siehe Abbildung 10) entfernt. Man erhält scheinchenförmige Pellets.

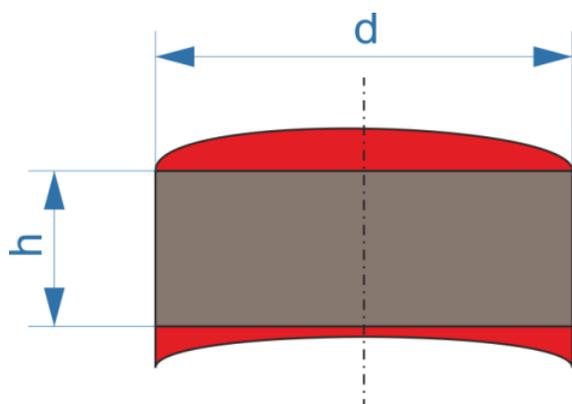


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Form der gesinterten Pellets.

Die roten Teile werden durch Abschleifen entfernt, um eine definierte Form sicherzustellen.

Das Gewicht wurde in der Analysenwaage (Mettler AE 163), und die Abmessungen wurden mittels Mikrometerschraube bestimmt. Aus diesen Daten wurde dann die relative Dichte, im Vergleich zu reinem Bariumtitanat bestimmt (siehe Tabelle 1 und Tabelle 2).

Tabelle 1: Ti_{0,99} Abmessungen, Dichten aus geometrischer Dichtebestimmung

Probe	d [cm]	h [cm]	m [g]	ρ [g/cm ³]	* ρ_{th} [g/cm ³]	ρ_{vgl} [%]	Verwendung
1	0,7580	0,1786	0,4569	5,6691	6,0800	93,24	REM+EDX
2	0,7525	0,1913	0,4726	5,5549	6,0800	91,36	DSC
3	0,7530	0,2070	0,5241	5,6854	6,0800	93,51	30 – 400°C
3 v2	0,7530	0,2060	0,5238	5,7098	6,0800	93,91	350 – 800°C
3 v3	0,7530	0,2054	0,5211	5,6969	6,0800	93,70	750 – 900°C + pO ₂ var

*Dichte für reines Bariumtitanat aus GESTIS-Stoffdatenbank [5]

Tabelle 2: Ti1,01 Abmessungen, Dichten aus geometrischer Dichtebestimmung

Probe	d [cm]	h [cm]	m [g]	ρ [g/cm ³]	* ρ_{th} [g/cm ³]	ρ [%]	Verwendung
1	0,7410	0,1953	0,4711	5,5935	6,0800	92,00	REM+EDX
2	0,7535	0,1479	0,3639	5,5177	6,0800	90,75	DSC
3	0,7298	0,1427	0,3357	5,6246	6,0800	92,51	30 – 400°C
3 v2	0,7298	0,1423	0,3353	5,6337	6,0800	92,66	350 – 800°C
3 v3	0,7298	0,1415	0,3320	5,6098	6,0800	92,27	750 – 900°C + pO ₂ var

*Dichte für reines Bariumtitanat aus GESTIS-Stoffdatenbank [5]

Es konnten relative Dichten von über 90% erreicht werden. Jede der Proben wurde für jeweils ein Analyseverfahren bereitgestellt. Pellet 3 wurde für die gesamten EIS-Messungen verwendet, und daher für die einzelnen Temperaturbereiche neu beschichtet. Um die vorhergehende Beschichtung zu entfernen, wurde das Pellet sanft abgeschliffen und anschließend neu vermessen. Daher sind hier drei Versionen angeführt.

3.6 Probenkontaktierung für EIS (Elektrochemische Impedanzspektroskopie)

3.6.1 Temperaturbereich 30 – 400°C

Für diesen Temperaturbereich wurde eine Kontaktierung, bestehend aus 3 Schichten (Cr/Ni/Au), durch Aufputtern (Baltec MED 020 Coating System) aufgebracht (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12). Zur Messung der Schichtdicken wurde ein Schwingquarz verwendet. Die 30nm dicke Chrom-Schicht sorgt für einen guten, elektrischen Übergang zwischen Metall und Keramik. Darüber wurde eine edlere Schicht bestehend aus 40nm Nickel aufgebracht. Zum Schutz vor Oxidation der unteren Schichten wurde anschließend eine 200nm dicke Goldschicht aufgesputtert. Die Grundlagen für diese Art der Beschichtung wurden bereits in einer vorhergehenden Bachelorarbeit [3] ausgearbeitet.

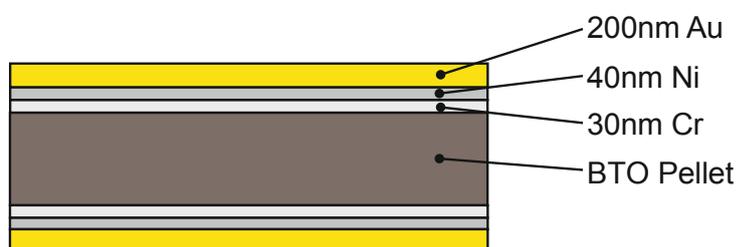


Abbildung 11: Mehrschichtige Kontaktierung



Abbildung 12: Beschichtetes Pellet

3.6.2 Temperaturbereich 350 – 800°C

Bei höheren Temperaturen würden die Chrom und Nickel Schichten beginnen, in das Probenmaterial hinein zu diffundieren bzw. zu oxidieren, daher ist eine Kontaktierung aus mehreren Lagen nicht zielführend. Bei diesen Temperaturen ist es daher besser, eine dünne Schicht aus Gold aufzubringen. Dies erfolgte durch Einbrennen einer aufgepinselten Goldpaste bei 850°C.

3.6.3 Temperaturbereich 750 – 900°C sowie pO_2 -Variation

Um den gesamten geforderten Temperaturbereich abzudecken, wurden die Proben für die Messungen bis 900°C sowie für pO_2 -Variation mit einer Platin-Kontaktierung versehen. Dafür wurde eine Platinpaste aufgepinselt, die anschließend bei 1000°C eingebrannt wurde. Diese Schicht ist bei den geforderten Temperaturen auch über lange Messzeiträume stabil und daher gut geeignet für die Messungen der pO_2 -Variation.

3.7 Probenvorbereitung für REM

Die Proben wurden mit Harz auf einem Probenhalter befestigt und anschließend in mehreren Durchgängen, mit 3 verschiedenen Schleifpapieren (P400, P600, P4000), geschliffen. Die so abgeschliffenen Proben wurden mit Poliertonerde (Al_2O_3 ; 1 μm , 0,3 μm , 0,05 μm) unter Verwendung einer Polierlösung (H_2O_2/H_2SO_4 -Mischung) auf einer TEXMET Unterlage poliert. Diese spiegelnd polierten Proben wurden anschließend im Ultraschallbad gereinigt und auf einem Probenhalter in Silberpaste eingebettet. Nach Aushärtung der Paste wurden die Oberflächen chemisch geätzt und mit Gold besputtert.

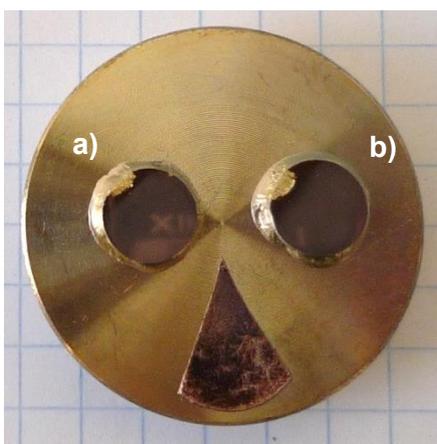


Abbildung 13: REM-Proben auf Probenhalter: a) Ti1,01 b) Ti0,99

3.8 Probenvorbereitung für DSC

Damit die Proben in der DSC gemessen werden können, müssen sie in den Platin-Tiegel (Durchmesser 6mm) passen. Da die gesinterten Proben jedoch einen größeren Durchmesser aufweisen, müssen sie kleiner geschliffen werden. Dazu wurde die abzuschleifende Probe mit Harz auf einem Alumina-Stab (Durchmesser 6mm) befestigt, und anschließend durch Drehen des Stabs, gleichförmig abgeschliffen (siehe Abbildung 14). Wenn das so befestigte Pellet den Durchmesser des Stabs erreicht hat, passt es auch in den Platin-Tiegel, der in der DSC verwendet wird.

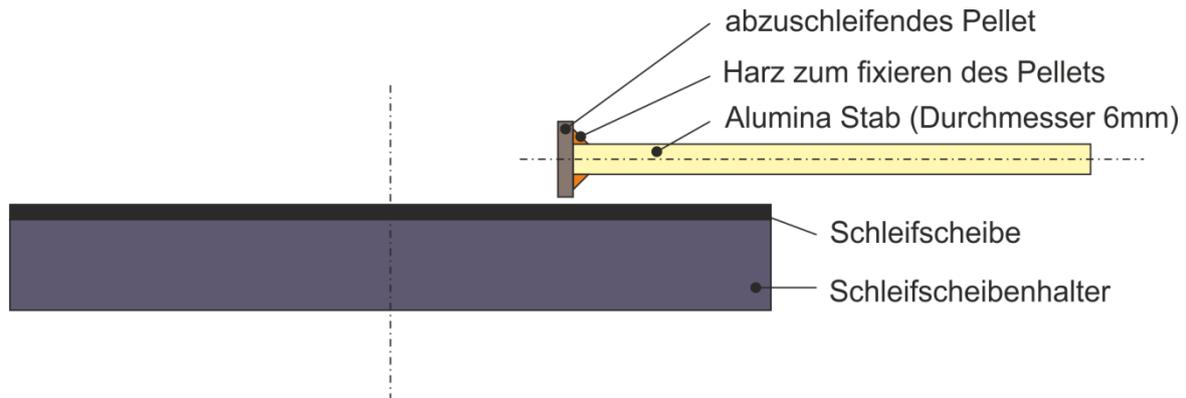


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Schleifvorgangs bei der Probenvorbereitung für DSC

4 Mikrostruktur- und Phasenuntersuchung

4.1 Mikrostruktur – REM

Ausgehend von ähnlich feinem, monomodalem Pulver für beide Zusammensetzungen (siehe Abbildung 3 und Abbildung 4), konnten nach dem Sintern dennoch deutliche Unterschiede im Gefüge aufgezeigt werden. Es handelt sich um Proben, die nach dem gleichen Sinterprogramm an Luft gesintert wurden. Beiden Proben gemein ist eine annähernd monomodale Korngrößenverteilung mit weitgehend homogenem Gefüge.

Die Zusammensetzung ohne Titan-Überschuss weist eine breitere Verteilung der Korngrößen auf und neigt zur Bildung von Mikrorissen, wie in der folgenden REM-Aufnahme zu sehen ist (siehe Abbildung 15).

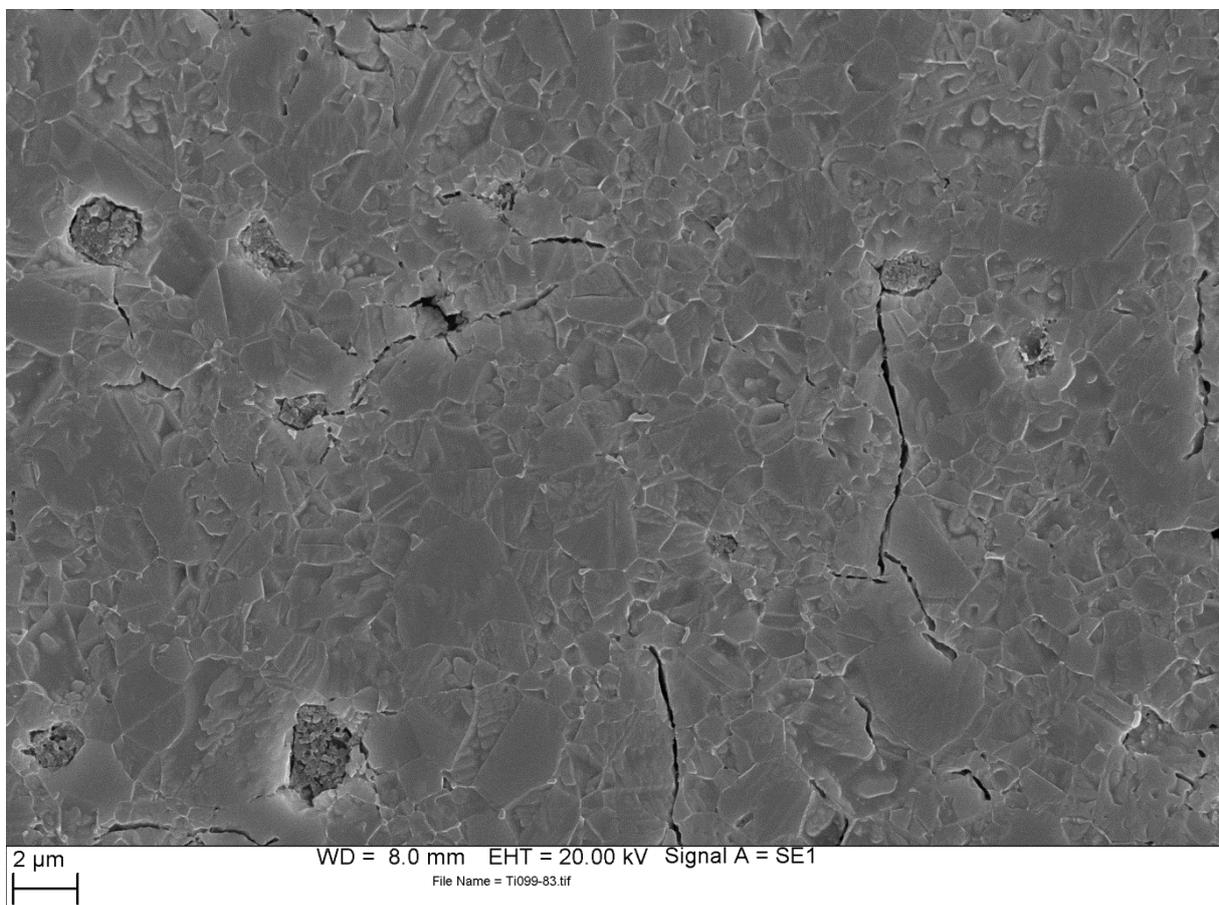


Abbildung 15: Ti_{0,99} – REM-Aufnahme, durchgeführt am Institut für Metallkunde

Die Zusammensetzung mit Titan-Überschuss weist eine schmalere Verteilung der Korngrößen auf. Obwohl auch hier feine Mikrorisse erkennbar sind, sind diese weit weniger häufig als bei der Probe ohne Titan-Überschuss (siehe Abbildung 16).

Aufgrund der REM-Aufnahmen wäre nun zu erwarten, dass die Zusammensetzung mit Titan-Überschuss eine größere Dichte aufweist. Die Dichtebestimmung konnte dennoch zeigen, dass jene Proben ohne Titan-Überschuss eine geringfügig höhere Dichte aufweisen (vergleiche Tabelle 1 und Tabelle 2).

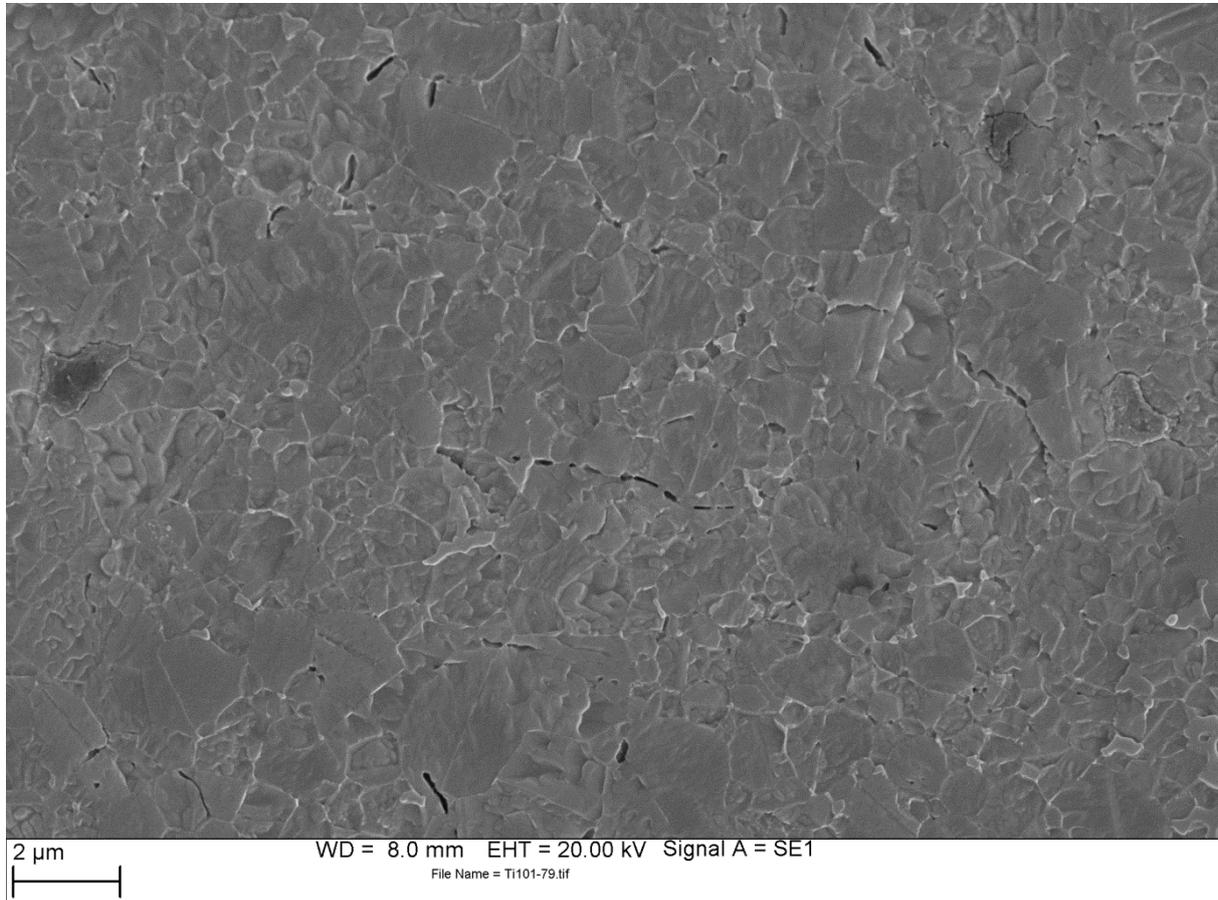


Abbildung 16: Ti1,01 – REM-Aufnahme, durchgeführt am Institut für Metallkunde

Insgesamt ist der Unterschied im Gefüge zwischen den beiden Zusammensetzungen gering genug, um die Messergebnisse der EIS-Messungen miteinander vergleichen zu können.

4.1.1 Mittlere Korngrößen – REM + Linienschnitt-Methode

Die mittlere Korngröße wurde mit der Linienschnitt-Methode bestimmt. Dazu wird auf einer REM-Aufnahme eine Linie bekannter Länge gezogen und deren Schnitte mit Korngrenzen gezählt (siehe Abbildung 17). Daraus lässt sich dann leicht die mittlere Korngröße bestimmen.

$$D_{\text{mittel}} = \frac{l}{n} = \frac{\text{Messlänge der gezeichneten Linie}}{\text{Anzahl der geschnittenen Korngrenzen}} \quad (1)$$

Es sollte bei diesem Verfahren ein möglichst großer Bereich abgedeckt werden, somit ist es notwendig, mehrere Linien auszuwerten. Aus den so ermittelten mittleren Korndurchmessern wurde anschließend noch der Mittelwert gebildet.

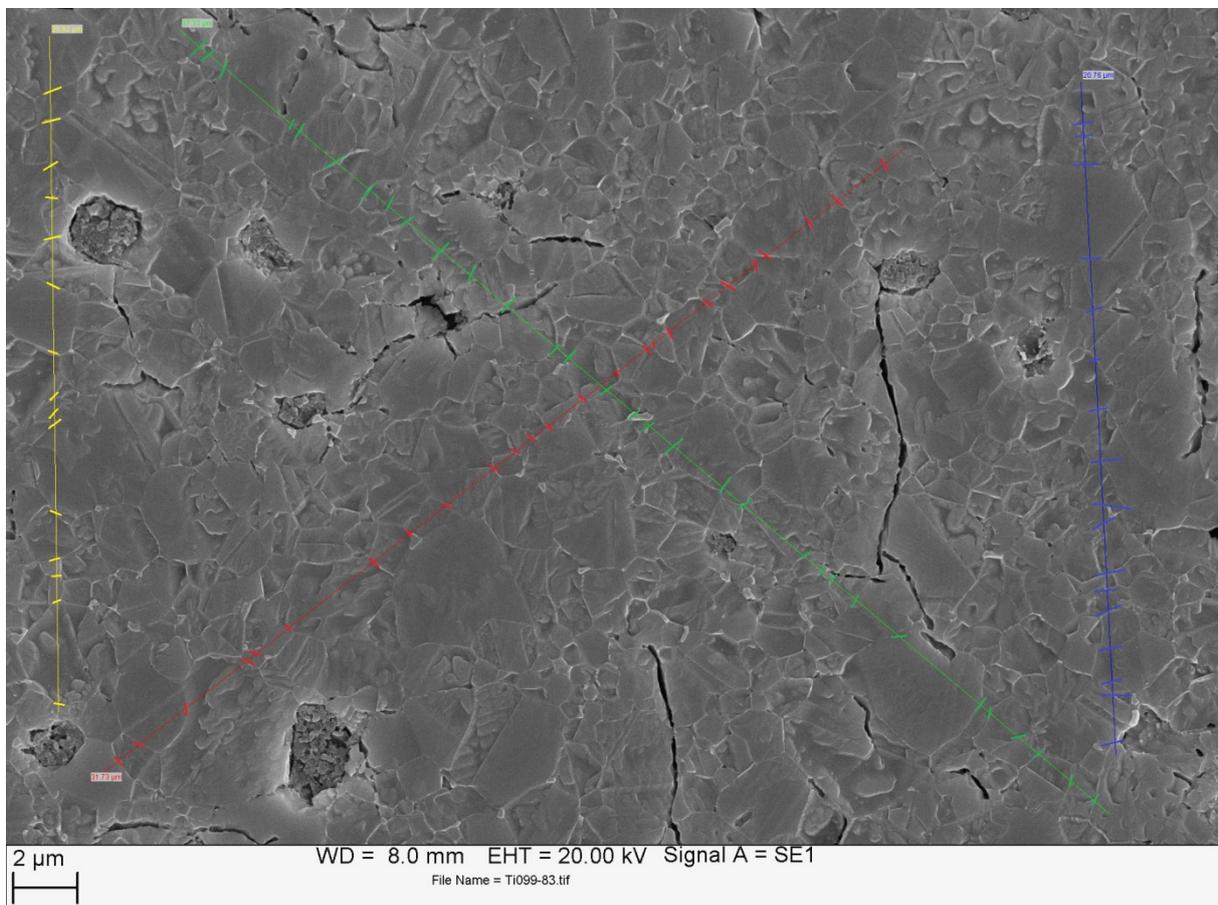


Abbildung 17: Ti_{0,99} – REM-Aufnahme mit eingezeichneter Linienschnittmethode, durchgeführt am Institut für Metallkunde

Die mittlere Korngröße der Zusammensetzung ohne Titanüberschuss ist deutlich größer als bei der Zusammensetzung mit Titan-Überschuss (vergleiche Tabelle 3 und Tabelle 4). Da beide Pellets mit dem gleichen Sinterprogramm gesintert wurden und bis auf den Titan-Gehalt die gleiche Zusammensetzung aufweisen, ist der Unterschied der Korngrößen mit großer Wahrscheinlichkeit auf den Gehalt von Titan zurückzuführen.

Tabelle 3: Ti0,99 – Korngrößenbestimmung mit Linienschnitt-Methode

Linie	l [μm]	n [-]	D _{mittel} [μm]	Mittelwert [μm]
1	20,82	15	1,39	1,27 \pm 0,17
2	37,32	31	1,20	
3	20,76	17	1,22	
4	31,73	25	1,27	

Tabelle 4: Ti1,01 – Korngrößenbestimmung mit Linienschnitt-Methode

Linie	l [μm]	n [-]	D _{mittel} [μm]	Mittelwert [μm]
1	21,64	27	0,80	0,75 \pm 0,24
2	15,41	25	0,62	
3	20,94	30	0,70	
4	22,41	25	0,90	

Vergleicht man die so erhaltenen mittleren Korngrößen mit den Daten aus der Partikelgrößenbestimmung (siehe Abbildung 3 und Abbildung 4), so kann erhebliches Kornwachstum während des Sinterprozesses aufgezeigt werden.

Hier sei ergänzend noch gesagt, dass die Verwendung der Rollbankmühle eine erhebliche Verbesserung zu vorhergehenden Untersuchungen [3] darstellt.

4.2 Phasenuntersuchung – EDX

4.2.1 Ti0,99

Eine Abbildung der Rückstreuelektronen (siehe Abbildung 18) zeigt, dass zwei Zweitphasen auf der Probe vorahnden sind. In weiterer Folge wurden Bulk und Zweitphasen mittels EDX untersucht. Da die Proben mit 5nm Gold besputtert wurden, konnte dies auch in allen EDX-Spektren gefunden werden. Die folgenden Spektren wurden am Institut für Metallkunde aufgenommen.

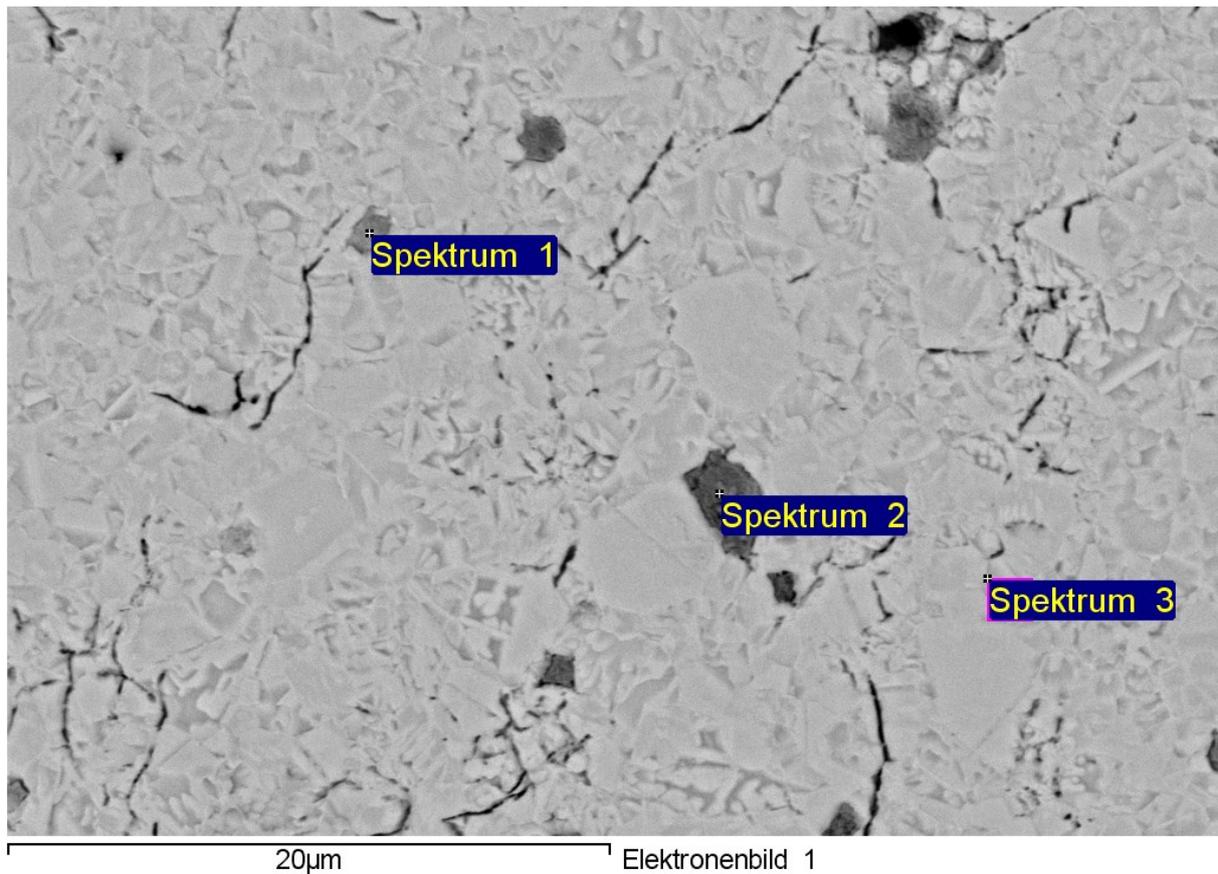


Abbildung 18: Ti_{0,99} – Rückstreuelektronen-Bild mit sichtbaren Zweitphasen und Markierung der Spektren

4.2.1.1 Spektrum 1 – erste Zweitphase

In dem Spektrum der ersten Zweitphase (siehe Abbildung 19) konnten neben Bariumtitanat auch geringe Mengen Aluminium (in Form von Al_2O_3) und Schwefel (als Sulfat) gefunden werden. Das Al_2O_3 wurde während des Polierens als Poliermittel verwendet. Die gefundenen Mengen an Schwefel sind auf die Polierlösung ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischung) zurückzuführen. Diese Verunreinigungen befinden sich an der Oberfläche der Probe und wurden bei der Probenvorbereitung eingebracht.

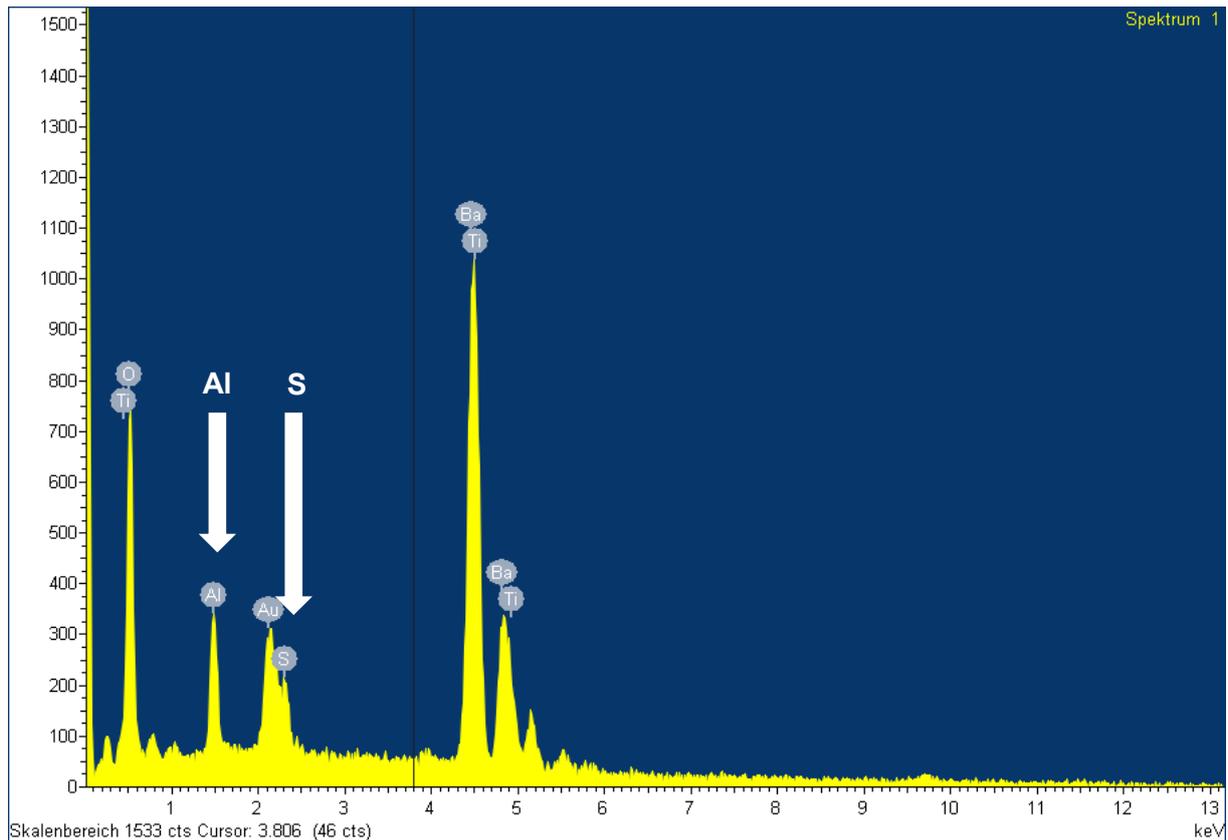


Abbildung 19: Ti0,99 – EDX Spektrum 1

4.2.1.2 Spektrum 2 – zweite Zweitphase

Im Spektrum der zweiten Zweitphase konnte ein deutlicher Anteil von Aluminium (in Form von Al_2O_3) und geringe Mengen an Schwefel (als Sulfat) nachgewiesen werden (siehe Abbildung 20). Es handelt sich hierbei ebenfalls um Verunreinigungen die während des Polierens in die Oberfläche der Probe eingebracht wurden. Im Detail könnte es sich hierbei um eine Ablagerung von Al_2O_3 -Körnern in einer Pore des Probenmaterials handeln.

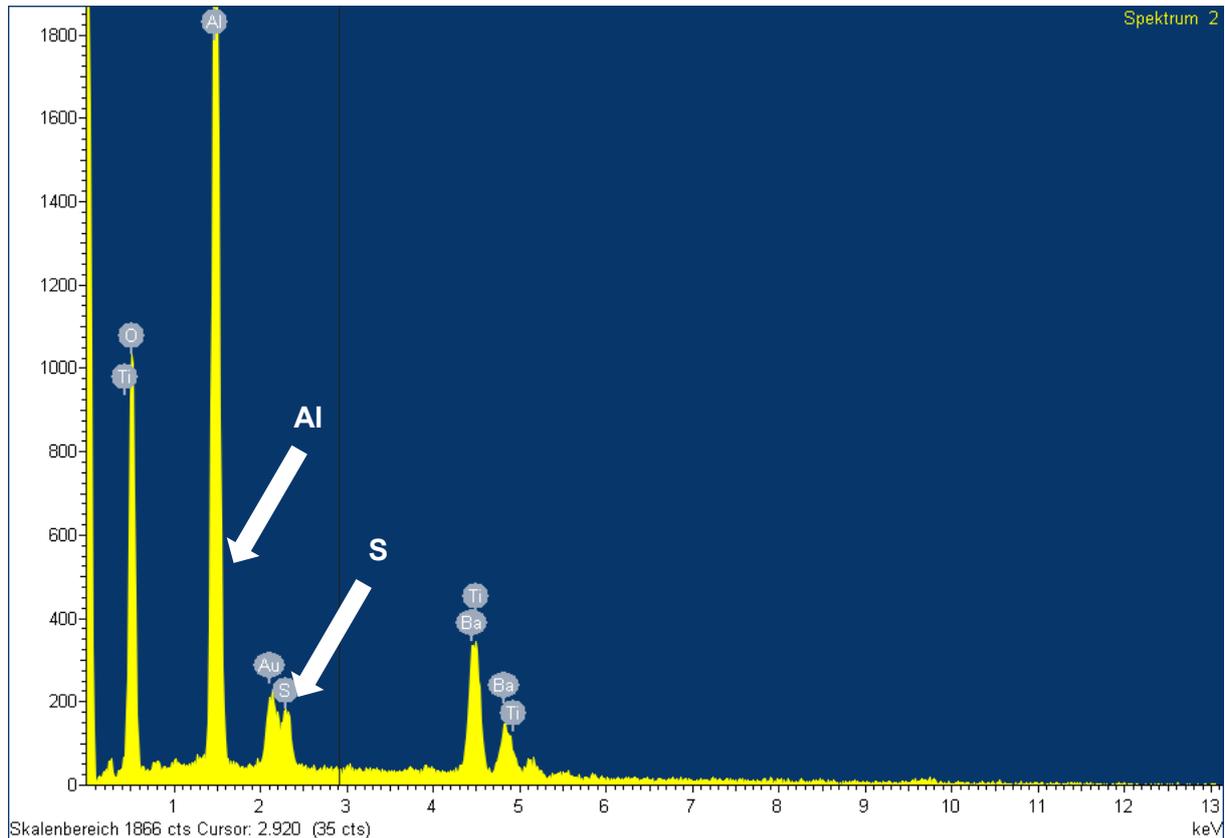


Abbildung 20: Ti_{0,99} – EDX Spektrum 2

4.2.1.3 Spektrum 3 – Bulk

Beim dritten Spektrum wurde der Bulk der Probe untersucht. Wie in Abbildung 21 zu erkennen ist, handelt es sich um weitgehend reines Bariumtitanat. Hier konnten keine Verunreinigungen gefunden werden.

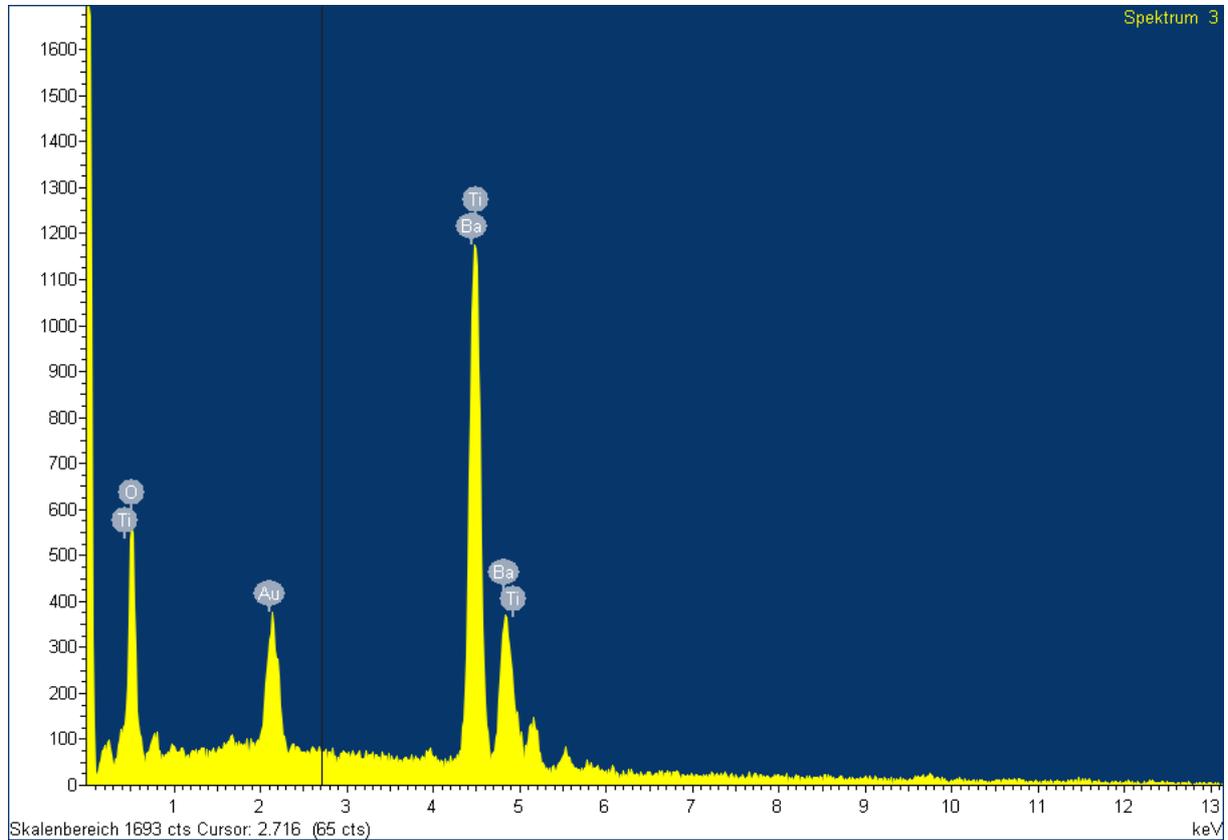


Abbildung 21: Ti_{0,99} – EDX Spektrum 3

4.2.2 Ti1,01

Eine Abbildung der Rückstreuelektronen (siehe Abbildung 22) zeigt, dass zwei Zweitphasen auf der Probe vorahnden sind. In weiterer Folge wurden Bulk und Zweitphasen mittels EDX untersucht. Da die Proben mit 5nm Gold besputtert wurden, konnte dies auch in allen EDX-Spektren gefunden werden. Die folgenden Spektren wurden am Institut für Metallkunde aufgenommen.

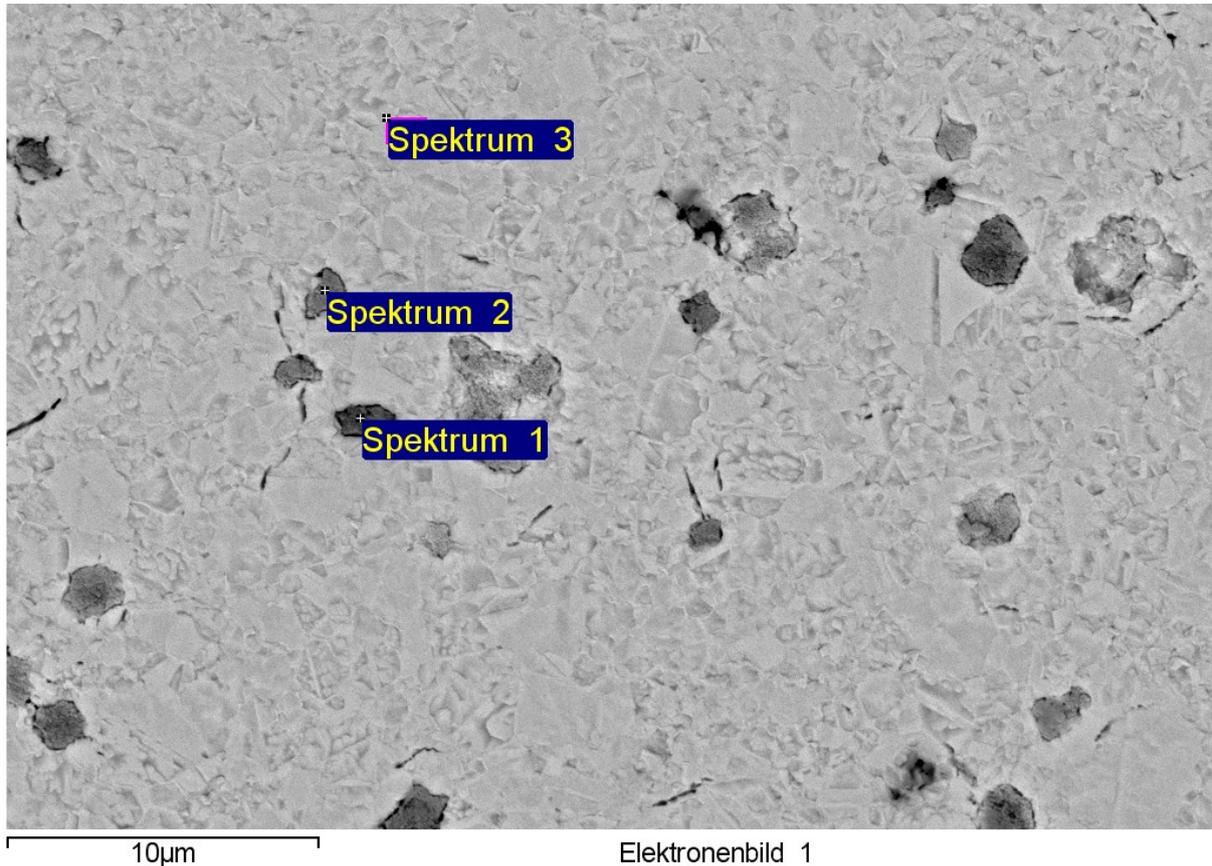


Abbildung 22: Ti1,01 – Rückstreuelektronen-Bild mit sichtbaren Zweitphasen und Markierung der Spektren

4.2.2.1 Spektrum 1 – erste Zweitphase

Im Spektrum der ersten Zweitphase konnte ein deutlicher Anteil von Aluminium (in Form von Al_2O_3) nachgewiesen werden (siehe Abbildung 23). Es handelt sich hierbei um Verunreinigungen die während des Polierens in die Oberfläche der Probe eingebracht wurden. Im Detail könnte es sich hierbei um eine Ablagerung von Al_2O_3 -Körnern in einer Pore des Probenmaterials handeln.

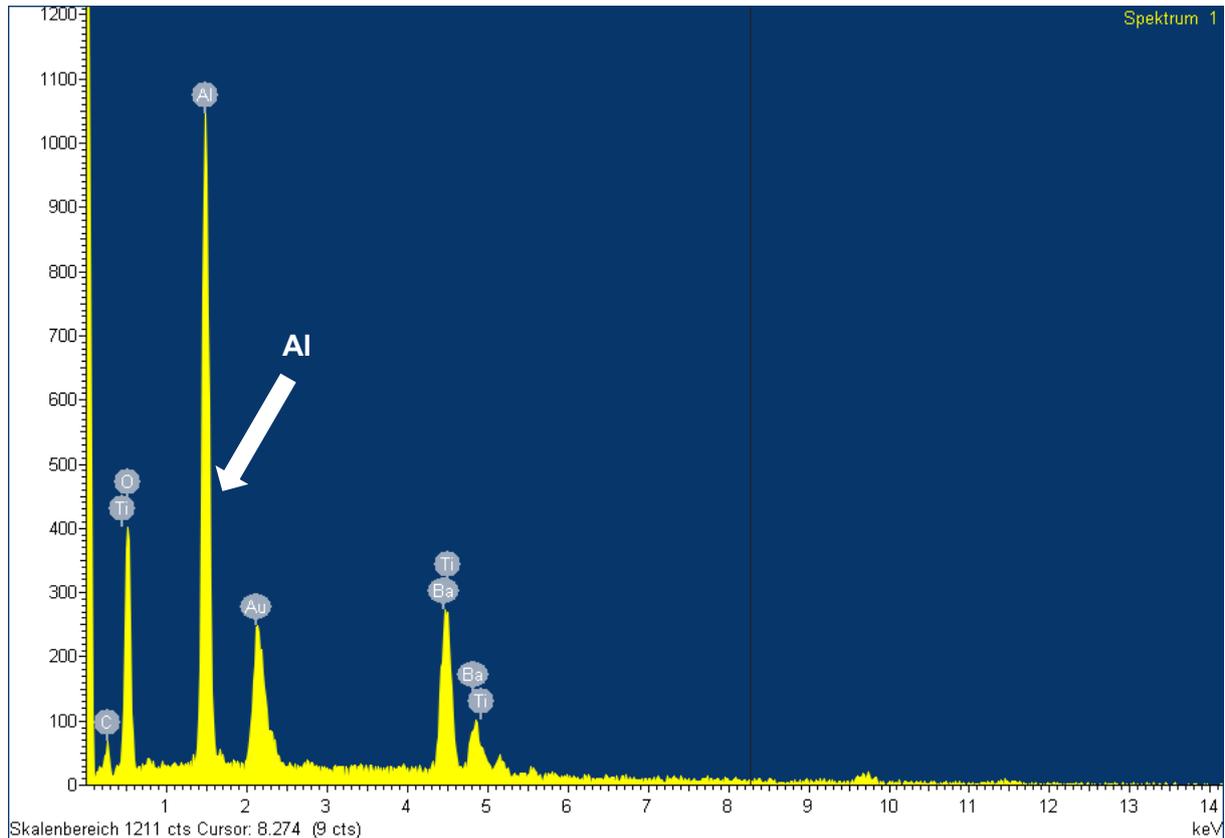


Abbildung 23: Ti1,01 – EDX Spektrum 1

4.2.2.2 Spektrum 2 – zweite Zweitphase

In dem Spektrum der zweiten Zweitphase (siehe Abbildung 24) konnten neben Bariumtitanat auch geringe Mengen Aluminium (in Form von Al_2O_3) gefunden werden. Das Al_2O_3 wurde während des Polierens als Poliermittel verwendet. Es handelt sich hierbei um Verunreinigungen die während des Polierens in die Oberfläche der Probe eingebracht wurden.

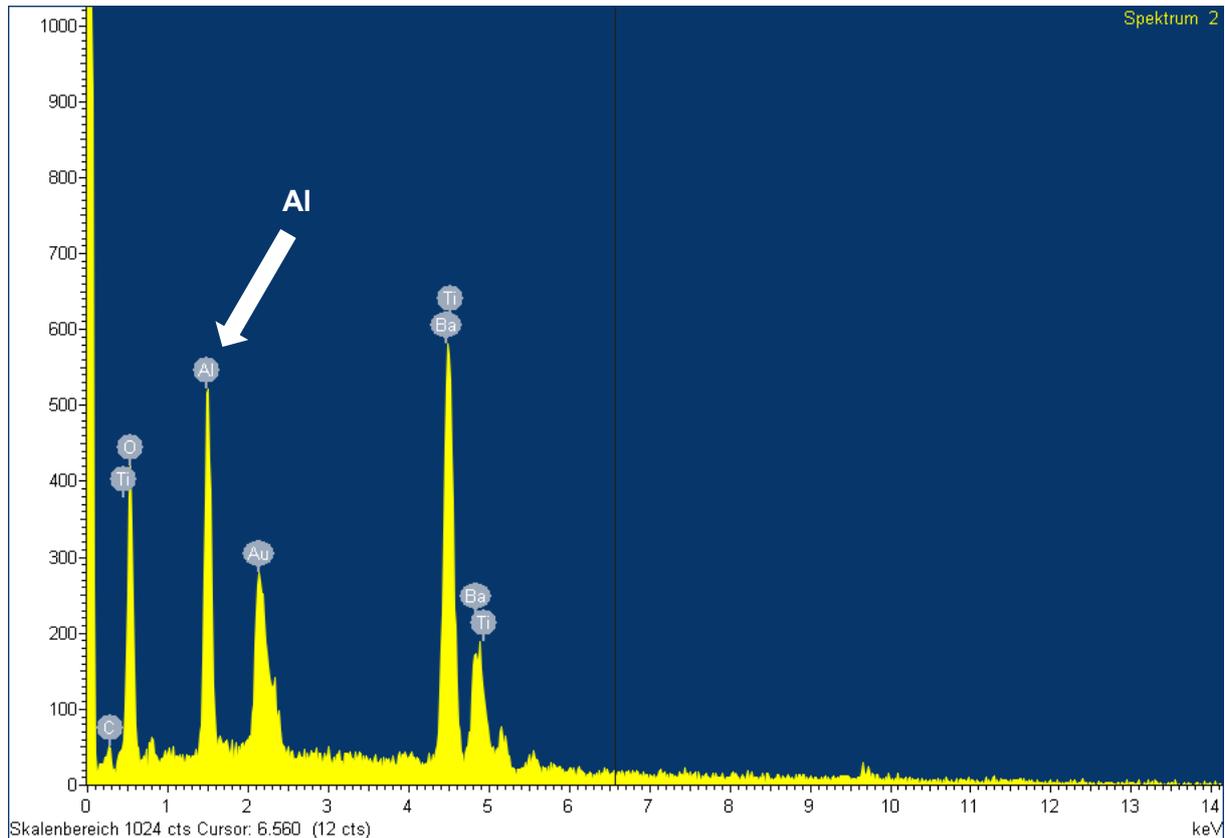


Abbildung 24: Ti1,01 – EDX Spektrum 2

4.2.2.3 Spektrum 3 – Bulk

Beim dritten Spektrum wurde der Bulk der Probe untersucht. Wie in Abbildung 25 zu erkennen ist, handelt es sich um weitgehend reines Bariumtitanat. Hier konnten keine Verunreinigungen gefunden werden.

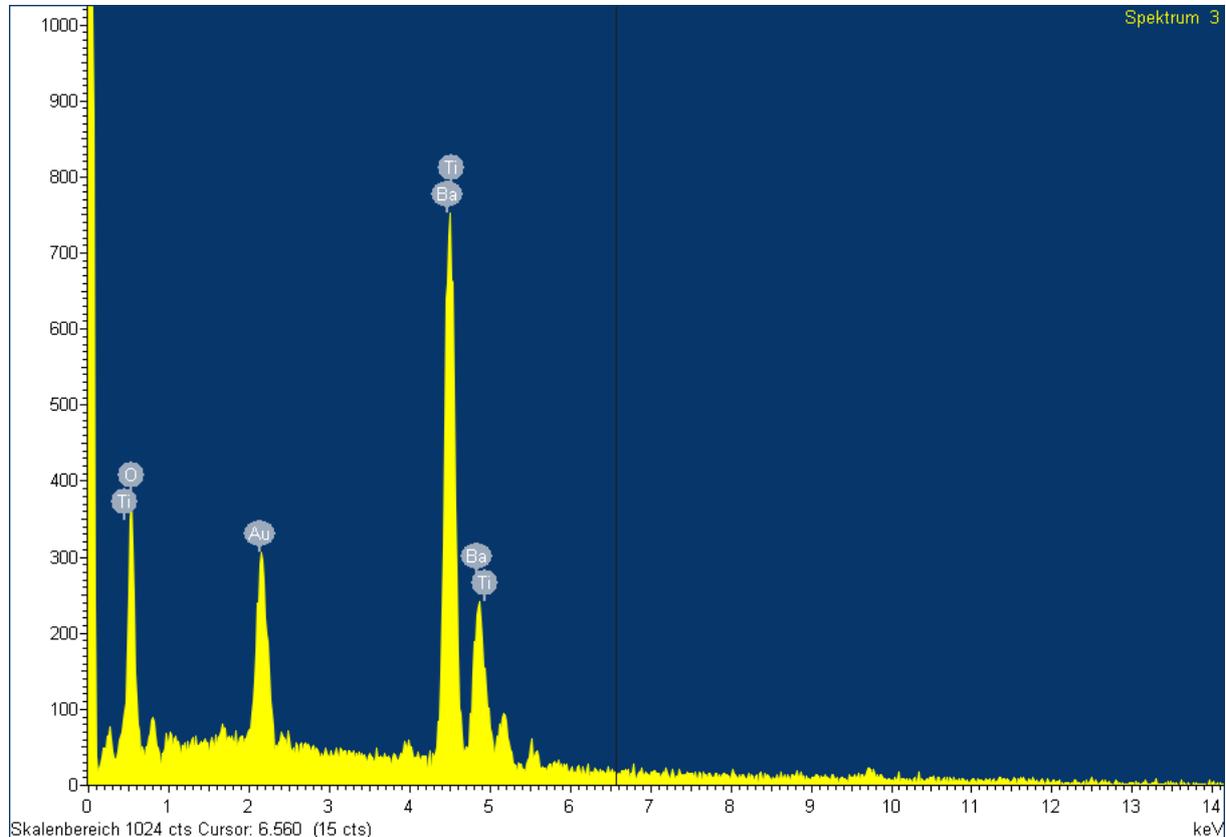


Abbildung 25: Ti1,01 – EDX Spektrum 3

4.2.3 Ergebnis der Phasenuntersuchung

Keine der in den EDX Untersuchungen gefundenen Zweitphasen konnte dem synthetisierten Pulver zugeordnet werden. Es handelt sich dabei stets um Verunreinigungen, die durch die Probenvorbereitung in die Oberfläche der Proben eingebracht wurden.

Die Spektren des Bulks beider Zusammensetzungen weisen weitgehend reines Bariumtitanat auf. Die so hergestellten Probenkörper konnten demnach für die weiteren elektrischen Messungen verwendet werden, um die elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck zu charakterisieren.

5 Temperaturabhängigkeit

5.1 EIS – Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Messungen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit erfolgten an Umgebungsluft.

5.1.1 Messapparatur

Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines S-Typ (Pt/Rh – Pt) Thermoelements des Sauerstoffsensors (Setnag MicroPoas Sauerstoffsensor). Die Aufzeichnung der Temperatur und des Messsignals des Sauerstoffsensors erfolgte über eine LabView-Anwendung. Die Messapparatur ist in Abbildung 26 dargestellt.

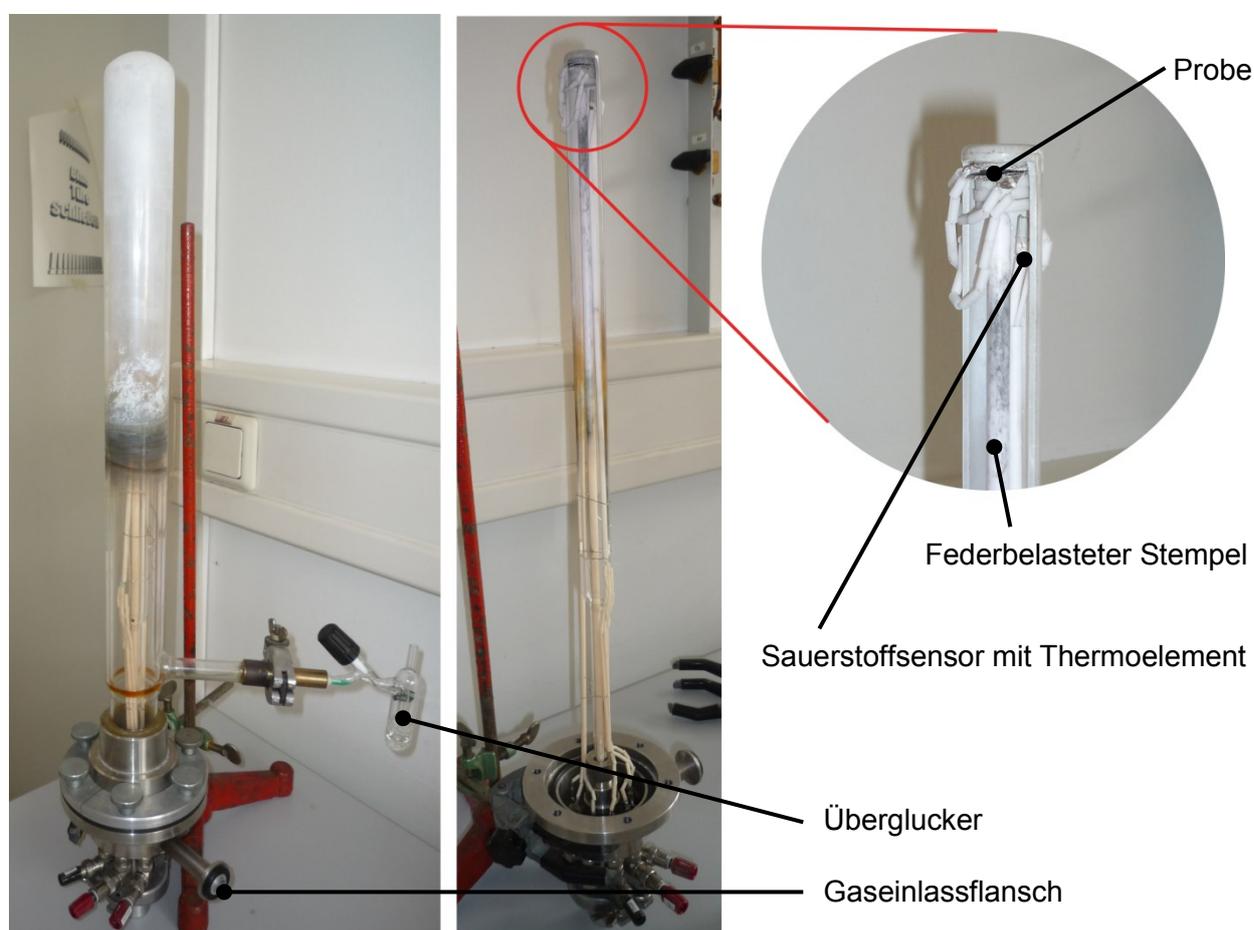


Abbildung 26: Messapparatur mit Glasröhre und Überglucker; Messapparatur ohne Glas mit vergrößertem Probenhalter.

5.1.2 Messgeräte und Auswertungssoftware

Für 4-Draht Messungen: NOVOCONTROL - Alpha-A High Resolution Dielectric/Impedanz Analyzer

Auswertungssoftware: NOVOCONTROL - WINDETA (Messsoftware)

NOVOCONTROL - WINFIT (Fitsoftware)

5.1.3 Ersatzschaltbilder

Um die Ergebnisse der Impedanz-Spektroskopie besser zu veranschaulichen und auszuwerten, kommen Ersatzschaltbilder zum Einsatz. Folgend werden nun die angewandten Ersatzschaltbilder erörtert.

5.1.3.1 Temperaturbereich 30 – 400°C

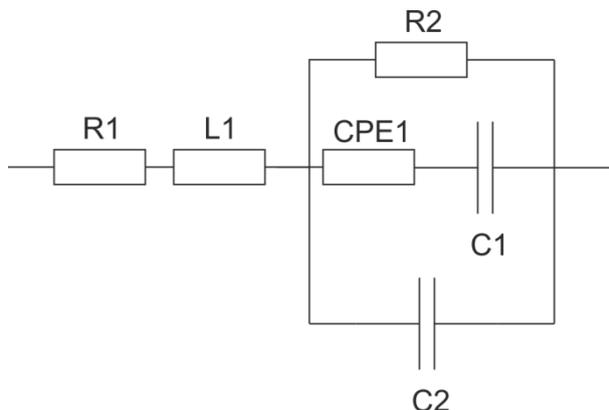


Abbildung 27: Ersatzschaltbild für den Temperaturbereich von 30 bis 400°C

Unter Anwendung dieses empirischen Ersatzschaltbildes (Abbildung 27) für PTC-Keramiken konnten die gemessenen Datenpunkte ausgewertet werden (siehe Abbildung 28). Bei einem Dielektrikum stellt R2 den Leckagewiderstand dar. L1 entspricht der Induktivität der Messapparatur und R1 ist der Widerstand der Verdrahtung. C2 ist die Kapazität und CPE1 + C1 nähert die Relaxationszeit-Verteilung an. Auftretende Probleme und Grenzen bei der Anwendung dieses Ersatzschaltbildes wurden bereits in der vorhergegangenen Bachelorarbeit erörtert [3].

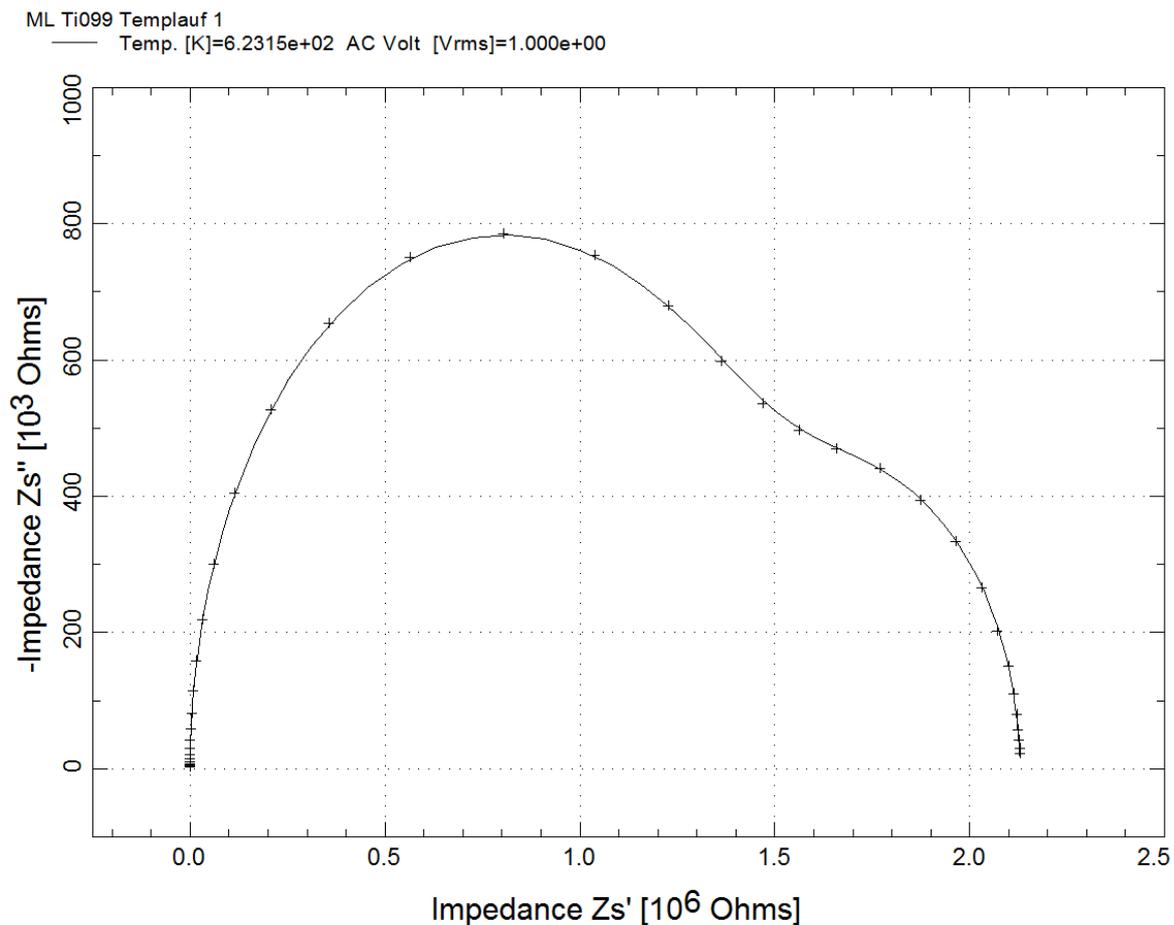


Abbildung 28: Impedanz-Spektrum der Zusammensetzung Ti_{0,99} bei 400°C an Luft mit eingezeichneter Fit-Kurve

In diesem exemplarischen Spektrum sind die beiden, sich überschneidenden Halbkreise gut zu erkennen. Das verwendete Ersatzschaltbild liefert ein gutes Fit-Ergebnis.

5.1.3.2 Temperaturbereich 350 – 800°C

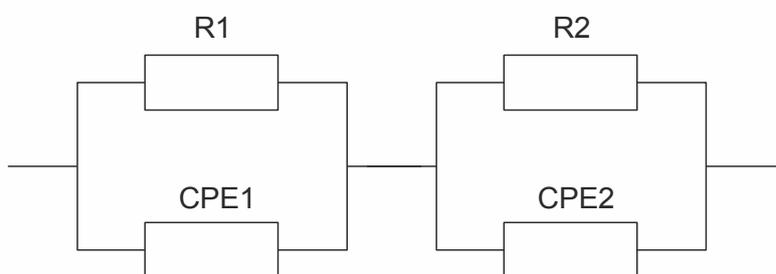


Abbildung 29: Ersatzschaltbild für den Temperaturbereich von 350 bis 800°C

Zum Fitten der Datenpunkte in diesem Temperaturbereich fand obiges Ersatzschaltbild (siehe Abbildung 29) Anwendung. Die Anteile am Gesamtwiderstand wurden dabei in einen Bulk- (R1/CPE1) und einen Korngrenzen-Anteil (R2/CPE2) aufgetrennt.

Zu Beginn der Messungen in diesem Temperaturbereich konnten die beiden Anteile deutlich an den sich überschneidenden Halbkreisen erkannt werden (siehe Abbildung 30). Am Ende des Temperaturbereichs hingegen reichte der Messbereich des Analysegeräts nicht mehr aus um beide Halbkreise abbilden zu können.

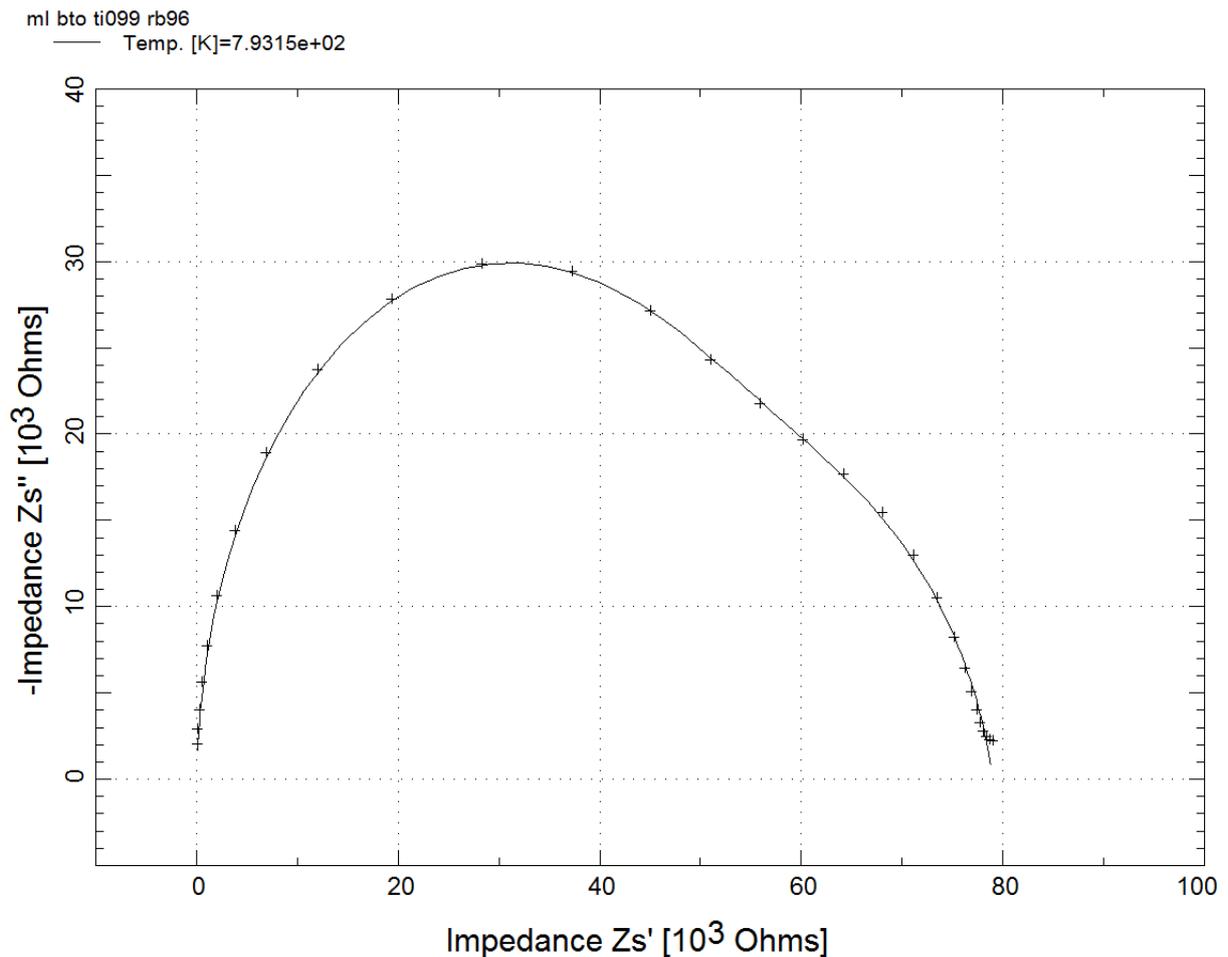


Abbildung 30: Impedanz-Spektrum der Zusammensetzung Ti_{0,99} bei 520°C an Luft, mit eingezeichneter Fit-Kurve

Zur Auswertung der CPE-Glieder wurde folgende Formel zum Errechnen der Bulk- und Korngrenzenkapazität angewandt:

$$C_{from\ CPE} = (R^{(1+b)} * \frac{1}{a})^{-\frac{1}{b}} \quad (2)$$

Wobei R der gefittete Widerstand, C die errechnete Kapazität und a bzw b die Fitparameter des CPE-Glieds darstellen. Dies kann für beide CPE-Glieder durchgeführt werden, wodurch man die Kapazitäten von Bulk und Korngrenzen erhält (siehe Abbildung 31).

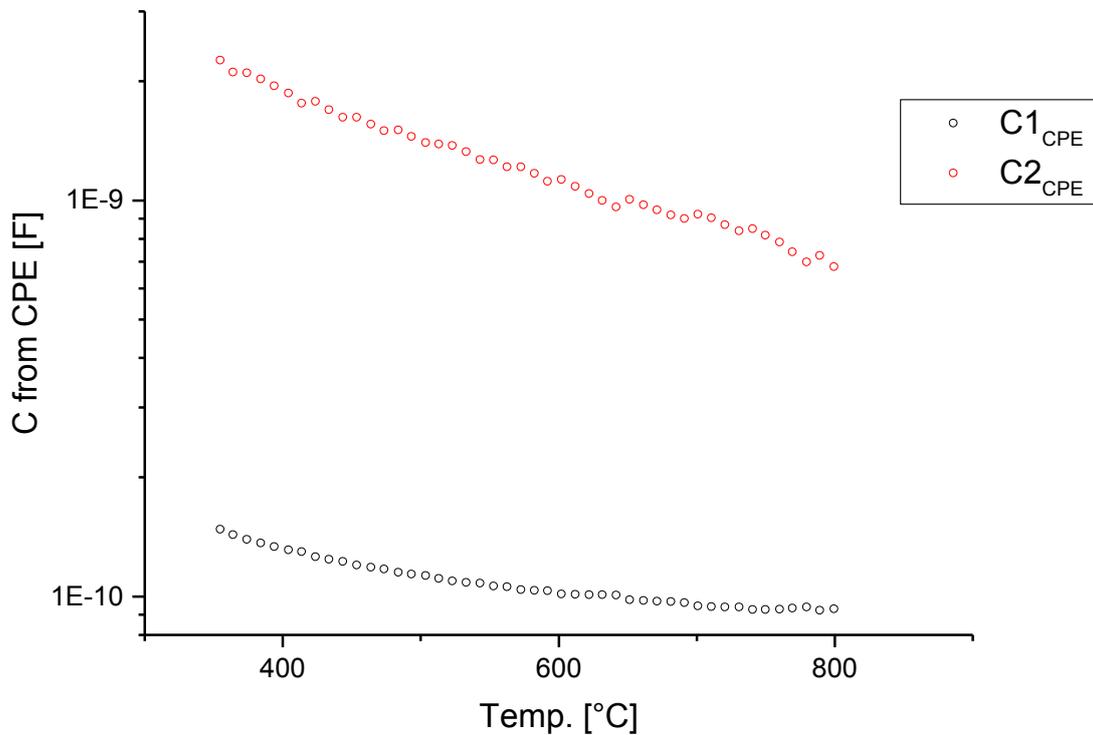


Abbildung 31: Aus CPE kalkulierte Kapazitäten von Korngrenzen und Bulk für Ti1,01

5.1.3.3 Temperaturbereich 750 – 900°C

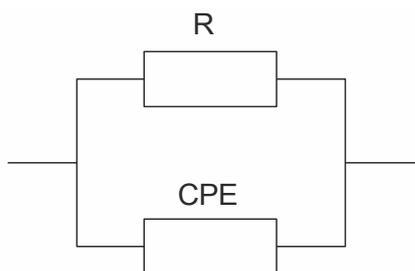


Abbildung 32: Ersatzschaltbild für den Temperaturbereich von 750 bis 900°C

In diesem Temperaturbereich konnte, aufgrund des eingeschränkten Messbereichs des Analysegeräts nur ein einzelner Halbkreis des Impedanz-Spektrums gefittet werden (siehe Abbildung 33). Das Ersatzschaltbild wurde deshalb so gewählt, dass ein Gesamtwiderstand

R bestimmt werden konnte (siehe Abbildung 32). Für ein besseres Fit-Verhalten wurde anstatt einer Kapazität ein CPE-Glied in die Schaltung eingefügt.

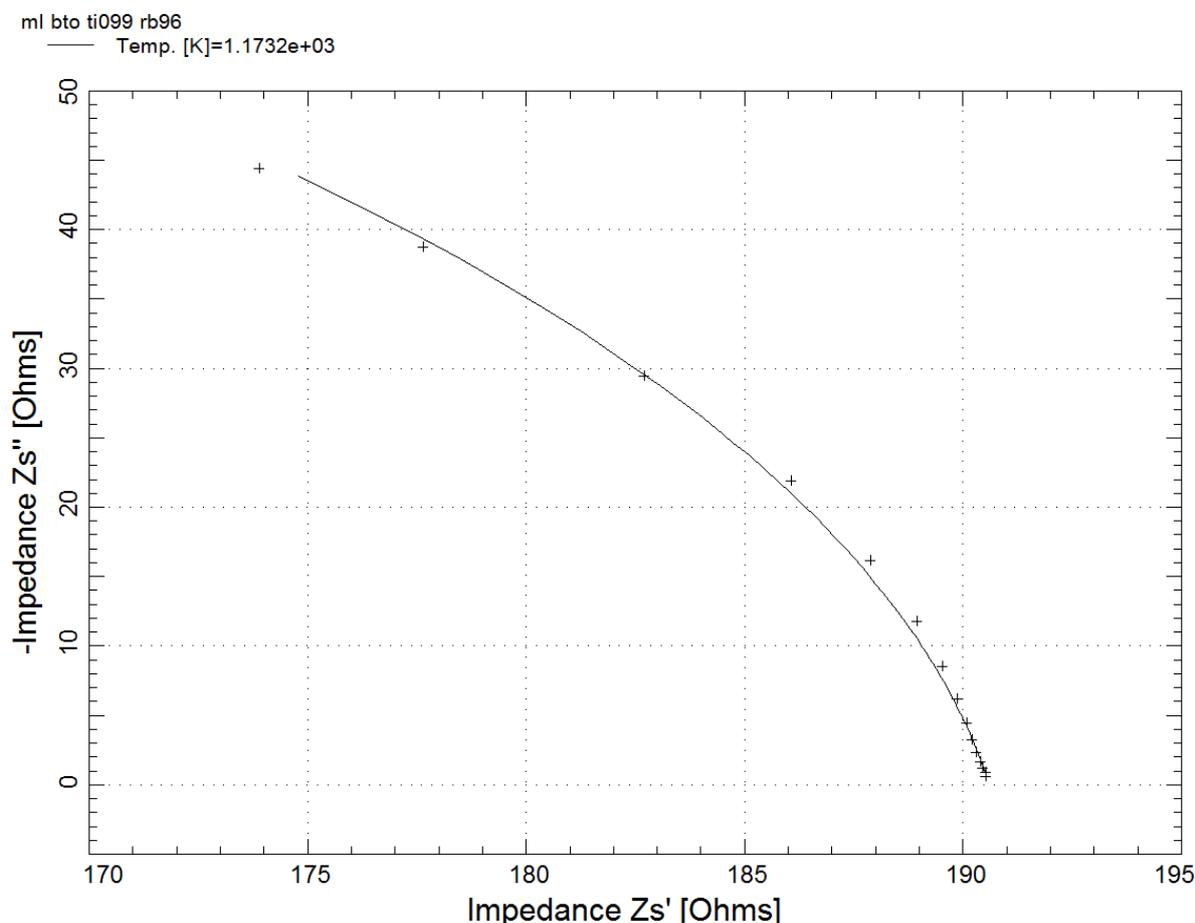


Abbildung 33: Impedanz-Spektrum der Zusammensetzung Ti_{0,99} bei 900°C an Luft, mit eingezeichneter Fit-Kurve

5.1.3.4 Problematik des Messbereichs

Der eingeschränkte Messbereich des Analysegerätes hat es verhindert, dass bei höheren Temperaturen, der Widerstand in Bulk- und Korngrenzen-Anteile aufgespalten werden konnte. Bei niedrigen Temperaturen ist ebenfalls nur ein kleiner Ausschnitt des Impedanz-Spektrums messbar. Daraus ergeben sich bei niedrigen Temperaturen große Abweichungen des Widerstands durch Fit-Ungenauigkeiten.

Der Temperaturbereich, in dem sich die Messdaten am günstigsten auswerten ließen, befindet sich zwischen 200 und 700°C.

5.1.4 Spezifischer Widerstand

Beide Zusammensetzungen haben bei niedrigeren Temperaturen hohe spezifische Widerstände. Jene Zusammensetzung mit Titan-Überschuss (Ti1,01) weist einen leicht höheren Widerstand auf (siehe Abbildung 34).

Ein Widerstandsanstieg, wie er bei PTC-Elementen erwartet wird, konnte aufgrund des eingeschränkten Messbereichs des Analysegeräts nicht festgestellt werden, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Auf Basis von Literatur wurden für diese beiden Zusammensetzungen Eigenschaften von Dielektrika vorausgesagt [3].

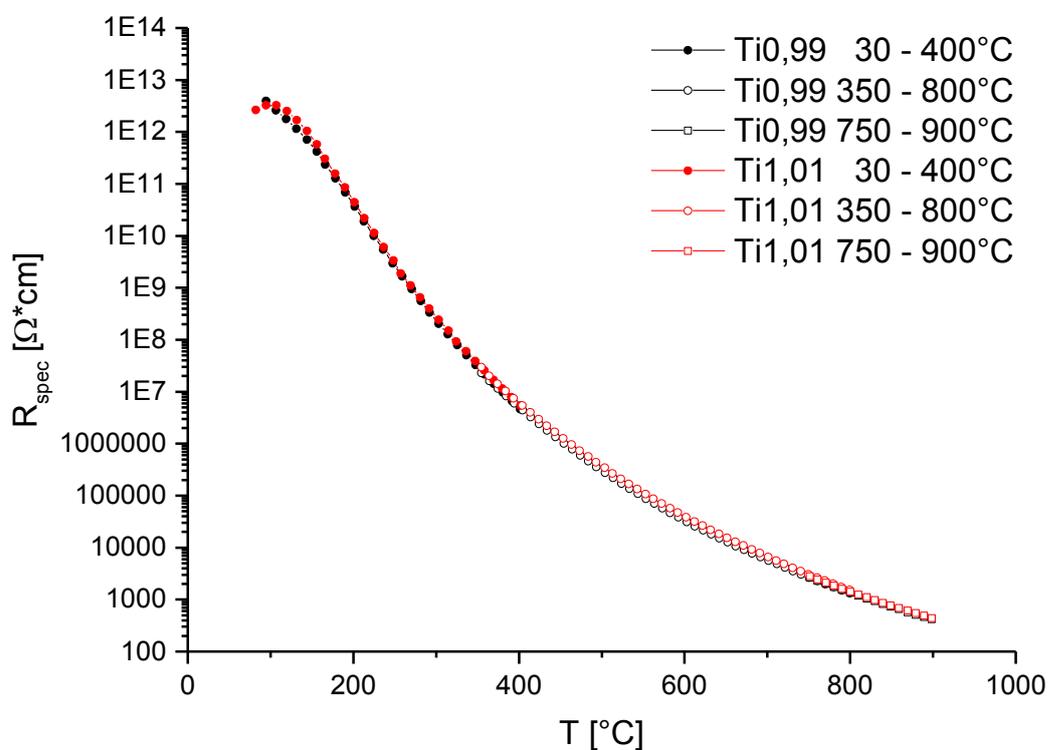


Abbildung 34: Spezifischer Widerstand beider Zusammensetzungen als Funktion der Temperatur

5.1.5 Aktivierungsenergie

Aus dem abgebildeten Arrhenius-Graph (siehe Abbildung 35), kann über lineare Regression (siehe Anhang Abbildung 47 und Abbildung 57) die Steigung bestimmt werden. Über folgenden Zusammenhang konnte anschließend die Aktivierungsenergie kalkuliert werden:

$$E_A = -k * k_B \quad (3)$$

Wobei E_A die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und k die Steigung im Arrhenius-Graph ist.

Die kalkulierte Aktivierungsenergie des NTC-Bereichs beider Zusammensetzungen ist innerhalb der Messunsicherheiten ident und beträgt 1,33eV. Dies korreliert mit der Trapping-Energie anhand von $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+} + e^-$ [6][7].

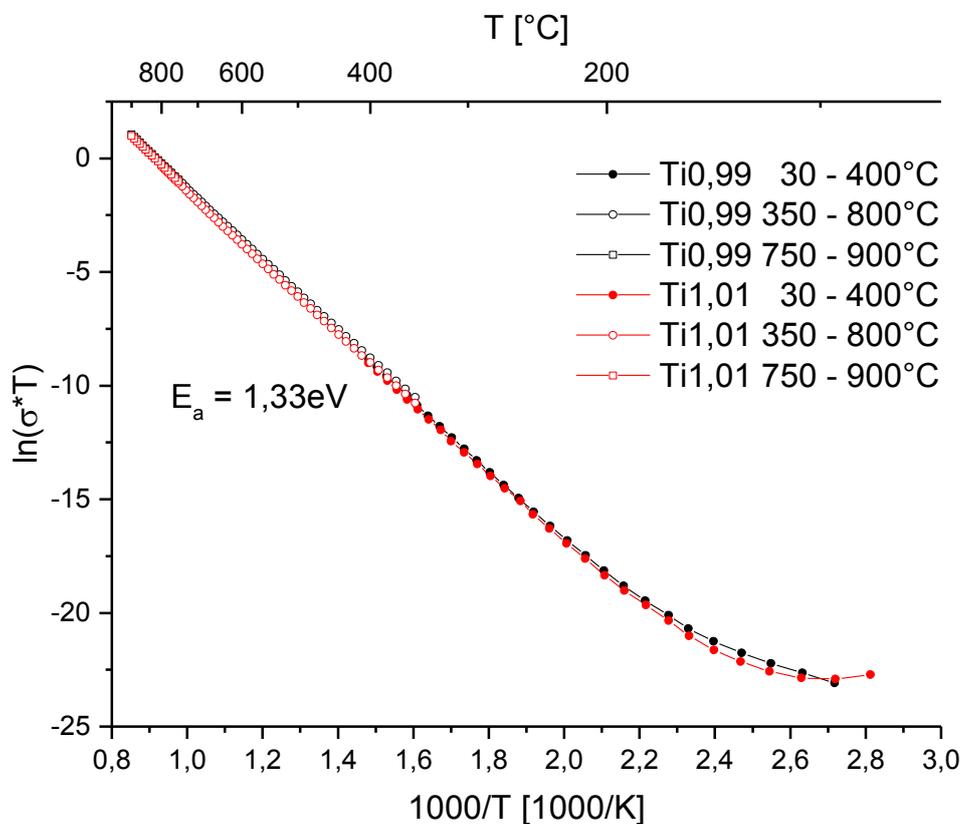


Abbildung 35: Arrhenius-Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie

5.1.6 Curie-Weiss-Temperatur

Im Bereich zwischen 30 – 400°C wurden die Resultate anhand des Curie-Weiss-Gesetzes ausgewertet. Dabei wurde die Curie-Weiss-Temperatur über lineare Regression bestimmt (siehe Anhang Abbildung 48 und Abbildung 58).

Die Curie-Weiss-Temperatur von reinem Bariumtitanat liegt bei 120°C [8]. Die über lineare Regression bestimmten Temperaturen liegen jedoch tiefer (siehe Abbildung 36). Dies ist auf den hohen Lanthan-Gehalt der Zusammensetzungen zurückzuführen [9]. Der Unterschied der gemessenen Kapazitäten zwischen beiden Zusammensetzungen liegt in den unterschiedlichen Abmessungen der Probenkörper begründet.

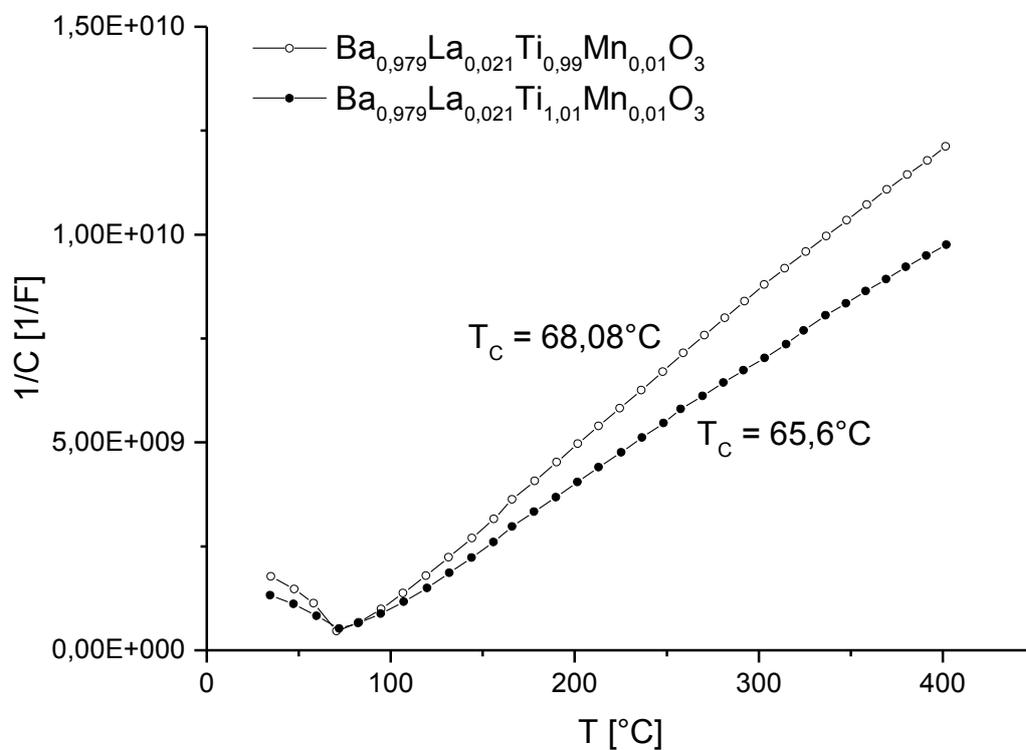


Abbildung 36: Curie-Weiss Graph mit bestimmter Curie-Weiss-Temperatur

5.1.7 Dielektrizitätskonstante

Bei diesem Material handelt es sich um ein Dielektrikum des Typs II, d.h. ein Ferroelektrikum mit hoher Dielektrizitätskonstante. Da die Dielektrizitätskonstante nicht von Probengeometrie oder Korngrößen abhängig ist, kann zwischen den Zusammensetzungen besser verglichen werden.

Wird die Dielektrizitätskonstante über das Curie-Weiss-Gesetz (siehe Gleichung (4)) interpretiert, so erreicht die Dielektrizitätskonstante bei höheren Temperaturen einen Plateauwert ϵ_L , der über lineare Regression bestimmt wurde (siehe Anhang Abbildung 49 und Abbildung 59).

$$\epsilon(T) = \frac{C}{T - T_C} + \epsilon_L \quad (4)$$

Wobei $\epsilon(T)$ die Dielektrizitätskonstante der Probe bei der Temperatur T , T_C die Curie-Temperatur und C die Curiekonstante sind.

Die Zusammensetzung ohne Titan-Überschuss ($\text{Ti}_{0,99}$) weist eine höhere Dielektrizitätskonstante und einen größeren Plateauwert auf (siehe Abbildung 37).

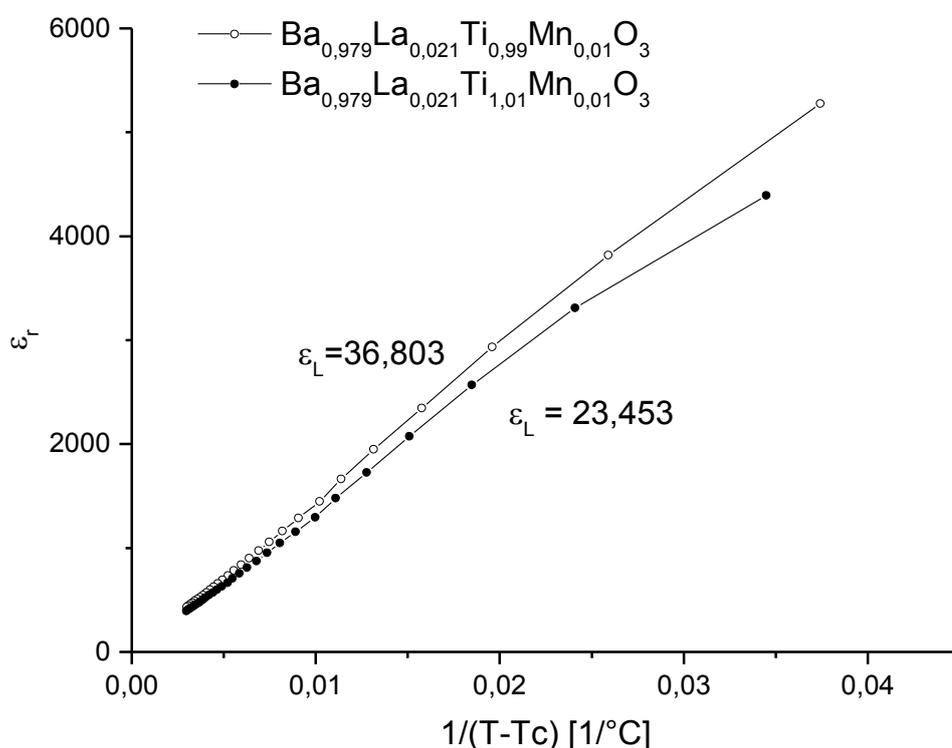


Abbildung 37: Dielektrizitätskonstante ϵ_r interpretiert durch Curie-Weiss-Gesetz

Im Bereich niedriger Temperaturen liegt eine hohe Dielektrizitätskonstante vor. Im Phasenumwandlungspunkt zeigt die Dielektrizitätskonstante einen Peak mit starkem Anstieg.

Anhand der Position des Peaks kann die Phasenumwandlungs-temperatur abgeschätzt werden. Diese ist höher als die Curie-Weiss-Temperatur, da es sich um eine Phasenumwandlung 1. Ordnung handelt und liegt etwa im Bereich zwischen 70 und 72°C. Der Peak ist für die Zusammensetzung ohne Titan-Überschuss ausgeprägter.

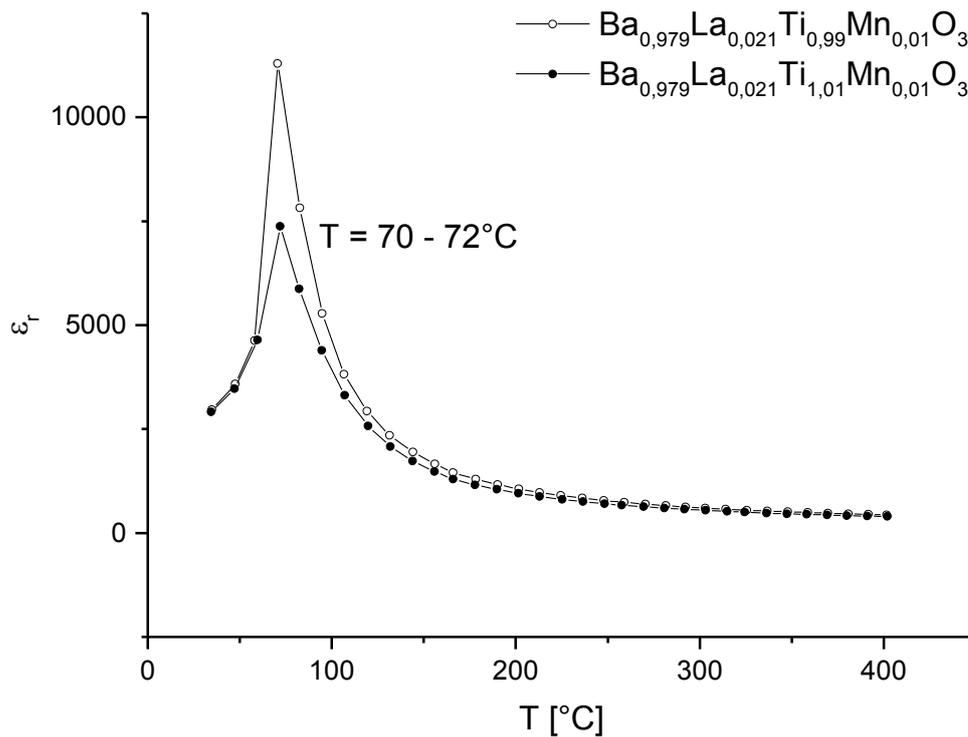


Abbildung 38: Dielektrizitätskonstante ϵ_r als Funktion der Temperatur

5.2 DSC

Um die Phasenumwandlungstemperatur zu überprüfen, wurde eine DSC-Analyse durchgeführt. Dabei wurde die spezifische Wärmekapazität c_p bestimmt. Als Messgerät kam das „Netsch DSC 404“ zur Anwendung. Als Auswertungssoftware wurde „Netsch Proteus“ verwendet.

Der Ablauf beim Bestimmen der spezifischen Wärmekapazität ist in den ASTM E1269-05 Standards (ISO 11357-4) [10] genormt. Diese Standardprozedur kann im Messgerät ausgewählt werden um ein reproduzierbares Ergebnis zu erhalten.

Zur Messung wird zunächst ein leerer Platin-Tiegel gemessen um den Untergrundwert zu erhalten. Im Anschluss wird die Probe mindestens dreimal gemessen und man erhält die Probandaten. Um diese Daten auswerten zu können muss noch ein Standard (Saphirstandard) gemessen werden. Über die Auswertungssoftware kann nun die spezifische Wärmekapazität bestimmt werden.

Sämtliche Messungen einer Probe sollen am gleichen Tag erfolgen, da bei den einzelnen Messungen am besten die gleichen Umgebungsbedingungen vorherrschen müssen.

Am Phasenumwandlungspunkt weist die spezifische Wärmekapazität einen Peak auf, der bei jener Zusammensetzung ohne Titan-Überschuss deutlich zu erkennen ist. Die Phasenumwandlungs-Temperatur konnte so auf $\pm 3^\circ\text{C}$ bestimmt werden, und stimmt innerhalb der Messgenauigkeit mit den erhaltenen Werten aus der Impedanz-Spektroskopie überein (siehe Abbildung 39).

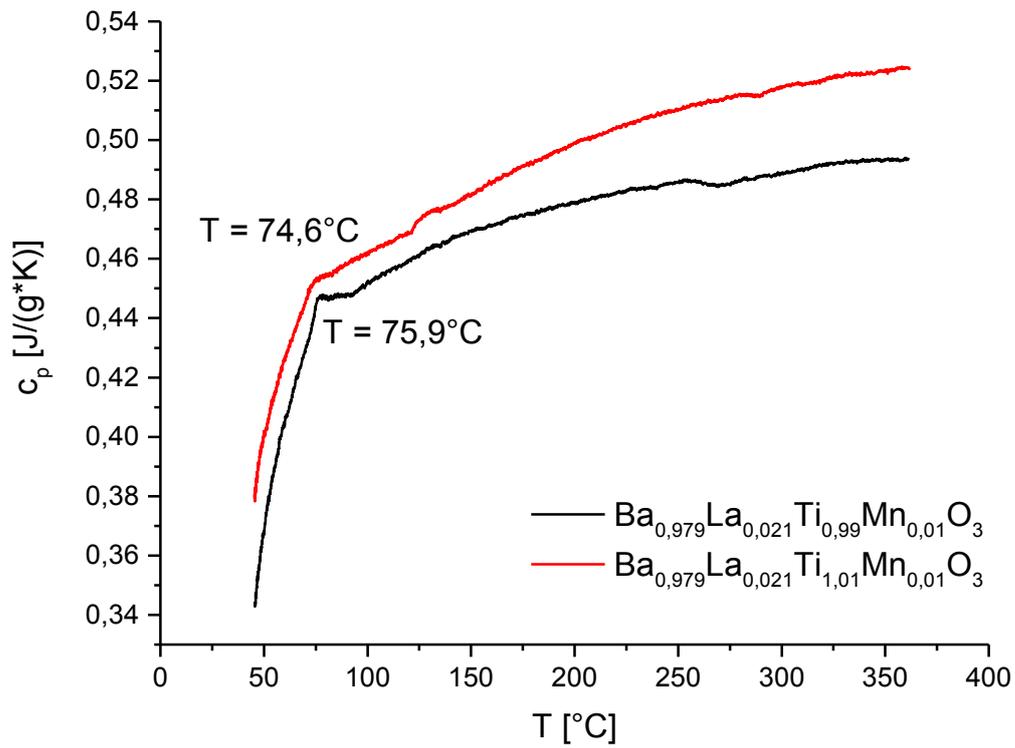


Abbildung 39: Spezifische Wärmekapazität beider Zusammensetzungen als Funktion der Temperatur

6 pO₂-Variation

Bei diesen Messungen wurde die Atmosphäre innerhalb der Messapparatur so verändert, dass verschiedene Sauerstoffpartialdrücke eingestellt werden konnten. Dies erfolgte durch Mischen von Gasen bestehend aus reinem Sauerstoff, Sauerstoff/Argon-Gemisch, reinem Argon und Wasserstoff/Argon-Gemisch. Die notwendigen Mischungsverhältnisse wurden mittels Software eingestellt. Die Messungen erfolgten bei 900°C, über einen längeren Zeitraum oder bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Als Messverfahren diente hier die Impedanz-Spektroskopie.

6.1 Messaufbau

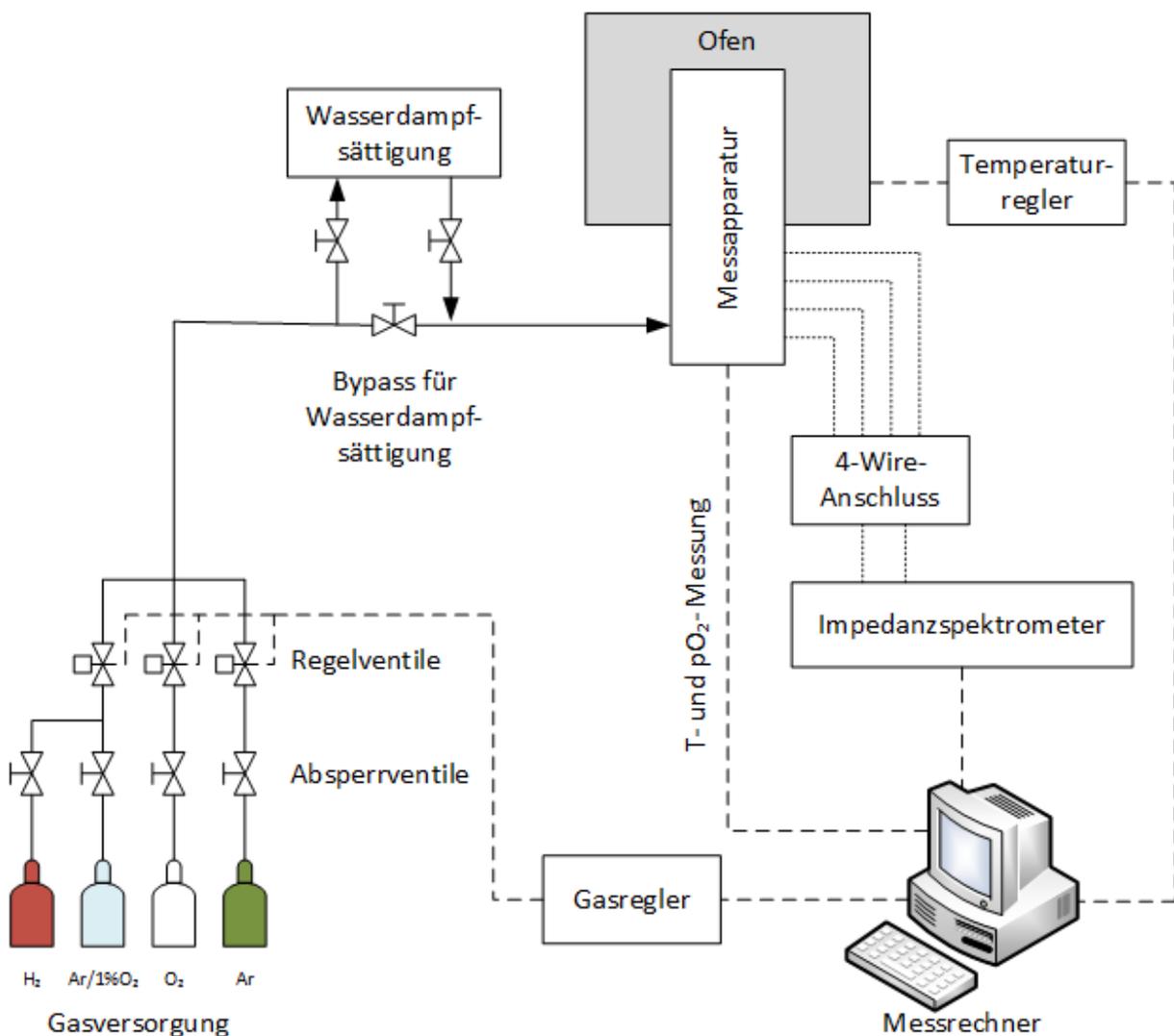


Abbildung 40: Schematische Darstellung des Messaufbaus bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks

6.2 Oxidierende Atmosphäre

Die Variation des Sauerstoffpartialdrucks erfolgte hier über die Mischung von reinem Sauerstoff bzw. Sauerstoff/Argon-Gemisch und reinem Argon. Es konnten so mehrere Umgebungsatmosphären eingestellt werden, die sich alle im oxidierenden Bereich (10^{-4} bis 100% Sauerstoff) befinden.

Es wurden über den gesamten Messzeitraum nur leichte Veränderungen der Leitfähigkeit festgestellt (siehe Abbildung 41), jedoch kann gesagt werden, dass sich auch bei langen Messzeiträumen kein Gleichgewicht einstellt.

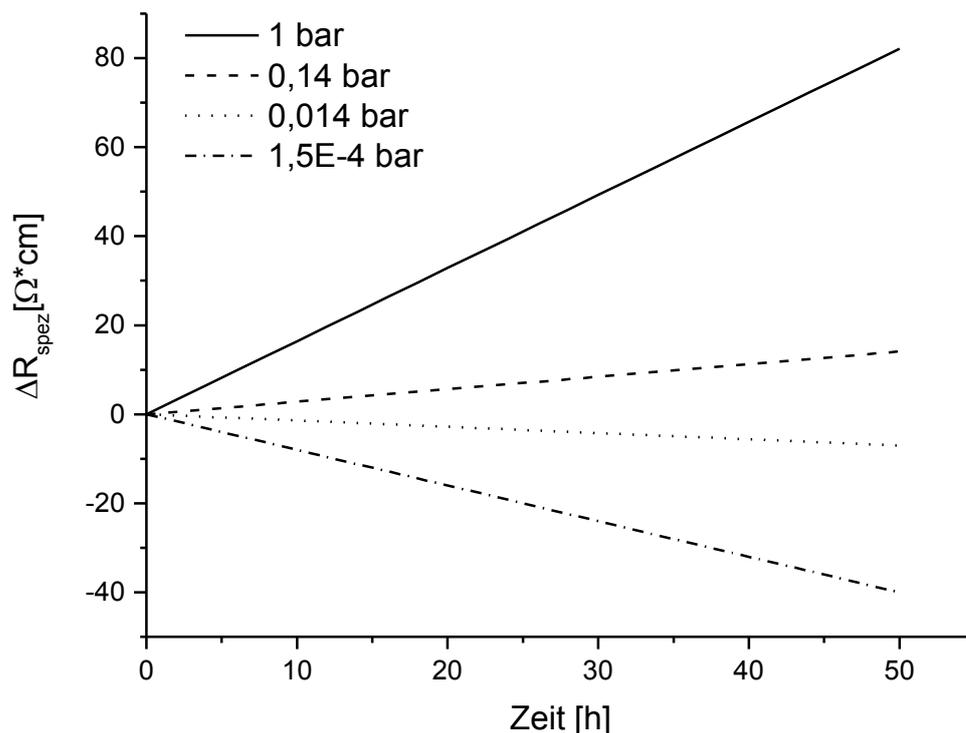


Abbildung 41: Spezifischer Widerstand der Zusammensetzung Ti_{1,01} über einen längeren Messzeitraum, bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken, normiert auf $R_{\text{spez}}(t=0) = 0 \text{ } \Omega^* \text{cm}$

Sauerstoffpartialdrücke unterhalb des Sauerstoffpartialdrucks der Sinteratmosphäre (Umgebungsluft), führen zu einer leichten Erhöhung der Leitfähigkeit nach folgendem Zusammenhang [11]:



Die Abgabe von Sauerstoff aus der Probe an die Umgebungsatmosphäre führt zur Verringerung der Kationen-Leerstellen im Material und erhöht die Leitfähigkeit durch freie Elektronen. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken der Umgebung, werden vermehrt Kationen-Leerstellen gebildet und der Vorgang wird umgekehrt. Dies ist auch mit der Ausbildung einer titanreichen Zweitphase verbunden. Dadurch erhöht sich der Widerstand.

Vergleicht man einen speziellen Messpunkt von verschiedenen Gasgemischen (verglichen wird zwischen Messpunkten desselben Messzeitpunkts), so kann festgestellt werden, dass die Leitfähigkeit, über den gemessenen Bereich, annähernd konstant ist (siehe Abbildung 42). Dies ist darauf zurückzuführen, dass in diesem pO₂-Bereich die Ladungskompensation hauptsächlich durch Titan-Leerstellen erfolgt, und bei 900°C die Titan-Leerstellen „eingefroren“ sind [6]. Das Gleichgewicht (5) kann sich somit nicht mehr einstellen.

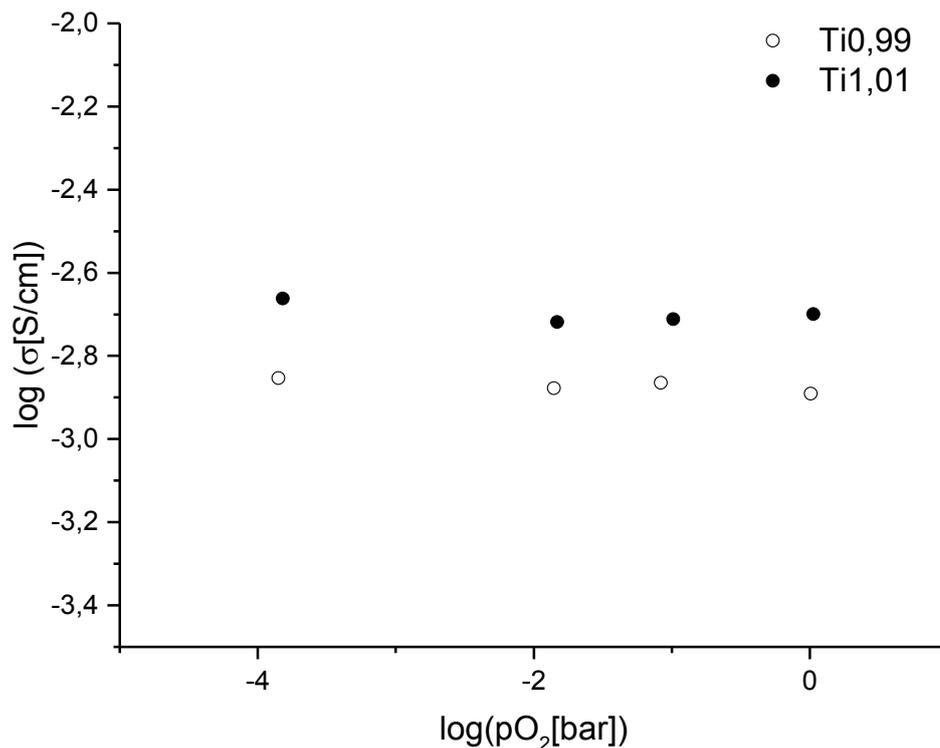


Abbildung 42: Abhängigkeit der Leitfähigkeit beider Zusammensetzungen über den Partialdruckbereich von 1 bis 10⁻⁴ bar

Tabelle 5: Eingestellte Gasgemische und gemessener Sauerstoffpartialdruck für den oxidierenden Bereich

1% O ₂ in Ar [l/h]	100% O ₂ [l/h]	100% Ar [l/h]	gemessener pO ₂ [bar]
0,00	1,00	0,00	1,06E+00
0,00	0,10	0,90	1,03E-01
1,00	0,00	0,00	1,48E-02
0,00	0,00	1,00	1,52E-04

6.3 Reduzierende Atmosphäre

Bei diesen Messungen wurde die Einstellung der Gasatmosphäre der Messapparatur durch Mischung von 1% Wasserstoff (Rest Argon) mit reinem Argon vorgenommen. Um einen größeren Partialdruck-Bereich abdecken zu können, wurde einerseits mit wasserdampfgesättigtem Wasserstoffgas und andererseits mit trockenem Wasserstoffgas gemischt (siehe Abbildung 43).

Das wasserdampfgesättigte Gas wurde hergestellt, indem das trockene Wasserstoffgas (1% H₂/Ar) durch eine Fritte in einer mit destilliertem Wasser gefüllte, zur Umgebung abgedichteten Flasche geleitet wurde. Das wasserdampfgesättigte Gas weist eine höhere Sauerstoffaktivität auf.

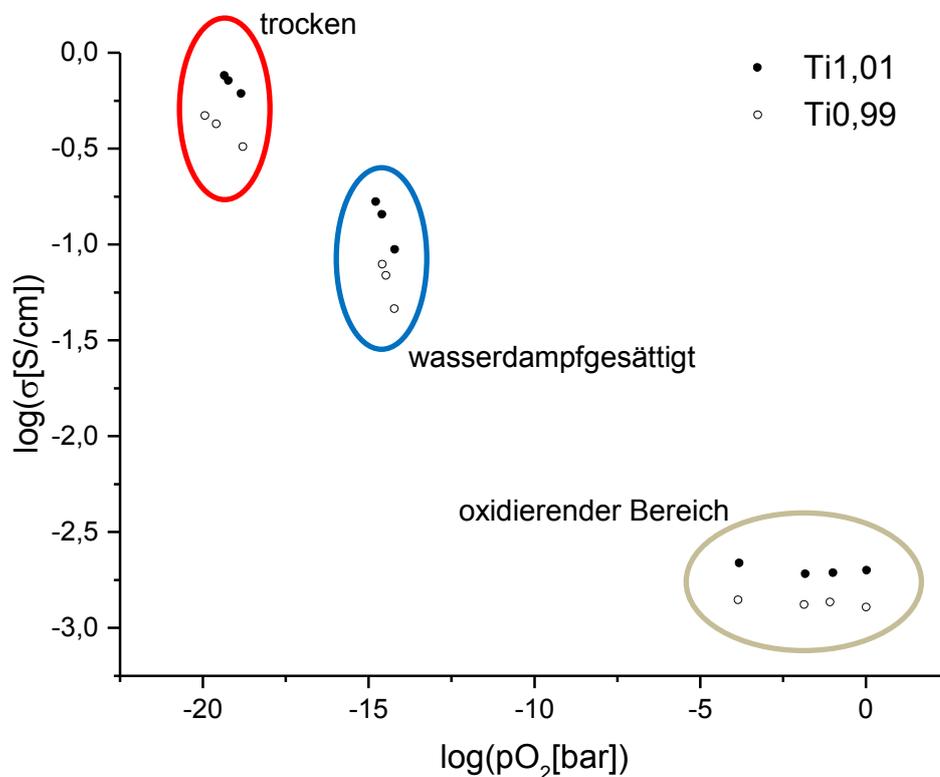
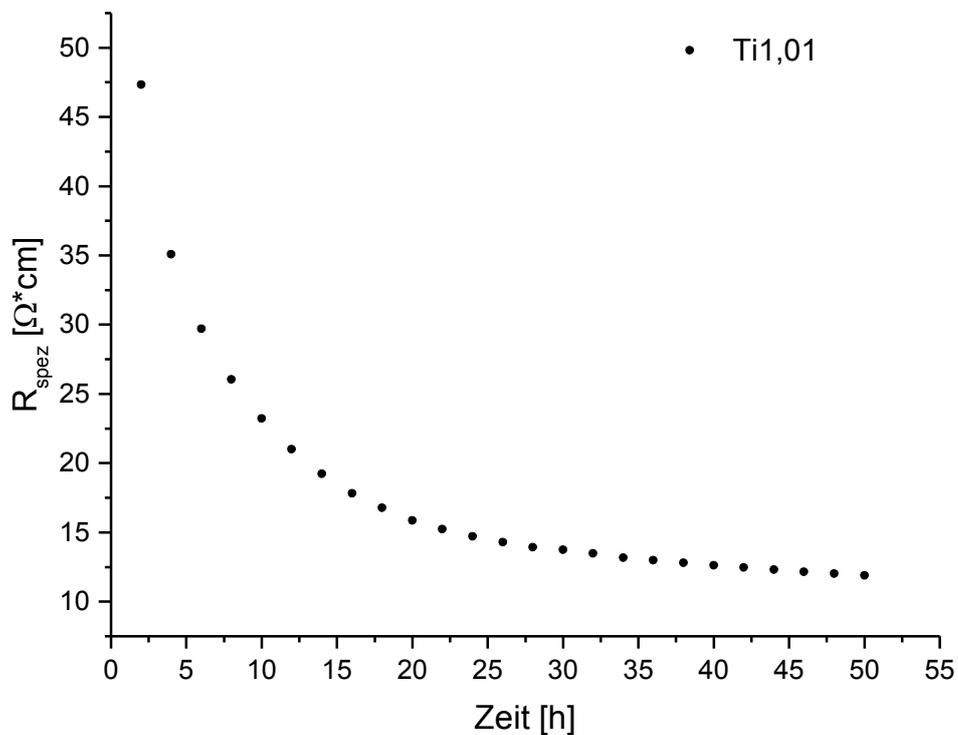


Abbildung 43: Leitfähigkeit beider Zusammensetzungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks; Eingezeichnete Bereiche der jeweiligen Atmosphären

Tabelle 6: Eingestellte Gasmische und gemessener Sauerstoffpartialdruck für den reduzierenden Bereich

H ₂ O Sättigung	1% H ₂ in Ar [l/h]	100% Ar [l/h]	gemessener pO ₂ [bar]
Ja	0,10	0,90	6,15E-15
Ja	0,60	0,40	2,50E-15
Ja	1,00	0,00	1,63E-15
Nein	0,10	0,90	1,43E-19
Nein	0,60	0,40	5,95E-20
Nein	1,00	0,00	4,46E-20

Ein Gleichgewichtszustand zwischen Atmosphäre und Probe, wurde nach Einstellen eines bestimmten, reduzierenden Gasmischs, nach relativ kurzer Messdauer erreicht (siehe Abbildung 44).

Abbildung 44: Spezifischer Widerstand der Probe Ti1,01 über die Messdauer, nach Einstellen einer reduzierenden Atmosphäre und nach Erreichen eines konstanten pO₂

Bei diesen Messungen wurde erwartet, dass sich das Material analog zu bekannten Literatur-Daten [12] erhalten für Ba_{0,9895}Y_{0,0105}Ti_{0,995}Mn_{0,005}O₃ verhält.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Proben vom Sauerstoffpartialdruck, konnte im reduzierenden Bereich mit einer Steigung von $k = -1/6$ gefittet werden.

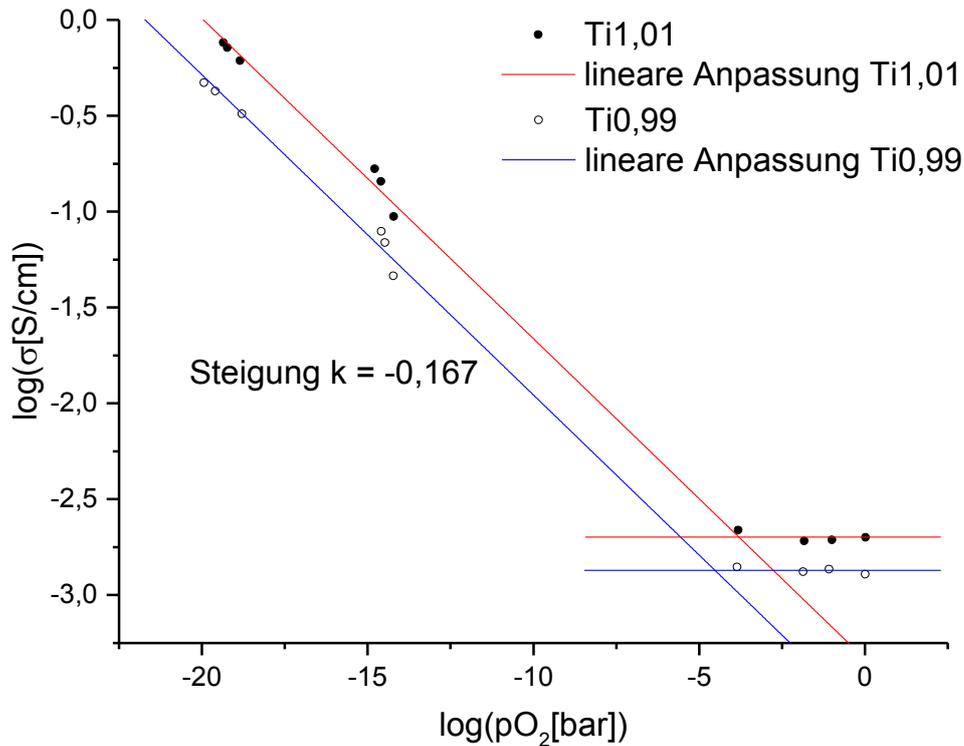


Abbildung 45: Leitfähigkeit beider Zusammensetzungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks; lineare Anpassungen des reduzierenden Bereichs gefittet mit Steigung $k = -1/6$

Diese Steigung kann anhand von Literatur [11] erklärt werden:

Wird der Sauerstoffpartialdruck, ausgehend von $pO_2 = 1\text{bar}$ reduziert, so verringert sich die Konzentration der Titan-Leerstellen. Es wird dann ein Punkt erreicht, in dem die Kompensation der Donator-Dotierung über Titan-Leerstellen nicht ausreichend ist, und Kompensation über Elektronen beginnt (Übergang von ionischer Kompensation zu elektronischer Kompensation).

Wird der Sauerstoffpartialdruck weiter gesenkt, so übertreffen die durch Reduktion erzeugten Defekte (siehe Gleichung (6)), die Donor-Konzentration welche durch Elektronen kompensiert werden.



Aus dieser Reaktion ergibt sich dann im Gleichgewicht:

$$K_n = [V_{\ddot{O}}] * n^2 * pO_2^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Damit Ladungsneutralität gegeben ist, muss gelten:

$$n = 2[V_{\ddot{O}}] \Rightarrow [V_{\ddot{O}}] = \frac{n}{2} \quad (8)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (8) in Gleichung (7) ergibt sich:

$$K_n = \frac{n^3}{2} * pO_2^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Durch Umformen von Gleichung (9) erhält man:

$$n^3 = 2 * K_n * pO_2^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Damit ergibt sich die Konzentration der Elektronen in Abhängigkeit zum Sauerstoffpartialdruck zu:

$$n = (2 * K_n)^{-\frac{1}{3}} * pO_2^{-\frac{1}{6}} \quad (11)$$

Die Konzentration der Elektronen ist also proportional zum Sauerstoffpartialdruck mit dem Exponenten -1/6 (siehe Gleichung (11)). Damit sind auch die Leitfähigkeiten der Proben proportional zum Sauerstoffpartialdruck mit dem Exponenten -1/6.

Dies konnte auch in den durchgeführten Messungen gezeigt werden.

7 Zusammenfassung

Das aus einer Adaption der Pechini-Synthese gewonnene Pulver wurde in einer Rollbankmühle erfolgreich gemahlen. Eine Partikelgrößenbestimmung hat gezeigt, dass das Pulver eine schmale, monomodale Verteilung aufweist. Der Umstieg von der Planetenmühle auf die Rollbankmühle, die eine schonendere Mahlung gewährleisten sollte war also ein Erfolg.

Da ein Verzicht auf das Presshilfsmittel, die Herstellung der Grünlinge über eine uniaxiale Presse verhinderte, wurden die Grünlinge mit Hilfe einer isostatischen Presse erzeugt. Die so erhaltenen Grünlinge wiesen zudem eine höhere mechanische Stabilität gegenüber der uniaxialen Herstellungsmethode auf.

Das Sinterprogramm wurde bereits in einer vorangegangenen Bachelorarbeit [3] angewandt, und konnte auch hier problemlos eingesetzt werden. Es wurden gesinterte Pellets mit hoher Dichte (>90%) hergestellt.

Die Analyse der Mikrostruktur der Proben beider Zusammensetzungen im REM zeigt gegenüber der vorangegangenen Arbeit [3] deutliche Verbesserungen. Die mittleren Korngrößen waren deutlich feiner und die Verteilung annähernd monomodal. Es konnten dennoch Unterschiede aufgezeigt werden, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Überschuss-Titan zurückzuführen sind.

Eine Phasenuntersuchung der Proben beider Zusammensetzungen mittels EDX konnte zeigen, dass der Bulk der Proben annähernd reines Bariumtitanat enthält. Gefundene Zweitphasen konnten vollständig der Probenvorbereitung (Polieren) für das REM zugewiesen werden.

Die erforderliche Mikrostruktur und Phasenreinheit konnte demnach erfolgreich hergestellt werden, und eine weitere Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften wurde als sinnvoll erachtet.

Da in dieser Arbeit ein größerer Temperaturbereich abgedeckt wurde, mussten die Kontaktierungen der Proben dementsprechend angepasst werden. Dies machte es nötig, mehrere Beschichtungen einzusetzen.

Zum Durchführen der EIS-Messungen wurde eine Messapparatur reaktiviert, in der die Gasatmosphären über Mischung von Gasen eingestellt werden können. Die Atmosphäre innerhalb der Messapparatur konnte somit über ein Computerprogramm eingestellt werden.

Beide Zusammensetzungen zeigten einen hohen spezifischen Widerstand bei niedrigeren Temperaturen. Dies ist im Einklang mit Prognosen die während einer vorangegangenen Arbeit [3] getroffen wurden. Die Zusammensetzung mit Titan-Überschuss weist einen leicht

höheren spezifischen Widerstand auf. Bei diesen Messungen wurden die Grenzen des Messbereichs der gewählten Methode (EIS) erreicht.

Die kalkulierte Aktivierungsenergie des NTC-Bereichs beider Zusammensetzungen ist innerhalb der Messunsicherheiten ident und beträgt 1,33eV. Dies kann auf die Trapping-Energie anhand von $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$ zurückgeführt werden.

Die Interpretation der Messdaten anhand des Curie-Weiss-Gesetzes zeigte, dass die hohe Konzentration an Dotierelementen die Curie-Weiss-Temperatur stark abgesenkt hat. Diese liegt für beide Zusammensetzungen im Bereich 65 bis 68°C. Weiter konnte gezeigt werden, dass die Dielektrizitätskonstante bei höheren Temperaturen einen Plateauwert ϵ_L erreicht.

Die Dielektrizitätskonstante ist im Bereich niedriger Temperaturen hoch. Im Bereich der Phasenumwandlung des Bariumtitanat (tetraedisch zu kubisch), weist die Dielektrizitätskonstante einen Peak auf, über den die Phasenumwandlungstemperatur abgeschätzt werden kann, und der für die Zusammensetzung ohne Titan-Überschuss ausgeprägter ist.

Es wurde eine DSC-Analyse durchgeführt, bei der die spezifische Wärmekapazität der beiden Zusammensetzungen bestimmt wurde. Die aus diesen Messungen bestimmte Phasenumwandlungstemperatur konnte mit jener aus der EIS erhaltenen verglichen werden.

Bei der Variation des Sauerstoffpartialdrucks wurde die Atmosphäre innerhalb der Messapparatur so verändert, dass verschiedene Sauerstoffpartialdrücke eingestellt werden konnten.

Im oxidierenden Bereich konnten über den gesamten Messzeitraum nur leichte Veränderungen der Leitfähigkeit festgestellt werden. Die Messdaten zeigen, dass sich jedoch kein Gleichgewicht einstellt. Dies kann durch „eingefrorene“ Titan-Leerstellen erklärt werden.

Im reduzierenden Bereich stellte sich nach Einstellen einer Gasatmosphäre relativ schnell ein Gleichgewicht ein. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Proben vom Sauerstoffpartialdruck, konnte im reduzierenden Bereich mit einer Steigung von $k = -1/6$ angegeben werden. Dies ist im Einklang mit bestehenden defektchemischen Modellen.

8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

- [1] Preis, W.; Sitte, W.: J. Electroceram. (2015) 34: 185-206
- [2] Ting, C.-J.; Peng, Cheng-Jien; Lu, Hong-Yang; Wu, Shinn-Tyan: J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 329-334
- [3] Leprich, Michael; Bachelorarbeit an der Montanuniversität Leoben (2014) - Synthese und Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von Donator-dotiertem BaTiO₃
- [4] Pechini, Maggio P.: Method of preparing Lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor; United States Patent Office, Juli 1963, Patent Nr. 3,330,697
- [5] GESTIS-Stoffdatenbank; <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/index.jsp>; Abfrage 14.10.2015
- [6] Preis, W.; Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben; Seminarbeitrag Winterseminar - New defect chemical aspects of n-type barium titanate ceramics; 29.01.2016
- [7] Hagemann, H.-J.; Hennings, D.; J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) No.10, 590-594
- [8] Waser, Rainer (Ed.): Nanoelectronics and Information Technology – Advanced Electronic Materials and Novel Devices; WILEY-VCH, Weinheim (2003); S. 69
- [9] Vijatović Petrović, M.M.; Bobić, J.D.; Ramoška, T.; Banys, J.; Stojanović, B.D.: Mater. Charact. 62 (2011) 1000-1006
- [10] Standart Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry; ASTM E1269-05
- [11] Smyth, D. M.; J. Electroceram. (2002) 9: 179-186
- [12] Yun-Young Yeoh; et.al; Phys. Chem. Chem. Phys, 2012, 14, 1642-1648

8.2 Abkürzungen

%	Prozent
°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid/Alumina
Ar	Argon
Au	Gold
Ba	Barium
bar	Bar
BaTiO ₃	Bariumtitanat
BTO	Bariumtitanat
C	Kapazität
cm	Centimeter
c _p	spezifische Wärmekapazität
CPE	Constant Phase Element
Cr	Chrom
D _{mittel}	mittlerer Korndurchmesser
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
e ⁻	Elektron
E _A	Aktivierungsenergie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde
H	Wasserstoff
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
k	Steigung einer Geraden
K	Gleichgewichtskonstante
k _B	Boltzmann-Konstante
kN	kilo Newton
La	Lanthan

log()	Logarithmus
min	Minute
mm	Millimeter
Mn	Mangan
Ni	Nickel
nm	Nanometer
NTC	negative temperature coefficient
O	Sauerstoff
pO ₂	Sauerstoffpartialdruck
pO ₂ var	Variation des Sauerstoffpartialdrucks
PSD	Particle Size Distribution (Partikelgrößenverteilung)
Pt	Platin
PTC	positive temperature coefficient
R	Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
Rh	Rhodium
R _{spez}	spezifischer Widerstand
S	Siemens
T	Temperatur
T _C	Curie-Weiss-Temperatur
Ti	Titan
U/min	Umdrehungen pro Minute
Y	Yttrium
ε _L	Plateauwert der Dielektrizitätskonstante bei hohen Temperaturen
ε _r	Dielektrizitätskonstante
σ	Leitfähigkeit
Ω	Ohm

8.3 Abbildungen

Abbildung 1: Ideal kubische Perowskit-Struktur von Bariumtitanat	1
Abbildung 2: Rollbankmühle mit gefüllter Kunststoffflasche während des Mahlvorgangs.....	3
Abbildung 3: PSD(Particle Size Distribution)-Ergebnis für Ti _{0,99}	4
Abbildung 4: PSD-Ergebnis für Ti _{1,01}	5
Abbildung 5: Gepresste Grünlinge einer Pulverzusammensetzung	6
Abbildung 6: Isostatische Presse (P/O/Weber PW 30S, Presswerkzeug KIP-PKØ32mm) während des Pressvorganges	6
Abbildung 7: Temperaturprogramm beim Sintern	7
Abbildung 8: Grünlinge vor dem Sintern in Alumina-Schiffchen auf Platinblech mit Platingitter	7
Abbildung 9: Probenkörper nach dem Sintern in Alumina-Schiffchen auf Platinblech mit Platingitter	7
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Form der gesinterten Pellets.	8
Abbildung 11: Mehrschichtige Kontaktierung.....	9
Abbildung 12: Beschichtetes Pellet.....	9
Abbildung 13: REM-Proben auf Probenhalter: a) Ti _{1,01} b) Ti _{0,99}	10
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Schleifvorgangs bei der Probenvorbereitung für DSC	11
Abbildung 15: Ti _{0,99} – REM-Aufnahme, durchgeführt am Institut für Metallkunde	12
Abbildung 16: Ti _{1,01} – REM-Aufnahme, durchgeführt am Institut für Metallkunde	13
Abbildung 17: Ti _{0,99} – REM-Aufnahme mit eingezeichneter Linienschnittmethode, durchgeführt am Institut für Metallkunde.....	14
Abbildung 18: Ti _{0,99} – Rückstreuelektronen-Bild mit sichtbaren Zweitphasen und Markierung der Spektren.....	16
Abbildung 19: Ti _{0,99} – EDX Spektrum 1	17
Abbildung 20: Ti _{0,99} – EDX Spektrum 2	18
Abbildung 21: Ti _{0,99} – EDX Spektrum 3	19
Abbildung 22: Ti _{1,01} – Rückstreuelektronen-Bild mit sichtbaren Zweitphasen und Markierung der Spektren.....	20
Abbildung 23: Ti _{1,01} – EDX Spektrum 1	21

Abbildung 24: Ti1,01 – EDX Spektrum 2	22
Abbildung 25: Ti1,01 – EDX Spektrum 3	23
Abbildung 26: Messapparatur mit Glasröhre und Überglucker; Messapparatur ohne Glas mit vergrößertem Probenhalter.	24
Abbildung 27: Ersatzschaltbild für den Temperaturbereich von 30 bis 400°C	25
Abbildung 28: Impedanz-Spektrum der Zusammensetzung Ti0,99 bei 400°C an Luft mit eingezeichneter Fit-Kurve.....	26
Abbildung 29: Ersatzschaltbild für den Temperaturbereich von 350 bis 800°C	26
Abbildung 30: Impedanz-Spektrum der Zusammensetzung Ti0,99 bei 520°C an Luft, mit eingezeichneter Fit-Kurve.....	27
Abbildung 31: Aus CPE kalkulierte Kapazitäten von Korngrenzen und Bulk für Ti1,01	28
Abbildung 32: Ersatzschaltbild für den Temperaturbereich von 750 bis 900°C	28
Abbildung 33: Impedanz-Spektrum der Zusammensetzung Ti0,99 bei 900°C an Luft, mit eingezeichneter Fit-Kurve.....	29
Abbildung 34: Spezifischer Widerstand beider Zusammensetzungen als Funktion der Temperatur.....	30
Abbildung 35: Arrhenius-Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie.....	31
Abbildung 36: Curie-Weiss Graph mit bestimmter Curie-Weiss-Temperatur.....	32
Abbildung 37: Dielektrizitätskonstante ϵ_r interpretiert durch Curie-Weiss-Gesetz.....	33
Abbildung 38: Dielektrizitätskonstante ϵ_r als Funktion der Temperatur	34
Abbildung 39: Spezifische Wärmekapazität beider Zusammensetzungen als Funktion der Temperatur.....	36
Abbildung 40: Schematische Darstellung des Messaufbaus bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks.....	37
Abbildung 41: Spezifischer Widerstand der Zusammensetzung Ti1,01 über einen längeren Messzeitraum, bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken, normiert auf $R_{\text{spez}}(t=0) = 0 \Omega \cdot \text{cm}$	38
Abbildung 42: Abhängigkeit der Leitfähigkeit beider Zusammensetzungen über den Partialdruckbereich von 1 bis $10^{-4} \log(p\text{O}_2)$	39
Abbildung 43: Leitfähigkeit beider Zusammensetzungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks; Eingezeichnete Bereiche der jeweiligen Atmosphären	40
Abbildung 44: Spezifischer Widerstand der Probe Ti1,01 über die Messdauer, nach Einstellen einer reduzierenden Atmosphäre und nach Erreichen eines konstanten $p\text{O}_2$	41

Abbildung 45: Leitfähigkeit beider Zusammensetzungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks; lineare Anpassungen des reduzierenden Bereichs gefittet mit Steigung $k = -1/6$	42
Abbildung 46: Ti _{0,99} - Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 30 – 400°C	III
Abbildung 47: Ti _{0,99} – Arrhenius-Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie	III
Abbildung 48: Ti _{0,99} – Curie-Weiss-Graph mit linearer Anpassung zur Bestimmung der Curie-Weiss-Temperatur	IV
Abbildung 49: Ti _{0,99} – Dielektrizitätskonstante ϵ_r interpretiert durch Curie-Weiss-Gesetz	IV
Abbildung 50: Ti _{0,99} - Dielektrizitätskonstante ϵ_r als Funktion der Temperatur.....	V
Abbildung 51: Ti _{0,99} - Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 350 – 800°C	XI
Abbildung 52: Ti _{0,99} – Arrhenius-Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie	XI
Abbildung 53: Aus CPE kalkulierte Kapazitäten von Korngrenzen und Bulk	XII
Abbildung 54: Ti _{0,99} – Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 750 – 900°C	XIV
Abbildung 55: Ti _{0,99} – Arrhenius-Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie	XIV
Abbildung 56: Ti _{1,01} – Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 30 – 400°C	XVII
Abbildung 57: Ti _{1,01} – Arrhenius Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie	XVII
Abbildung 58: Ti _{1,01} – Curie-Weiss-Graph mit kalkulierter Curie-Weiss-Temperatur	XVIII
Abbildung 59: Ti _{1,01} – Dielektrizitätskonstante ϵ_r interpretiert durch Curie-Weiss-Gesetz	XVIII
Abbildung 60: Ti _{1,01} – Dielektrizitätskonstante ϵ_r als Funktion der Temperatur.....	XIX
Abbildung 61: Ti _{0,99} - Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 350 – 800°C	XXIV
Abbildung 62: Ti _{1,01} – Arrhenius Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie	XXIV
Abbildung 63: Aus CPE kalkulierte Kapazitäten von Korngrenzen und Bulk	XXV
Abbildung 64: Ti _{1,01} – Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 750 – 900°C	XXVII
Abbildung 65: Ti _{0,99} – Arrhenius-Graph im Temperaturbereich 750 – 900°C	XXVII

8.4 Tabellen

Tabelle 1: Ti0,99 Abmessungen, Dichten aus geometrischer Dichtebestimmung	8
Tabelle 2: Ti1,01 Abmessungen, Dichten aus geometrischer Dichtebestimmung; Verwendung	9
Tabelle 3: Ti0,99 – Korngrößenbestimmung mit Linienschnitt-Methode.....	15
Tabelle 4: Ti1,01 – Korngrößenbestimmung mit Linienschnitt-Methode.....	15
Tabelle 5: Eingestellte Gasgemische und gemessener Sauerstoffpartialdruck für den oxidierenden Bereich.....	39
Tabelle 6: Eingestellte Gasgemische und gemessener Sauerstoffpartialdruck für den reduzierenden Bereich	41
Tabelle 7: Ti0,99 - Daten aus EIS für Temperaturbereich 30 – 400°C	I
Tabelle 8: Ti0,99 – Ausgewertete EIS-Daten für Temperaturbereich 30 – 400°C	II
Tabelle 9: Ti0,99 - Daten aus EIS für Temperaturbereich 350 – 800°C	VI
Tabelle 10: Ti0,99 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C (Bulk).....	VII
Tabelle 11: Ti0,99 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C (Korngrenzen)	VIII
Tabelle 12: Ti0,99 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C (Gesamt)	IX
Tabelle 13: Ti0,99 - Daten aus EIS für Temperaturbereich 750 – 900°C	XIII
Tabelle 14: Ti0,99 – Ausgewertete EIS-Daten für Temperaturbereich 750 – 900°C	XIII
Tabelle 15: Ti1,01 – Daten aus EIS für Temperaturbereich 30 – 400°C	XV
Tabelle 16: Ti1,01 – Ausgewertete EIS-Daten für Temperaturbereich 30 – 400°C	XVI
Tabelle 17: Ti1,01 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C (Bulk)	XX
Tabelle 18: Ti1,01 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C (Korngrenzen)	XXI
Tabelle 19: Ti1,01 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C (Gesamt)	XXII
Tabelle 20: Ti1,01 - Daten aus EIS für Temperaturbereich 750 – 900°C	XXVI
Tabelle 21: Ti1,01 – Ausgewertete EIS-Daten für Temperaturbereich 750 – 900°C	XXVI
Tabelle 22: Ti0,99 – Auswertung der EIS-Daten für die pO ₂ -Variation	XXVIII
Tabelle 23: Ti1,01 – Auswertung der EIS-Daten für die pO ₂ -Variation	XXVIII

9 Anhang

9.1 Temperaturabhängigkeit

9.1.1 Ti_{0,99} – Messdaten und Auswertung (30 – 400°C)

Tabelle 7: Ti_{0,99} - Daten aus EIS für Temperaturbereich 30 – 400°C

Ti _{0,99} / 30 - 400°C								
T [°C]	T [K]	L1 [H]	R1 [Ω]	R2 [Ω]	a1	b1	C1 [F]	C2 [F]
34,9	308,05	6,20E-07	5,541	8,65E+11	8,30E+09	-0,96310	6,00E+01	5,64E-10
47,6	320,75	6,20E-07	5,541	6,49E+11	1,11E+10	-0,92930	1,00E+02	6,82E-10
58,1	331,25	6,20E-07	3,541	4,35E+11	9,96E+09	-0,90380	1,45E+01	8,82E-10
70,7	343,85	6,20E-07	1,741	2,77E+11	4,30E+09	-0,89180	4,02E-06	2,15E-09
82,8	355,95	6,20E-07	1,897	8,07E+11	7,42E+09	-0,79550	2,34E-10	1,49E-09
94,8	367,95	6,20E-07	1,597	1,82E+12	2,36E+10	-0,82740	1,13E-09	1,01E-09
106,7	379,85	6,20E-07	1,697	1,20E+12	3,40E+10	-0,76530	1,35E-10	7,27E-10
119,1	392,25	6,20E-07	1,697	8,13E+11	6,10E+10	-0,80280	1,25E-01	5,59E-10
131,5	404,65	6,20E-07	1,697	5,33E+11	7,70E+10	-0,76720	1,25E-01	4,47E-10
144,1	417,25	6,20E-07	1,697	3,30E+11	8,86E+10	-0,74350	1,25E-01	3,71E-10
156,0	429,15	6,20E-07	1,897	1,95E+11	9,66E+10	-0,71610	1,25E-01	3,17E-10
166,0	439,15	6,20E-07	1,897	1,09E+11	9,62E+10	-0,70800	1,25E-01	2,76E-10
178,3	451,45	6,20E-07	1,897	5,93E+10	9,50E+10	-0,69400	1,25E-01	2,46E-10
190,2	463,35	6,20E-07	2,970	3,16E+10	8,82E+10	-0,63680	1,25E-01	2,21E-10
201,7	474,85	6,20E-07	2,970	1,68E+10	7,18E+10	-0,54250	1,25E-01	2,01E-10
213,0	486,15	6,20E-07	2,970	8,73E+09	4,56E+10	-0,37410	8,32E-11	1,85E-10
224,6	497,75	6,20E-07	2,970	4,64E+09	2,62E+10	-0,21180	7,69E-11	1,72E-10
236,2	509,35	6,20E-07	2,970	2,51E+09	1,38E+10	-0,14380	9,04E-11	1,60E-10
247,9	521,05	6,20E-07	3,770	1,38E+09	7,15E+09	-0,11250	1,09E-10	1,49E-10
259,0	532,15	6,20E-07	3,870	7,71E+08	3,71E+09	-0,08720	1,26E-10	1,40E-10
270,5	543,65	6,20E-07	3,970	4,42E+08	2,01E+09	-0,08041	1,46E-10	1,32E-10
281,6	554,75	6,20E-07	4,170	2,59E+08	1,12E+09	-0,07491	1,64E-10	1,25E-10
292,3	565,45	6,20E-07	4,570	1,55E+08	6,39E+08	-0,06917	1,80E-10	1,19E-10
303,1	576,25	6,20E-07	4,770	9,48E+07	3,67E+08	-0,05763	1,89E-10	1,14E-10
314,2	587,35	6,20E-07	5,670	5,88E+07	2,27E+08	-0,06027	2,02E-10	1,09E-10
325,7	598,85	6,20E-07	7,670	3,68E+07	1,37E+08	-0,05368	2,08E-10	1,04E-10
336,8	609,95	6,20E-07	7,970	2,34E+07	8,67E+07	-0,05156	2,13E-10	1,00E-10
347,9	621,05	6,20E-07	8,470	1,51E+07	5,60E+07	-0,04957	2,15E-10	9,67E-11
358,8	631,95	6,20E-07	10,000	9,92E+06	3,73E+07	-0,04971	2,16E-10	9,33E-11
369,7	642,85	6,20E-07	10,000	6,62E+06	2,63E+07	-0,05625	2,14E-10	9,02E-11
380,8	653,95	6,20E-07	11,000	4,46E+06	1,78E+07	-0,05137	2,11E-10	8,74E-11
391,6	664,75	6,20E-07	12,000	3,05E+06	1,19E+07	-0,04371	2,03E-10	8,49E-11
401,7	674,85	6,20E-07	12,000	2,13E+06	8,78E+06	-0,04758	1,99E-10	8,25E-11

Tabelle 8: Ti0,99 – Ausgewertete EIS-Daten für Temperaturbereich 30 – 400°C

Ti0,99 / 30 – 400°C						
R2 _{spez} [$\Omega \cdot \text{cm}$]	1/C2 [1/F]	ϵ_r	1/(T-T ₀) [1/°C]	σ [S/cm]	ln($\sigma \cdot T$)	1/T [1/K]
1,86E+12	1,77E+09	2962,456	-0,03014	5,37E-13	-22,522	0,00325
1,40E+12	1,47E+09	3578,257	-0,04882	7,17E-13	-22,194	0,00312
9,36E+11	1,13E+09	4627,690	-0,10017	1,07E-12	-21,763	0,00302
5,96E+11	4,65E+08	11292,298	0,38207	1,68E-12	-21,274	0,00291
1,74E+12	6,71E+08	7822,187	0,06795	5,76E-13	-22,308	0,00281
3,91E+12	9,95E+08	5276,039	0,03743	2,56E-13	-23,087	0,00272
2,57E+12	1,38E+09	3816,597	0,02590	3,89E-13	-22,636	0,00263
1,75E+12	1,79E+09	2933,583	0,01960	5,72E-13	-22,218	0,00255
1,15E+12	2,24E+09	2345,606	0,01577	8,73E-13	-21,764	0,00247
7,11E+11	2,69E+09	1948,722	0,01315	1,41E-12	-21,256	0,00240
4,19E+11	3,16E+09	1662,083	0,01137	2,39E-12	-20,700	0,00233
2,35E+11	3,62E+09	1448,417	0,01021	4,26E-12	-20,097	0,00228
1,27E+11	4,07E+09	1289,348	0,00907	7,84E-12	-19,459	0,00222
6,79E+10	4,52E+09	1160,729	0,00819	1,47E-11	-18,803	0,00216
3,62E+10	4,97E+09	1057,308	0,00748	2,77E-11	-18,148	0,00211
1,88E+10	5,40E+09	972,786	0,00690	5,33E-11	-17,469	0,00206
9,98E+09	5,82E+09	901,389	0,00639	1,00E-10	-16,813	0,00201
5,39E+09	6,26E+09	838,916	0,00595	1,85E-10	-16,175	0,00196
2,96E+09	6,70E+09	783,269	0,00556	3,38E-10	-15,552	0,00192
1,66E+09	7,15E+09	733,921	0,00524	6,03E-10	-14,953	0,00188
9,50E+08	7,58E+09	692,447	0,00494	1,05E-09	-14,374	0,00184
5,57E+08	7,99E+09	656,749	0,00468	1,80E-09	-13,819	0,00180
3,33E+08	8,40E+09	625,250	0,00446	3,00E-09	-13,285	0,00177
2,04E+08	8,80E+09	596,901	0,00426	4,90E-09	-12,777	0,00174
1,26E+08	9,19E+09	571,177	0,00406	7,91E-09	-12,279	0,00170
7,92E+07	9,59E+09	547,553	0,00388	1,26E-08	-11,792	0,00167
5,04E+07	9,96E+09	527,079	0,00372	1,98E-08	-11,323	0,00164
3,26E+07	1,03E+10	507,602	0,00357	3,07E-08	-10,868	0,00161
2,13E+07	1,07E+10	489,700	0,00344	4,68E-08	-10,428	0,00158
1,42E+07	1,11E+10	473,479	0,00332	7,03E-08	-10,005	0,00156
9,60E+06	1,14E+10	458,779	0,00320	1,04E-07	-9,594	0,00153
6,56E+06	1,18E+10	445,707	0,00309	1,53E-07	-9,197	0,00150
4,58E+06	1,21E+10	433,213	0,00300	2,18E-07	-8,822	0,00148

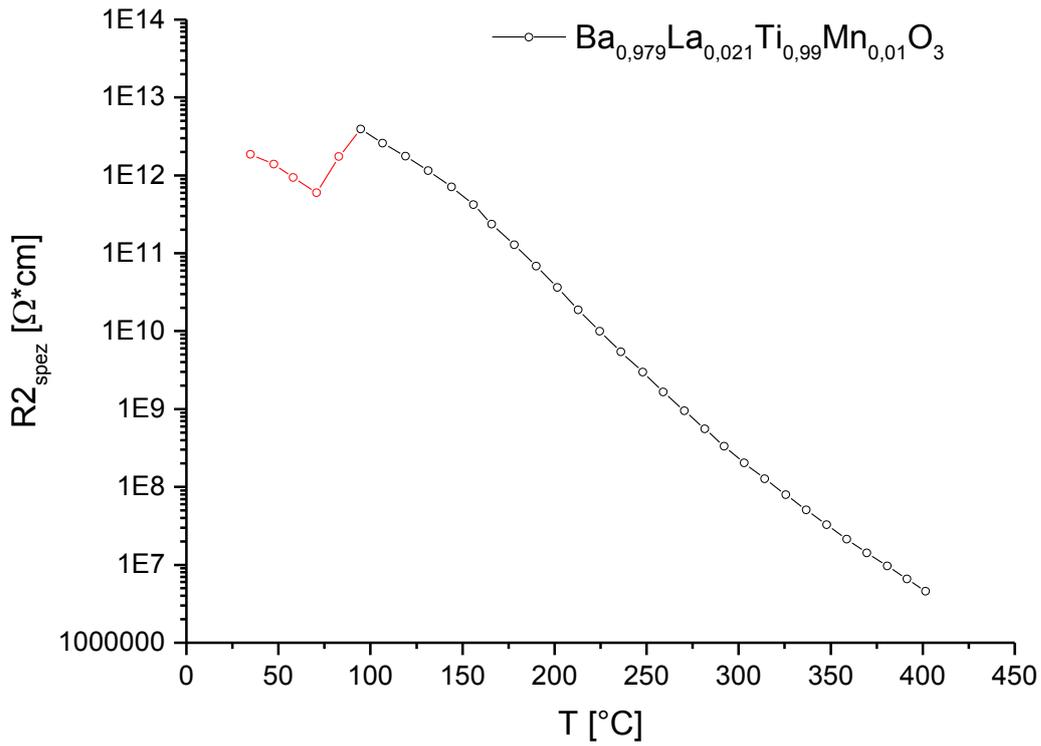


Abbildung 46: Ti_{0,99} - Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 30 – 400°C

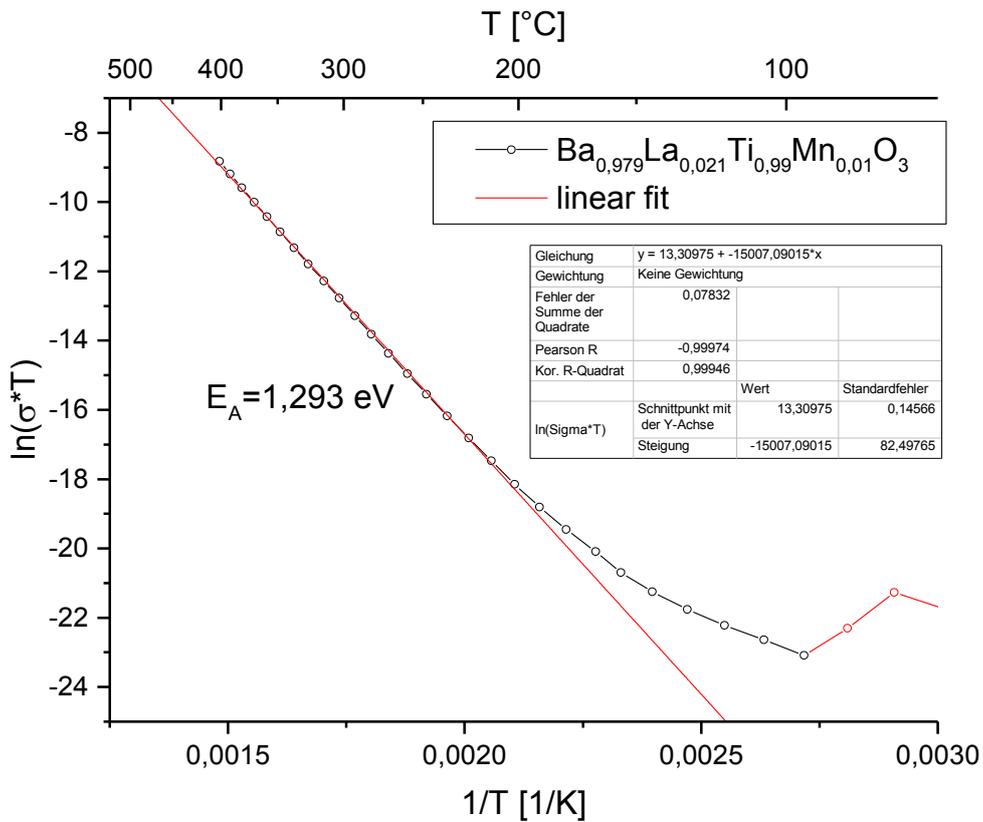


Abbildung 47: Ti_{0,99} – Arrhenius-Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie

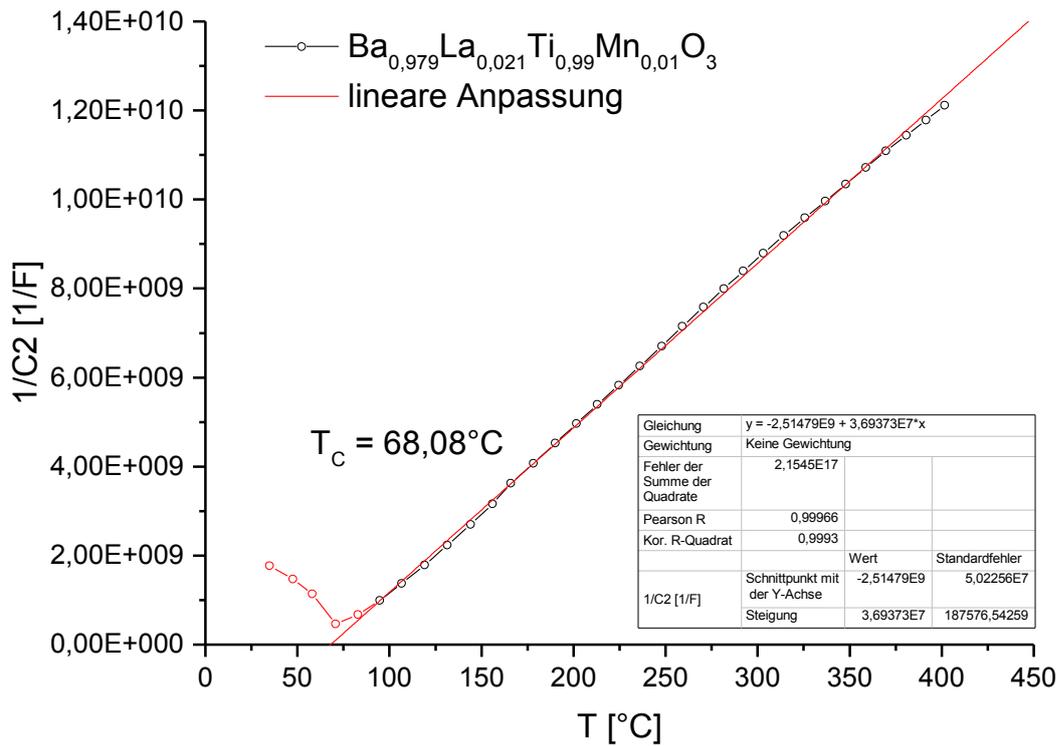


Abbildung 48: $\text{Ti}_{0,99}$ – Curie-Weiss-Graph mit linearer Anpassung zur Bestimmung der Curie-Weiss-Temperatur

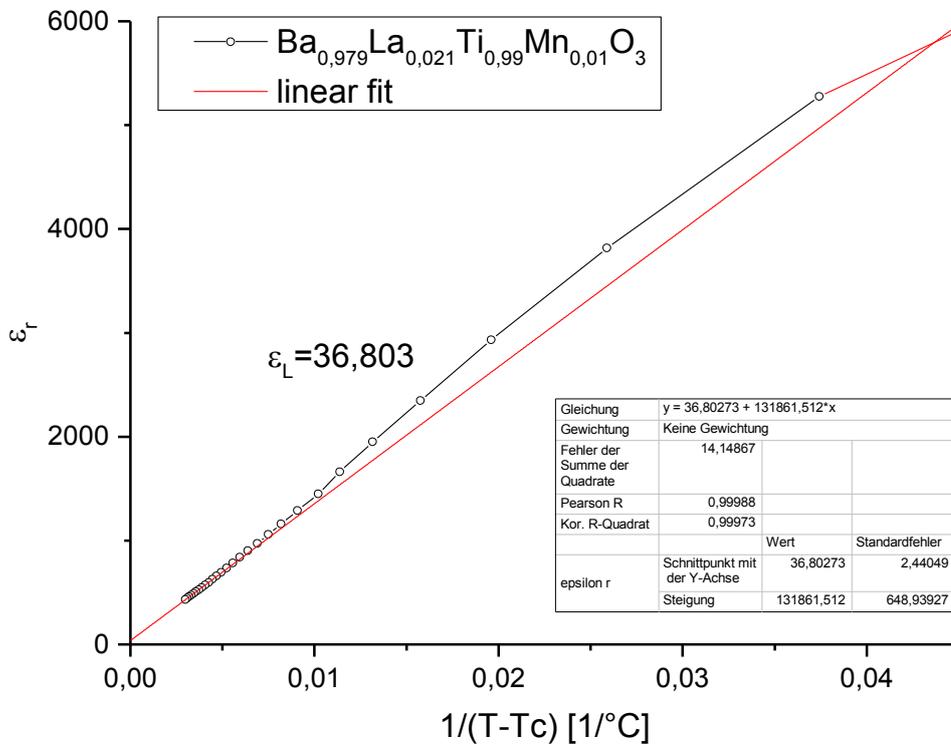
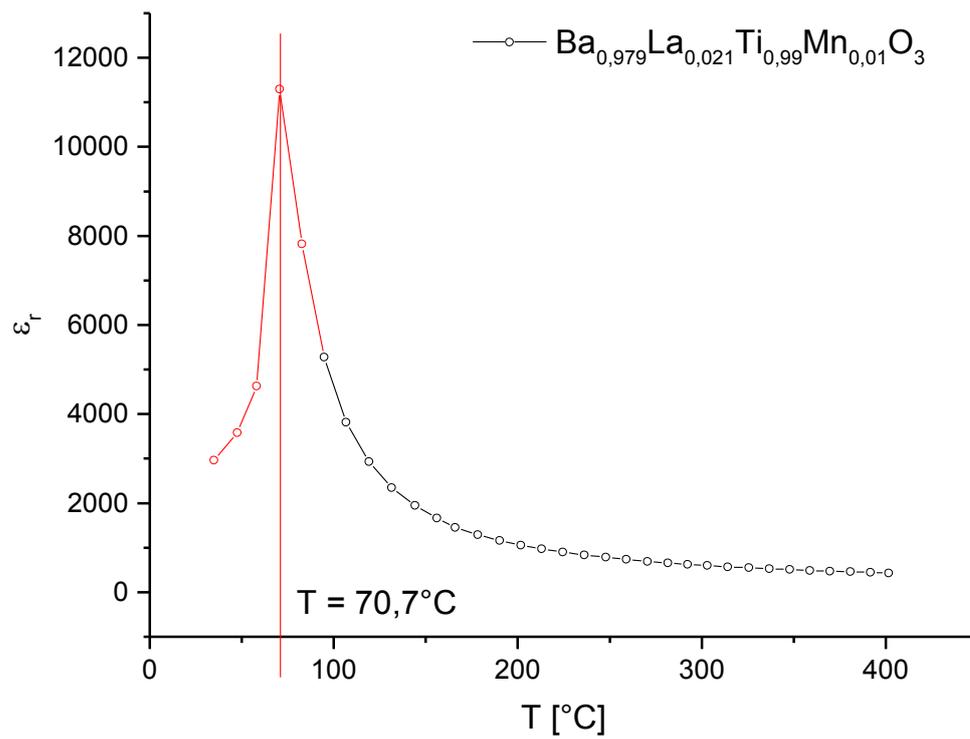


Abbildung 49: $\text{Ti}_{0,99}$ – Dielektrizitätskonstante ϵ_r interpretiert durch Curie-Weiss-Gesetz

Abbildung 50: $\text{Ti}_{0.99}$ - Dielektrizitätskonstante ϵ_r als Funktion der Temperatur

9.1.2 Ti_{0,99} – Messdaten und Auswertung (350 – 800°C)

Tabelle 9: Ti_{0,99} - Daten aus EIS für Temperaturbereich 350 – 800°C

Ti _{0,99} / 350 - 800°C							
T [°C]	T [K]	R1 [Ω]	R2 [Ω]	a1	b1	a2	b2
354,7	623,15	6,73E+06	3,90E+06	8,17E+09	-1,00	3,47E+08	-0,9243
364,7	633,15	4,78E+06	2,71E+06	8,28E+09	-1,00	3,36E+08	-0,9256
374,5	643,15	3,33E+06	2,00E+06	8,69E+09	-1,00	3,24E+08	-0,9087
384,7	653,15	2,39E+06	1,41E+06	8,80E+09	-1,00	3,16E+08	-0,9121
394,7	663,15	1,72E+06	1,04E+06	9,07E+09	-1,00	3,05E+08	-0,9021
404,6	673,15	1,26E+06	7,65E+05	9,26E+09	-1,00	2,90E+08	-0,8964
414,4	683,15	9,21E+05	5,70E+05	9,41E+09	-1,00	2,76E+08	-0,8881
424,3	693,15	6,85E+05	4,23E+05	9,57E+09	-1,00	2,65E+08	-0,8841
434,3	703,15	5,11E+05	3,13E+05	9,73E+09	-1,00	2,59E+08	-0,8828
444,4	713,15	3,84E+05	2,35E+05	9,87E+09	-1,00	2,49E+08	-0,8789
454,4	723,15	2,92E+05	1,77E+05	1,00E+10	-1,00	2,42E+08	-0,8776
464,4	733,15	2,23E+05	1,34E+05	1,02E+10	-1,00	2,34E+08	-0,8742
474,0	743,15	1,72E+05	1,04E+05	1,03E+10	-1,00	2,16E+08	-0,8648
483,9	753,15	1,31E+05	7,98E+04	1,03E+10	-1,00	1,97E+08	-0,8537
493,8	763,15	1,02E+05	6,29E+04	1,04E+10	-1,00	1,75E+08	-0,8394
504,1	773,15	8,11E+04	4,66E+04	1,06E+10	-1,00	1,91E+08	-0,8575
513,7	783,15	6,41E+04	3,69E+04	1,07E+10	-1,00	1,78E+08	-0,8501
523,9	793,15	5,01E+04	2,89E+04	1,08E+10	-1,00	1,60E+08	-0,8392
533,8	803,15	4,04E+04	2,20E+04	1,10E+10	-1,00	1,70E+08	-0,8506
543,7	813,15	3,30E+04	1,70E+04	1,12E+10	-1,00	1,90E+08	-0,8667
553,6	823,15	2,66E+04	1,37E+04	1,13E+10	-1,00	1,74E+08	-0,8578
563,5	833,15	2,15E+04	1,10E+04	1,14E+10	-1,00	1,59E+08	-0,8490
573,2	843,15	1,74E+04	8,94E+03	1,14E+10	-1,00	1,43E+08	-0,8386
582,6	853,15	1,44E+04	7,07E+03	1,16E+10	-1,00	1,56E+08	-0,8500
592,8	863,15	1,17E+04	5,81E+03	1,16E+10	-1,00	1,39E+08	-0,8391
602,8	873,15	9,81E+03	4,63E+03	1,18E+10	-1,00	1,55E+08	-0,8518
612,8	883,15	8,07E+03	3,86E+03	1,18E+10	-1,00	1,37E+08	-0,8400
622,6	893,15	6,67E+03	3,25E+03	1,17E+10	-1,00	1,18E+08	-0,8261
632,4	903,15	5,50E+03	2,78E+03	1,16E+10	-1,00	9,91E+07	-0,8090
642,2	913,15	4,57E+03	2,39E+03	1,15E+10	-1,00	8,44E+07	-0,7940
652,2	923,15	3,87E+03	1,97E+03	1,17E+10	-1,00	9,91E+07	-0,8089
662,2	933,15	3,24E+03	1,71E+03	1,16E+10	-1,00	8,78E+07	-0,7965
671,9	943,15	2,70E+03	1,50E+03	1,14E+10	-1,00	7,75E+07	-0,7831
681,8	953,15	2,25E+03	1,32E+03	1,11E+10	-1,00	6,96E+07	-0,7709
691,9	963,15	1,93E+03	1,10E+03	1,14E+10	-1,00	8,84E+07	-0,7903
701,8	973,15	1,60E+03	9,85E+02	1,10E+10	-1,00	8,35E+07	-0,7791
711,6	983,15	1,33E+03	8,88E+02	1,06E+10	-1,00	8,18E+07	-0,7703

721,4	993,15	1,09E+03	8,11E+02	9,78E+09	-1,00	7,89E+07	-0,7573
731,3	1003,2	9,81E+02	6,39E+02	1,09E+10	-1,00	1,31E+08	-0,8032
740,9	1013,2	7,75E+02	6,19E+02	9,86E+09	-1,00	1,52E+08	-0,7976
750,6	1023,2	5,94E+02	6,17E+02	8,13E+09	-1,00	1,55E+08	-0,7806
760,6	1033,2	6,01E+02	4,46E+02	1,03E+10	-1,00	1,92E+08	-0,8190
770,5	1043,2	4,31E+02	4,78E+02	7,88E+09	-1,00	2,42E+08	-0,8072
780,5	1053,2	3,53E+02	4,46E+02	5,48E+09	-1,00	1,47E+08	-0,7569
790,2	1063,2	2,91E+02	4,08E+02	4,78E+09	-1,00	1,74E+08	-0,7622
800,0	1073,2	2,15E+02	3,98E+02	4,01E+09	-1,00	3,27E+08	-0,7962

Tabelle 10: Ti0,99 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C (Bulk)

Ti0,99 / 350 - 800°C / Bulk				
R1 _{spez} [Ω *cm]	C1 _{CPE} [F]	σ_1 [S/cm]	ln(σ_1 *T)	1000/T [1000/K]
1,45E+07	1,20E-10	6,88E-08	-10,058	1,605
1,03E+07	1,17E-10	9,68E-08	-9,700	1,579
7,19E+06	1,15E-10	1,39E-07	-9,322	1,555
5,16E+06	1,12E-10	1,94E-07	-8,974	1,531
3,72E+06	1,10E-10	2,69E-07	-8,632	1,508
2,73E+06	1,08E-10	3,67E-07	-8,306	1,486
1,99E+06	1,06E-10	5,02E-07	-7,978	1,464
1,48E+06	1,05E-10	6,76E-07	-7,666	1,443
1,10E+06	1,03E-10	9,05E-07	-7,359	1,422
8,30E+05	1,01E-10	1,20E-06	-7,060	1,402
6,31E+05	9,97E-11	1,58E-06	-6,772	1,383
4,83E+05	9,84E-11	2,07E-06	-6,489	1,364
3,71E+05	9,76E-11	2,70E-06	-6,212	1,346
2,84E+05	9,69E-11	3,53E-06	-5,931	1,328
2,19E+05	9,64E-11	4,56E-06	-5,661	1,310
1,75E+05	9,40E-11	5,71E-06	-5,424	1,293
1,39E+05	9,32E-11	7,21E-06	-5,176	1,277
1,08E+05	9,29E-11	9,23E-06	-4,918	1,261
8,74E+04	9,10E-11	1,14E-05	-4,690	1,245
7,14E+04	8,90E-11	1,40E-05	-4,475	1,230
5,76E+04	8,86E-11	1,74E-05	-4,248	1,215
4,65E+04	8,81E-11	2,15E-05	-4,021	1,200
3,76E+04	8,80E-11	2,66E-05	-3,797	1,186
3,11E+04	8,65E-11	3,22E-05	-3,596	1,172
2,54E+04	8,64E-11	3,94E-05	-3,381	1,159
2,12E+04	8,49E-11	4,72E-05	-3,190	1,145
1,74E+04	8,50E-11	5,73E-05	-2,983	1,132

1,44E+04	8,53E-11	6,94E-05	-2,781	1,120
1,19E+04	8,61E-11	8,41E-05	-2,578	1,107
9,88E+03	8,70E-11	1,01E-04	-2,382	1,095
8,37E+03	8,54E-11	1,19E-04	-2,205	1,083
6,99E+03	8,64E-11	1,43E-04	-2,014	1,072
5,83E+03	8,80E-11	1,71E-04	-1,822	1,060
4,87E+03	8,98E-11	2,05E-04	-1,631	1,049
4,17E+03	8,80E-11	2,40E-04	-1,465	1,038
3,47E+03	9,09E-11	2,88E-04	-1,271	1,028
2,88E+03	9,48E-11	3,47E-04	-1,075	1,017
2,35E+03	1,02E-10	4,26E-04	-0,860	1,007
2,12E+03	9,21E-11	4,72E-04	-0,748	0,997
1,68E+03	1,01E-10	5,97E-04	-0,503	0,987
1,28E+03	1,23E-10	7,78E-04	-0,228	0,977
1,30E+03	9,71E-11	7,69E-04	-0,230	0,968
9,31E+02	1,27E-10	1,07E-03	0,114	0,959
7,63E+02	1,82E-10	1,31E-03	0,322	0,949
6,28E+02	2,09E-10	1,59E-03	0,526	0,941
4,64E+02	2,50E-10	2,16E-03	0,839	0,932

Tabelle 11: Ti_{0,99} – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C
(Korngrenzen)

Ti _{0,99} / 350 - 800°C / Korngrenzen				
R _{2spez} [Ω^*cm]	C _{2CPE} [F]	σ_2 [S/cm]	$\ln(\sigma_2^*T)$	1000/T [1000/K]
8,43E+06	2,00E-09	1,19E-07	-9,512	1,605
5,86E+06	2,02E-09	1,71E-07	-9,134	1,579
4,33E+06	1,85E-09	2,31E-07	-8,814	1,555
3,04E+06	1,88E-09	3,29E-07	-8,447	1,531
2,26E+06	1,77E-09	4,43E-07	-8,133	1,508
1,65E+06	1,73E-09	6,05E-07	-7,807	1,486
1,23E+06	1,66E-09	8,12E-07	-7,497	1,464
9,14E+05	1,62E-09	1,09E-06	-7,184	1,443
6,77E+05	1,58E-09	1,48E-06	-6,870	1,422
5,08E+05	1,54E-09	1,97E-06	-6,569	1,402
3,82E+05	1,51E-09	2,62E-06	-6,269	1,383
2,90E+05	1,46E-09	3,44E-06	-5,981	1,364
2,24E+05	1,40E-09	4,46E-06	-5,709	1,346
1,72E+05	1,33E-09	5,80E-06	-5,434	1,328
1,36E+05	1,26E-09	7,36E-06	-5,182	1,310
1,01E+05	1,31E-09	9,92E-06	-4,870	1,293
7,97E+04	1,26E-09	1,25E-05	-4,623	1,277

6,24E+04	1,19E-09	1,60E-05	-4,365	1,261
4,76E+04	1,22E-09	2,10E-05	-4,082	1,245
3,67E+04	1,26E-09	2,73E-05	-3,809	1,230
2,95E+04	1,20E-09	3,39E-05	-3,580	1,215
2,38E+04	1,15E-09	4,21E-05	-3,351	1,200
1,93E+04	1,09E-09	5,18E-05	-3,132	1,186
1,53E+04	1,10E-09	6,54E-05	-2,885	1,172
1,26E+04	1,04E-09	7,96E-05	-2,677	1,159
1,00E+04	1,05E-09	9,98E-05	-2,440	1,145
8,35E+03	9,94E-10	1,20E-04	-2,246	1,132
7,03E+03	9,28E-10	1,42E-04	-2,064	1,120
6,01E+03	8,50E-10	1,66E-04	-1,896	1,107
5,16E+03	7,83E-10	1,94E-04	-1,731	1,095
4,27E+03	7,82E-10	2,34E-04	-1,530	1,083
3,69E+03	7,12E-10	2,71E-04	-1,376	1,072
3,24E+03	6,38E-10	3,09E-04	-1,234	1,060
2,84E+03	5,67E-10	3,52E-04	-1,094	1,049
2,38E+03	5,65E-10	4,20E-04	-0,906	1,038
2,13E+03	4,80E-10	4,69E-04	-0,783	1,028
1,92E+03	4,04E-10	5,21E-04	-0,669	1,017
1,75E+03	3,20E-10	5,70E-04	-0,569	1,007
1,38E+03	3,81E-10	7,24E-04	-0,320	0,997
1,34E+03	2,82E-10	7,47E-04	-0,279	0,987
1,33E+03	1,96E-10	7,50E-04	-0,265	0,977
9,64E+02	2,96E-10	1,04E-03	0,069	0,968
1,03E+03	1,80E-10	9,68E-04	0,010	0,959
9,64E+02	1,15E-10	1,04E-03	0,089	0,949
8,81E+02	1,00E-10	1,13E-03	0,188	0,941
8,60E+02	9,36E-11	1,16E-03	0,222	0,932

Tabelle 12: Ti0,99 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C
(Gesamt)

Ti0,99 / 350 - 800°C / Gesamt			
$R_{\text{ges spez}} [\Omega \cdot \text{cm}]$	$\sigma_{\text{ges}} [\text{S/cm}]$	$\ln(\sigma_{\text{ges}} \cdot T)$	1000/T [1000/K]
2,30E+07	4,35E-08	-10,515	1,605
1,62E+07	6,17E-08	-10,150	1,579
1,15E+07	8,68E-08	-9,793	1,555
8,20E+06	1,22E-07	-9,438	1,531
5,98E+06	1,67E-07	-9,106	1,508
4,38E+06	2,28E-07	-8,781	1,486
3,22E+06	3,10E-07	-8,459	1,464

2,39E+06	4,18E-07	-8,147	1,443
1,78E+06	5,61E-07	-7,837	1,422
1,34E+06	7,47E-07	-7,537	1,402
1,01E+06	9,87E-07	-7,245	1,383
7,73E+05	1,29E-06	-6,960	1,364
5,95E+05	1,68E-06	-6,685	1,346
4,56E+05	2,19E-06	-6,406	1,328
3,55E+05	2,81E-06	-6,143	1,310
2,76E+05	3,62E-06	-5,878	1,293
2,18E+05	4,58E-06	-5,631	1,277
1,71E+05	5,86E-06	-5,372	1,261
1,35E+05	7,41E-06	-5,125	1,245
1,08E+05	9,25E-06	-4,890	1,230
8,71E+04	1,15E-05	-4,662	1,215
7,02E+04	1,42E-05	-4,434	1,200
5,69E+04	1,76E-05	-4,212	1,186
4,64E+04	2,16E-05	-3,995	1,172
3,79E+04	2,64E-05	-3,783	1,159
3,12E+04	3,20E-05	-3,577	1,145
2,58E+04	3,88E-05	-3,374	1,132
2,14E+04	4,66E-05	-3,179	1,120
1,79E+04	5,59E-05	-2,987	1,107
1,50E+04	6,65E-05	-2,802	1,095
1,26E+04	7,91E-05	-2,617	1,083
1,07E+04	9,36E-05	-2,438	1,072
9,08E+03	1,10E-04	-2,264	1,060
7,72E+03	1,30E-04	-2,091	1,049
6,55E+03	1,53E-04	-1,917	1,038
5,60E+03	1,79E-04	-1,750	1,028
4,80E+03	2,08E-04	-1,585	1,017
4,10E+03	2,44E-04	-1,418	1,007
3,50E+03	2,86E-04	-1,250	0,997
3,01E+03	3,32E-04	-1,090	0,987
2,62E+03	3,82E-04	-0,940	0,977
2,26E+03	4,42E-04	-0,784	0,968
1,96E+03	5,09E-04	-0,633	0,959
1,73E+03	5,79E-04	-0,494	0,949
1,51E+03	6,62E-04	-0,351	0,941
1,32E+03	7,56E-04	-0,209	0,932

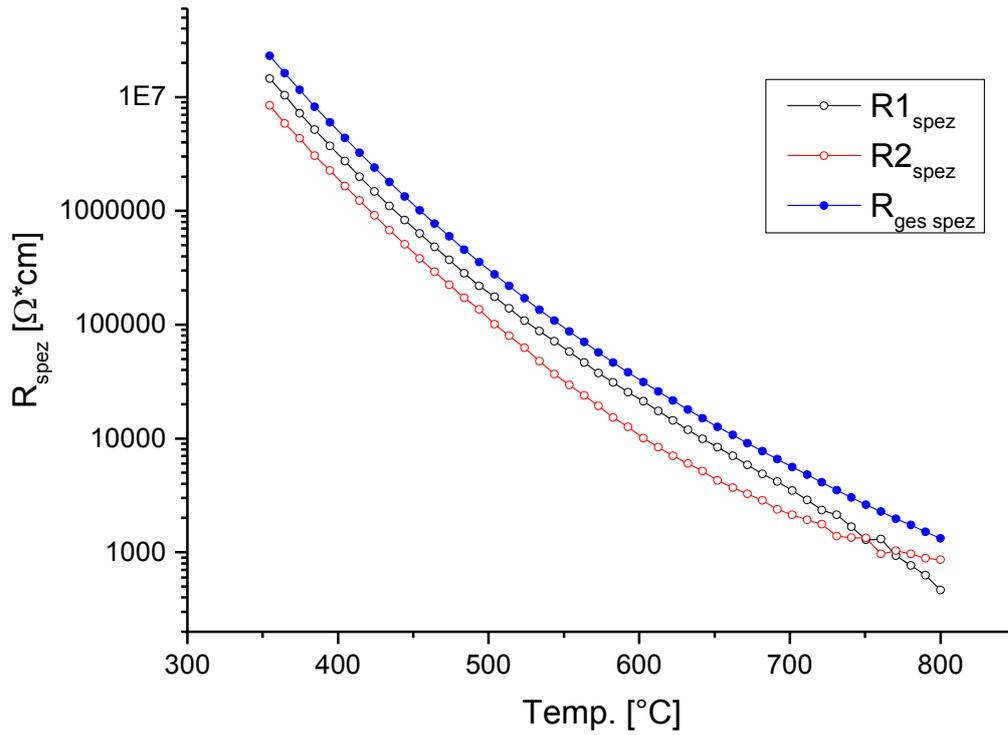


Abbildung 51: Ti_{0,99} - Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 350 – 800°C

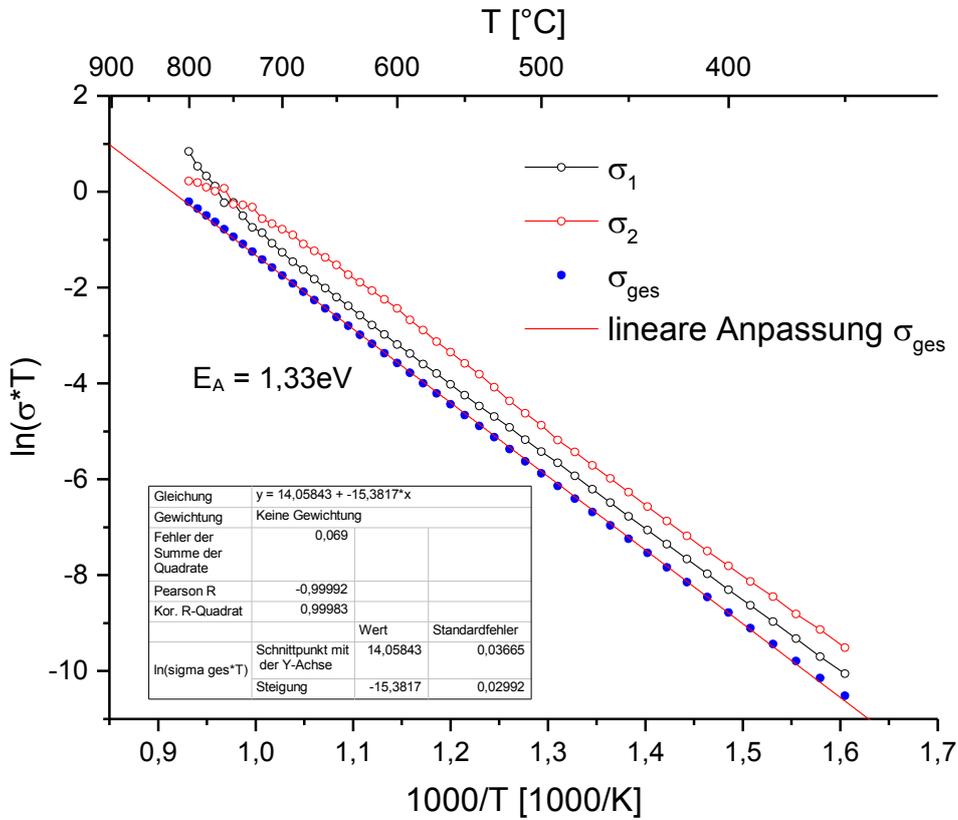


Abbildung 52: Ti_{0,99} – Arrhenius-Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie

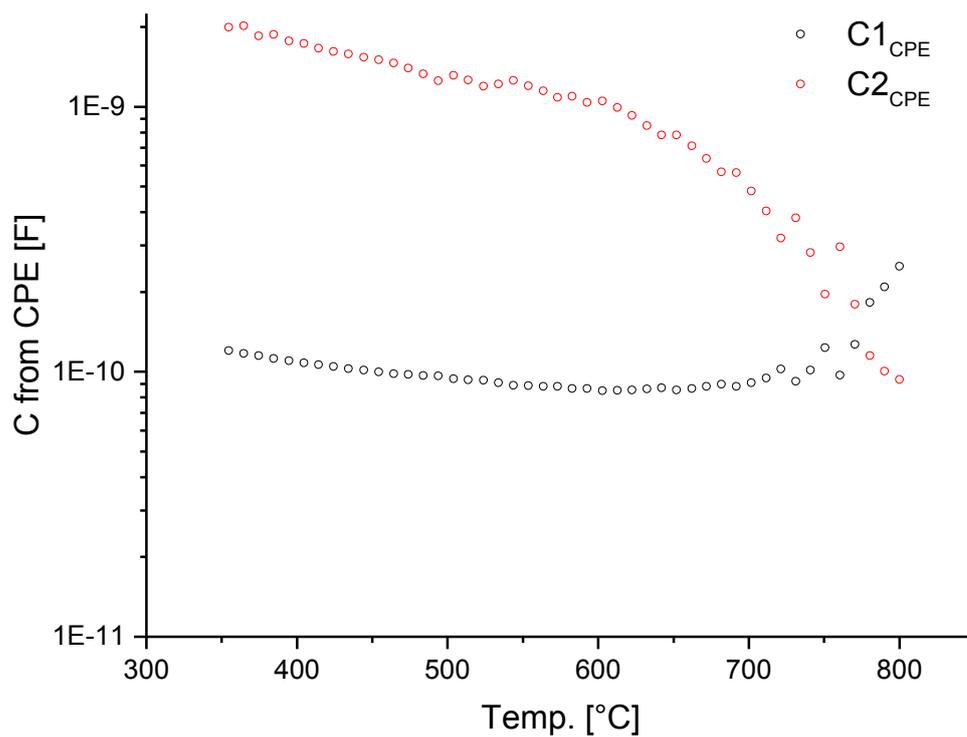


Abbildung 53: Aus CPE kalkulierte Kapazitäten von Korngrenzen und Bulk

9.1.3 Ti_{0,99} – Messdaten und Auswertung (750 – 900°C)

Tabelle 13: Ti_{0,99} - Daten aus EIS für Temperaturbereich 750 – 900°C

Ti _{0,99} / 750 - 900°C					
T [°C]	T [K]	R [Ω]	a	b	
751,3	1023,2	1209	3,03E+09	-0,9061	
760,9	1033,2	1055	2,90E+09	-0,9037	
770,7	1043,2	918,7	2,93E+09	-0,9045	
780,7	1053,2	803,8	2,94E+09	-0,9049	
790,2	1063,2	706,4	2,99E+09	-0,9061	
800,3	1073,2	620,8	3,03E+09	-0,9072	
810	1083,2	544,6	3,12E+09	-0,9093	
820,2	1093,2	480,7	3,38E+09	-0,9144	
829,8	1103,2	425,2	3,53E+09	-0,9174	
839,6	1113,2	377,8	3,54E+09	-0,9177	
848,9	1123,2	338,7	3,45E+09	-0,9162	
858,9	1133,2	301,7	3,68E+09	-0,9201	
869,4	1143,2	262,1	3,94E+09	-0,9253	
879,2	1153,2	234,3	4,22E+09	-0,9295	
889,2	1163,2	210,3	4,49E+09	-0,9331	
898,7	1173,2	190,6	4,75E+09	-0,936	

Tabelle 14: Ti_{0,99} – Ausgewertete EIS-Daten für Temperaturbereich 750 – 900°C

Ti _{0,99} / 750 - 900°C				
R _{spez} [Ω*cm]	σ [S/cm]	ln(σ*T)	1000/T [1000/K]	
2,62E+03	3,82E-04	-0,941	0,977	
2,29E+03	4,37E-04	-0,795	0,968	
1,99E+03	5,02E-04	-0,647	0,959	
1,74E+03	5,74E-04	-0,504	0,949	
1,53E+03	6,53E-04	-0,365	0,941	
1,35E+03	7,43E-04	-0,226	0,932	
1,18E+03	8,47E-04	-0,086	0,923	
1,04E+03	9,60E-04	0,048	0,915	
9,22E+02	1,08E-03	0,180	0,906	
8,19E+02	1,22E-03	0,307	0,898	
7,34E+02	1,36E-03	0,425	0,890	
6,54E+02	1,53E-03	0,550	0,882	
5,68E+02	1,76E-03	0,699	0,875	
5,08E+02	1,97E-03	0,820	0,867	
4,56E+02	2,19E-03	0,937	0,860	
4,13E+02	2,42E-03	1,043	0,852	

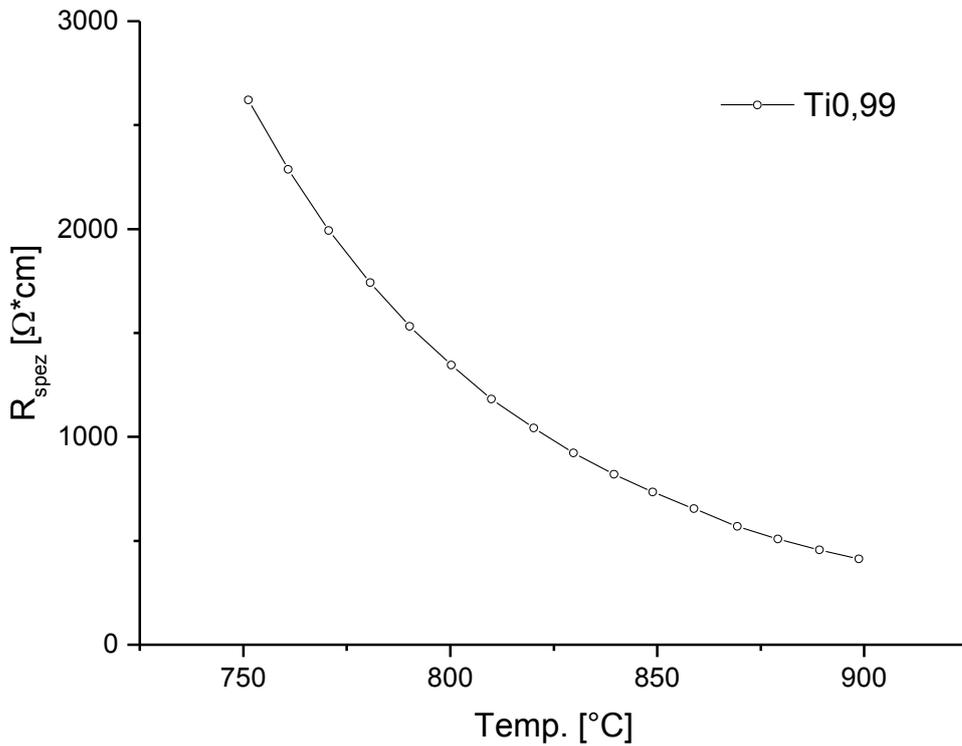


Abbildung 54: Ti0,99 – Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 750 – 900°C

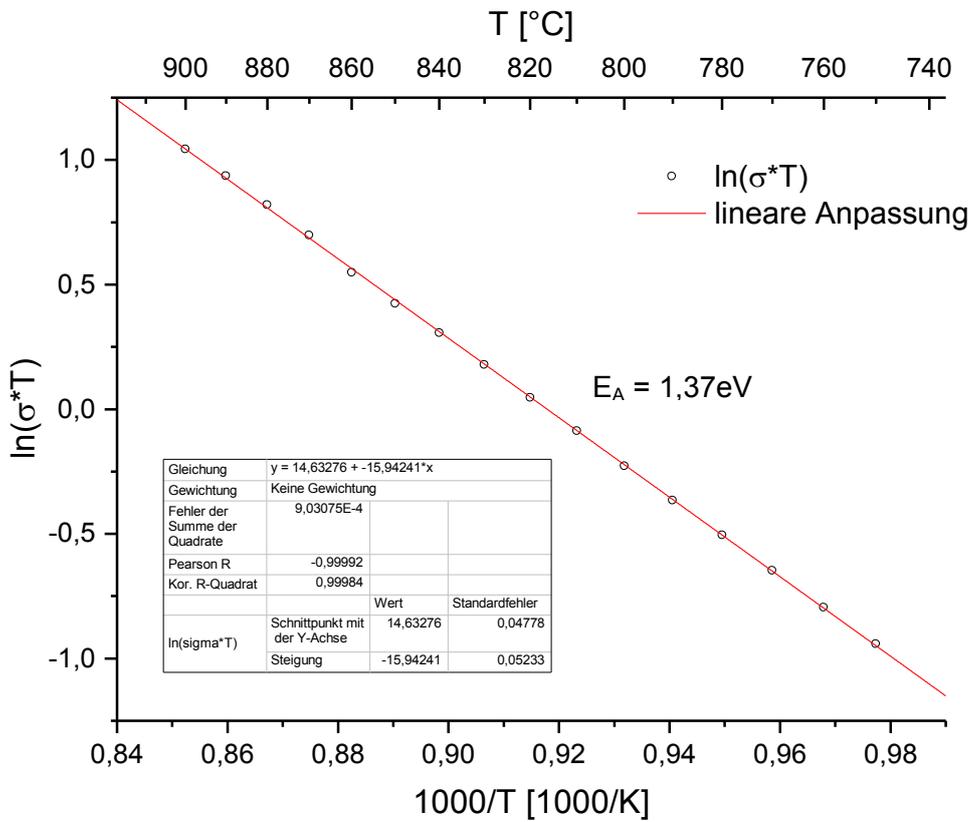


Abbildung 55: Ti0,99 – Arrhenius-Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie

9.1.4 Ti1,01 – Messdaten und Auswertung (30 – 400°C)

Tabelle 15: Ti1,01 – Daten aus EIS für Temperaturbereich 30 – 400°C

Ti1,01 / 30 - 400°C								
T [°C]	T [K]	L1 [H]	R1 [Ω]	R2 [Ω]	a1	b1	C1 [F]	C2 [F]
34,6	307,75	6,20E-07	3,5	5,82E+11	5,01E+09	-0,96000	2,44E-08	7,55E-10
47,2	320,35	6,20E-07	3,2	4,72E+11	5,56E+09	-0,94660	1,83E+01	9,01E-10
59,6	332,75	6,20E-07	3,2	3,40E+11	5,64E+09	-0,91520	3,79E+01	1,20E-09
71,9	345,05	6,20E-07	2,0	4,29E+11	4,49E+09	-0,88960	2,21E+01	1,91E-09
82,4	355,55	6,20E-07	1,8	8,98E+11	7,56E+09	-0,88200	3,18E+01	1,52E-09
94,6	367,75	6,20E-07	1,6	1,11E+12	1,40E+10	-0,87020	1,43E+01	1,14E-09
107,1	380,25	6,20E-07	1,6	1,11E+12	2,64E+10	-0,82930	1,00E+02	8,59E-10
119,7	392,85	6,20E-07	1,6	8,50E+11	3,80E+10	-0,79720	5,78E+00	6,67E-10
131,9	405,05	6,20E-07	1,6	5,74E+11	5,11E+10	-0,74960	7,48E-01	5,38E-10
143,9	417,05	6,20E-07	1,6	3,53E+11	5,86E+10	-0,70920	7,74E-02	4,48E-10
155,8	428,95	6,20E-07	1,7	1,95E+11	6,25E+10	-0,67880	2,26E+01	3,84E-10
165,9	439,05	6,20E-07	1,7	1,03E+11	6,16E+10	-0,64780	2,76E-01	3,36E-10
177,9	451,05	6,20E-07	1,7	5,31E+10	5,94E+10	-0,59210	3,41E-01	3,00E-10
189,8	462,95	6,20E-07	1,7	2,89E+10	4,77E+10	-0,43350	4,13E-02	2,72E-10
201,4	474,55	6,20E-07	1,7	1,50E+10	3,21E+10	-0,31710	6,91E-10	2,47E-10
213,1	486,25	6,20E-07	3,0	7,40E+09	2,01E+10	-0,19730	2,34E-10	2,27E-10
225,3	498,45	6,20E-07	3,0	3,87E+09	1,08E+10	-0,12840	2,42E-10	2,10E-10
236,7	509,85	6,20E-07	3,0	2,07E+09	5,57E+09	-0,10810	2,84E-10	1,96E-10
248,4	521,55	6,20E-07	3,1	1,14E+09	2,93E+09	-0,09345	3,19E-10	1,83E-10
257,6	530,75	6,20E-07	3,3	6,42E+08	1,57E+09	-0,08052	3,49E-10	1,72E-10
269,5	542,65	6,20E-07	3,5	3,76E+08	8,56E+08	-0,05335	3,68E-10	1,64E-10
280,8	553,95	6,20E-07	3,7	2,23E+08	4,90E+08	-0,05286	3,93E-10	1,55E-10
291,8	564,95	6,20E-07	4,1	1,34E+08	2,88E+08	-0,05089	4,10E-10	1,48E-10
303,2	576,35	6,20E-07	4,8	8,26E+07	1,74E+08	-0,05185	4,26E-10	1,42E-10
314,9	588,05	6,20E-07	5,7	5,10E+07	1,06E+08	-0,04900	4,31E-10	1,36E-10
324,4	597,55	6,20E-07	6,0	3,17E+07	6,64E+07	-0,04811	4,35E-10	1,30E-10
336,3	609,45	6,20E-07	8,0	2,04E+07	4,40E+07	-0,05283	4,37E-10	1,24E-10
347,4	620,55	6,20E-07	9,0	1,32E+07	2,88E+07	-0,05016	4,31E-10	1,20E-10
358,2	631,35	6,20E-07	10,0	8,71E+06	1,97E+07	-0,05338	4,25E-10	1,16E-10
369,3	642,45	6,20E-07	10,0	5,80E+06	1,32E+07	-0,04763	4,12E-10	1,12E-10
379,9	653,05	6,20E-07	10,0	3,92E+06	9,31E+06	-0,05004	4,03E-10	1,08E-10
391,0	664,15	6,20E-07	12,0	2,68E+06	6,49E+06	-0,04677	3,87E-10	1,05E-10
402,0	675,15	6,20E-07	12,0	1,86E+06	4,64E+06	-0,04532	3,73E-10	1,03E-10

Tabelle 16: Ti1,01 – Ausgewertete EIS-Daten für Temperaturbereich 30 – 400°C

Ti1,01 / 30 – 400°C						
$R2_{\text{spez}} [\Omega \cdot \text{cm}]$	$1/C2 [1/F]$	ϵ_r	$1/(T-T_c) [1/^\circ\text{C}]$	$\sigma [S/\text{cm}]$	$\ln(\sigma \cdot T)$	$1/T [1/K]$
1,70E+12	1,33E+09	2907,73	-0,03225	5,87E-13	-22,435	0,00325
1,38E+12	1,11E+09	3470,70	-0,05433	7,23E-13	-22,186	0,00312
9,98E+11	8,31E+08	4639,42	-0,16654	1,00E-12	-21,821	0,00301
1,26E+12	5,22E+08	7375,29	0,15885	7,96E-13	-22,016	0,00290
2,63E+12	6,57E+08	5868,64	0,05954	3,80E-13	-22,725	0,00281
3,26E+12	8,77E+08	4392,81	0,03449	3,07E-13	-22,904	0,00272
3,25E+12	1,16E+09	3310,40	0,02410	3,08E-13	-22,869	0,00263
2,49E+12	1,50E+09	2569,02	0,01849	4,01E-13	-22,571	0,00255
1,68E+12	1,86E+09	2073,87	0,01508	5,95E-13	-22,147	0,00247
1,04E+12	2,23E+09	1727,84	0,01277	9,66E-13	-21,632	0,00240
5,70E+11	2,60E+09	1480,45	0,01109	1,75E-12	-21,008	0,00233
3,02E+11	2,97E+09	1296,26	0,00997	3,32E-12	-20,348	0,00228
1,56E+11	3,33E+09	1156,77	0,00891	6,43E-12	-19,658	0,00222
8,48E+10	3,68E+09	1046,18	0,00805	1,18E-11	-19,026	0,00216
4,40E+10	4,04E+09	952,93	0,00736	2,27E-11	-18,346	0,00211
2,17E+10	4,40E+09	875,09	0,00678	4,61E-11	-17,613	0,00206
1,13E+10	4,76E+09	810,36	0,00626	8,81E-11	-16,941	0,00201
6,07E+09	5,11E+09	753,71	0,00584	1,65E-10	-16,293	0,00196
3,34E+09	5,46E+09	705,55	0,00547	3,00E-10	-15,672	0,00192
1,88E+09	5,80E+09	663,93	0,00521	5,31E-10	-15,082	0,00188
1,10E+09	6,11E+09	630,41	0,00490	9,08E-10	-14,523	0,00184
6,53E+08	6,44E+09	598,81	0,00465	1,53E-09	-13,981	0,00181
3,94E+08	6,74E+09	571,84	0,00442	2,54E-09	-13,455	0,00177
2,42E+08	7,03E+09	547,94	0,00421	4,13E-09	-12,948	0,00174
1,49E+08	7,36E+09	523,28	0,00401	6,69E-09	-12,445	0,00170
9,30E+07	7,69E+09	500,93	0,00386	1,08E-08	-11,955	0,00167
5,99E+07	8,06E+09	478,20	0,00369	1,67E-08	-11,495	0,00164
3,88E+07	8,35E+09	461,63	0,00355	2,58E-08	-11,043	0,00161
2,55E+07	8,64E+09	445,83	0,00342	3,92E-08	-10,607	0,00158
1,70E+07	8,93E+09	431,57	0,00329	5,88E-08	-10,184	0,00156
1,15E+07	9,23E+09	417,70	0,00318	8,70E-08	-9,776	0,00153
7,86E+06	9,50E+09	405,76	0,00307	1,27E-07	-9,378	0,00151
5,44E+06	9,76E+09	394,97	0,00297	1,84E-07	-8,995	0,00148

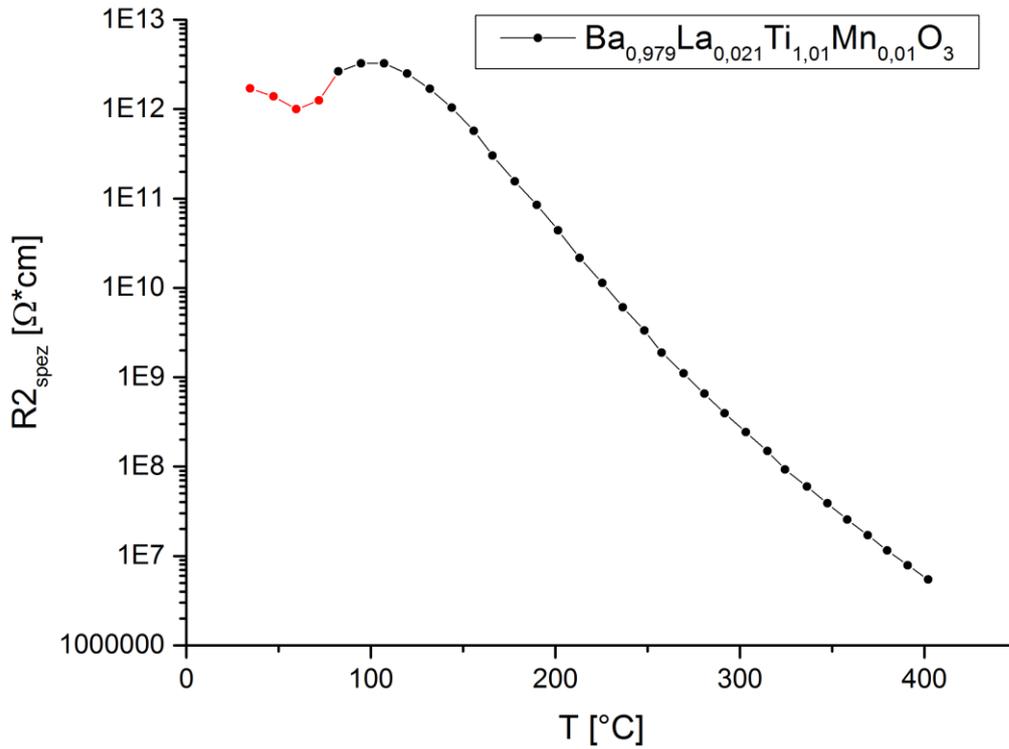


Abbildung 56: Ti1,01 – Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 30 – 400°C

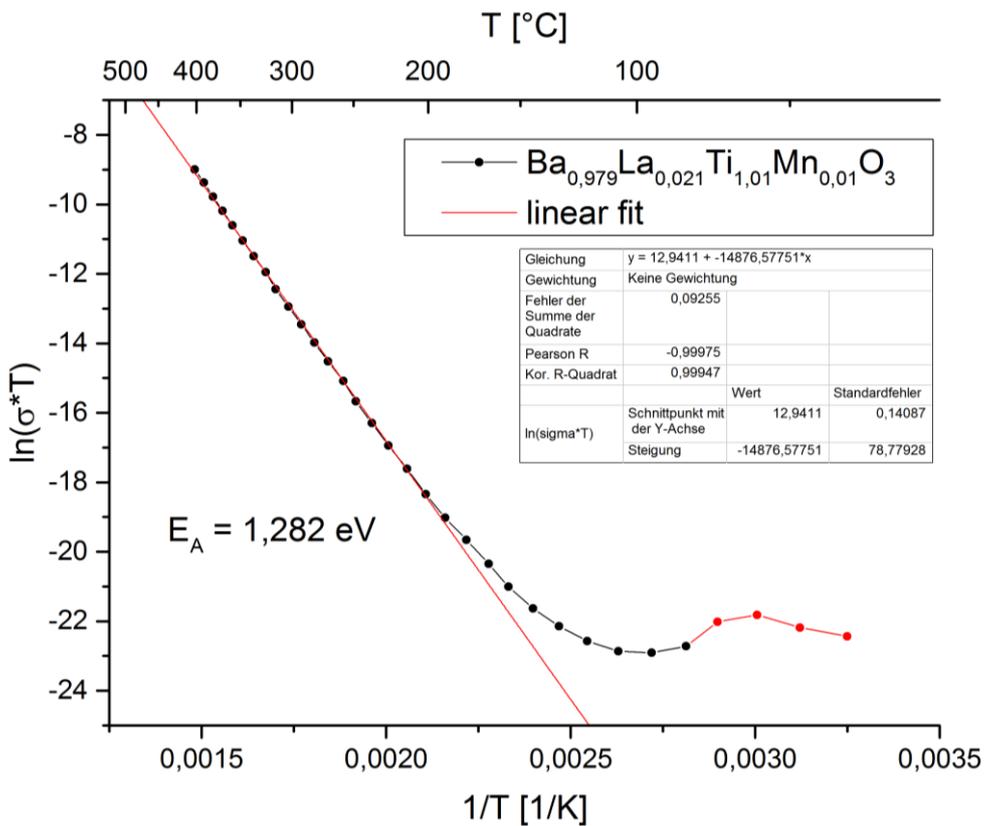


Abbildung 57: Ti1,01 – Arrhenius Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie

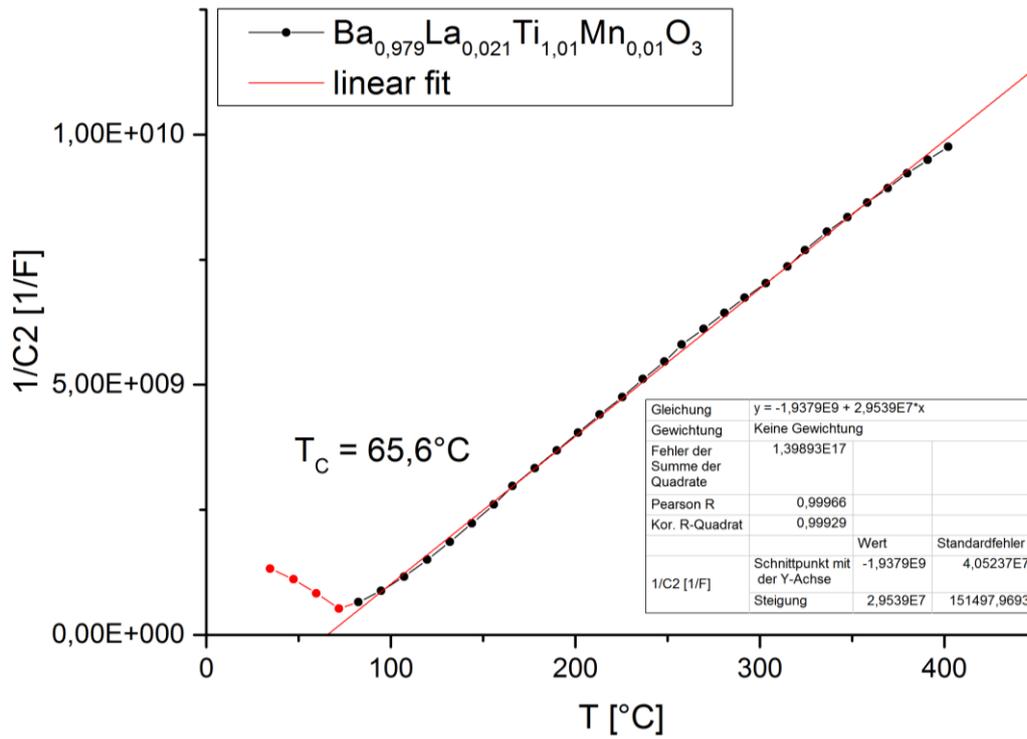


Abbildung 58: Ti1,01 – Curie-Weiss-Graph mit kalkulierter Curie-Weiss-Temperatur

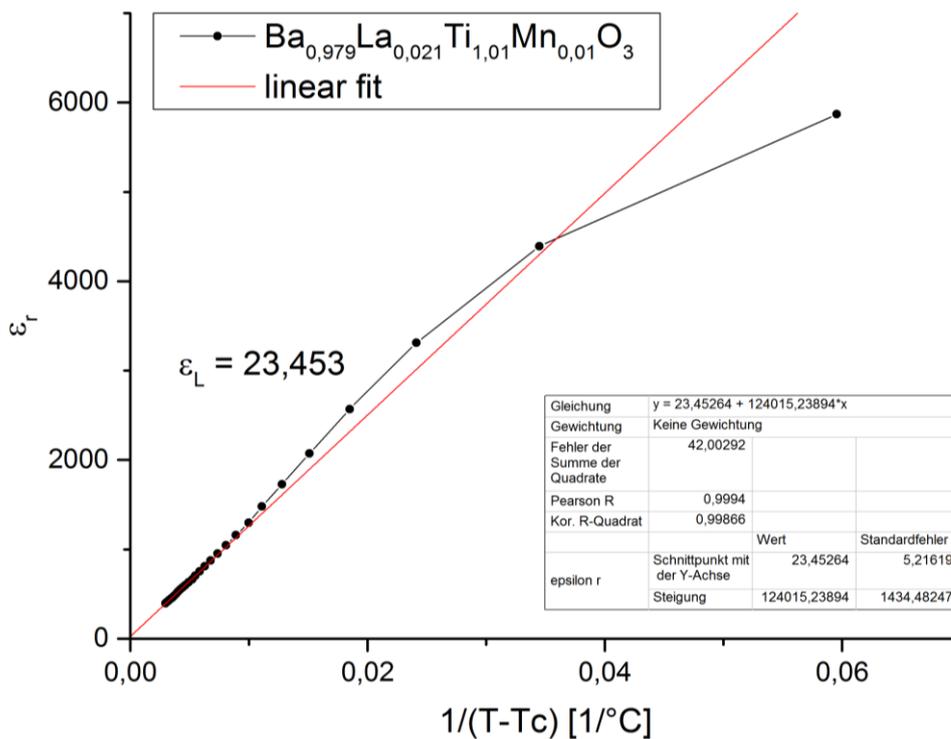
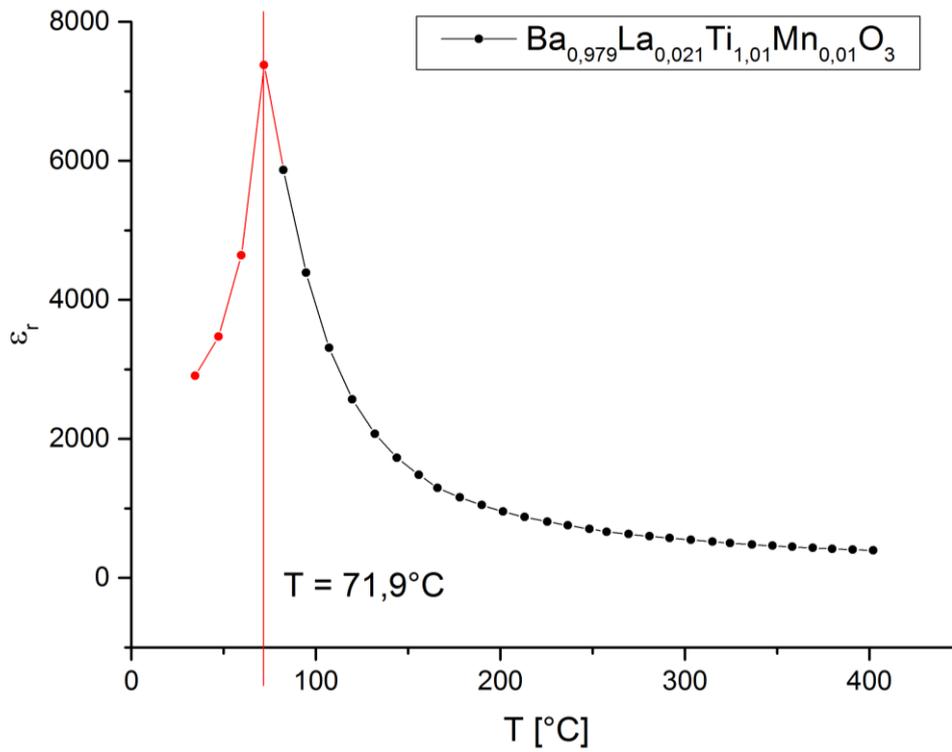


Abbildung 59: Ti1,01 – Dielektrizitätskonstante ϵ_r interpretiert durch Curie-Weiss-Gesetz

Abbildung 60: Ti_{1,01} – Dielektrizitätskonstante ϵ_r als Funktion der Temperatur

9.1.5 Ti1,01 – Messdaten und Auswertung (350 – 800°C)

Tabelle 17: Ti1,01 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C (Bulk)

Ti1,01 / 350 - 800°C / Bulk				
$R1_{spez} [\Omega \cdot cm]$	$C1_{CPE} [F]$	$\sigma_1 [S/cm]$	$\ln(\sigma_1 \cdot T)$	$1000/T [1000/K]$
1,55E+07	1,48E-10	6,44E-08	-10,123	1,605
1,03E+07	1,43E-10	9,70E-08	-9,697	1,579
7,35E+06	1,39E-10	1,36E-07	-9,343	1,555
5,25E+06	1,36E-10	1,91E-07	-8,991	1,531
3,77E+06	1,34E-10	2,65E-07	-8,647	1,508
2,73E+06	1,31E-10	3,66E-07	-8,308	1,486
1,99E+06	1,30E-10	5,03E-07	-7,977	1,464
1,51E+06	1,26E-10	6,64E-07	-7,683	1,443
1,12E+06	1,24E-10	8,93E-07	-7,374	1,422
8,37E+05	1,23E-10	1,20E-06	-7,067	1,402
6,44E+05	1,20E-10	1,55E-06	-6,792	1,383
4,84E+05	1,19E-10	2,06E-06	-6,493	1,364
3,74E+05	1,17E-10	2,67E-06	-6,221	1,346
2,92E+05	1,15E-10	3,43E-06	-5,960	1,328
2,27E+05	1,14E-10	4,41E-06	-5,693	1,310
1,77E+05	1,13E-10	5,66E-06	-5,431	1,293
1,40E+05	1,11E-10	7,13E-06	-5,188	1,277
1,12E+05	1,09E-10	8,91E-06	-4,952	1,261
8,91E+04	1,09E-10	1,12E-05	-4,709	1,245
7,09E+04	1,08E-10	1,41E-05	-4,468	1,230
5,80E+04	1,06E-10	1,72E-05	-4,255	1,215
4,67E+04	1,06E-10	2,14E-05	-4,026	1,200
3,85E+04	1,04E-10	2,60E-05	-3,822	1,186
3,13E+04	1,04E-10	3,19E-05	-3,603	1,172
2,56E+04	1,03E-10	3,91E-05	-3,389	1,159
2,13E+04	1,01E-10	4,69E-05	-3,196	1,145
1,76E+04	1,01E-10	5,67E-05	-2,994	1,132
1,46E+04	1,01E-10	6,85E-05	-2,793	1,120
1,21E+04	1,01E-10	8,25E-05	-2,596	1,107
1,01E+04	1,01E-10	9,89E-05	-2,404	1,095
8,71E+03	9,80E-11	1,15E-04	-2,244	1,083
7,35E+03	9,78E-11	1,36E-04	-2,064	1,072
6,21E+03	9,74E-11	1,61E-04	-1,885	1,060
5,28E+03	9,71E-11	1,89E-04	-1,712	1,049
4,49E+03	9,65E-11	2,23E-04	-1,540	1,038
3,92E+03	9,47E-11	2,55E-04	-1,394	1,028
3,36E+03	9,43E-11	2,98E-04	-1,229	1,017

2,89E+03	9,41E-11	3,46E-04	-1,069	1,007
2,47E+03	9,41E-11	4,04E-04	-0,902	0,997
2,16E+03	9,26E-11	4,63E-04	-0,758	0,987
1,88E+03	9,27E-11	5,33E-04	-0,607	0,977
1,63E+03	9,29E-11	6,14E-04	-0,455	0,968
1,41E+03	9,35E-11	7,11E-04	-0,299	0,959
1,22E+03	9,40E-11	8,20E-04	-0,146	0,949
1,08E+03	9,23E-11	9,24E-04	-0,018	0,941
9,45E+02	9,30E-11	1,06E-03	0,128	0,932

Tabelle 18: Ti1,01 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C (Korngrenzen)

Ti1,01 / 350 - 800°C / Korngrenzen				
R2 _{spez} [Ω^*cm]	C2 _{CPE} [F]	σ_2 [S/cm]	$\ln(\sigma_2^*T)$	1000/T [1000/K]
1,39E+07	2,26E-09	7,17E-08	-10,016	1,605
9,97E+06	2,11E-09	1,00E-07	-9,664	1,579
6,92E+06	2,10E-09	1,45E-07	-9,283	1,555
5,01E+06	2,03E-09	2,00E-07	-8,944	1,531
3,64E+06	1,95E-09	2,74E-07	-8,612	1,508
2,67E+06	1,86E-09	3,74E-07	-8,287	1,486
2,01E+06	1,76E-09	4,97E-07	-7,987	1,464
1,45E+06	1,78E-09	6,90E-07	-7,646	1,443
1,10E+06	1,69E-09	9,12E-07	-7,352	1,422
8,31E+05	1,62E-09	1,20E-06	-7,061	1,402
6,16E+05	1,62E-09	1,62E-06	-6,747	1,383
4,67E+05	1,56E-09	2,14E-06	-6,457	1,364
3,61E+05	1,50E-09	2,77E-06	-6,186	1,346
2,70E+05	1,50E-09	3,70E-06	-5,882	1,328
2,11E+05	1,45E-09	4,74E-06	-5,623	1,310
1,64E+05	1,40E-09	6,09E-06	-5,359	1,293
1,27E+05	1,39E-09	7,88E-06	-5,087	1,277
9,84E+04	1,38E-09	1,02E-05	-4,821	1,261
7,81E+04	1,33E-09	1,28E-05	-4,577	1,245
6,28E+04	1,27E-09	1,59E-05	-4,346	1,230
4,94E+04	1,26E-09	2,03E-05	-4,094	1,215
3,99E+04	1,21E-09	2,50E-05	-3,870	1,200
3,16E+04	1,22E-09	3,16E-05	-3,625	1,186
2,57E+04	1,17E-09	3,89E-05	-3,407	1,172
2,12E+04	1,12E-09	4,71E-05	-3,202	1,159
1,69E+04	1,13E-09	5,91E-05	-2,964	1,145
1,40E+04	1,08E-09	7,12E-05	-2,767	1,132

1,17E+04	1,04E-09	8,52E-05	-2,576	1,120
9,82E+03	1,00E-09	1,02E-04	-2,386	1,107
8,24E+03	9,62E-10	1,21E-04	-2,200	1,095
6,60E+03	1,00E-09	1,52E-04	-1,966	1,083
5,54E+03	9,75E-10	1,80E-04	-1,781	1,072
4,65E+03	9,46E-10	2,15E-04	-1,595	1,060
3,92E+03	9,18E-10	2,55E-04	-1,415	1,049
3,27E+03	8,99E-10	3,06E-04	-1,221	1,038
2,68E+03	9,23E-10	3,73E-04	-1,013	1,028
2,24E+03	9,03E-10	4,46E-04	-0,825	1,017
1,91E+03	8,68E-10	5,23E-04	-0,655	1,007
1,61E+03	8,37E-10	6,20E-04	-0,474	0,997
1,34E+03	8,49E-10	7,47E-04	-0,278	0,987
1,16E+03	8,17E-10	8,60E-04	-0,128	0,977
1,02E+03	7,84E-10	9,83E-04	0,016	0,968
8,91E+02	7,42E-10	1,12E-03	0,157	0,959
7,84E+02	6,99E-10	1,27E-03	0,295	0,949
6,58E+02	7,26E-10	1,52E-03	0,481	0,941
5,83E+02	6,80E-10	1,72E-03	0,610	0,932

Tabelle 19: Ti1,01 – Auswertung der EIS-Daten für Temperaturbereich 350 – 800°C
(Gesamt)

Ti1,01 / 350 - 800°C / Gesamt			
R_{ges spez} [Ω*cm]	σ_{ges} [S/cm]	ln(σ_{ges}*T)	1000/T [1000/K]
2,95E+07	3,39E-08	-10,764	1,605
2,03E+07	4,93E-08	-10,374	1,579
1,43E+07	7,01E-08	-10,007	1,555
1,03E+07	9,75E-08	-9,661	1,531
7,42E+06	1,35E-07	-9,323	1,508
5,40E+06	1,85E-07	-8,991	1,486
4,00E+06	2,50E-07	-8,675	1,464
2,96E+06	3,38E-07	-8,358	1,443
2,22E+06	4,51E-07	-8,056	1,422
1,67E+06	6,00E-07	-7,757	1,402
1,26E+06	7,94E-07	-7,463	1,383
9,51E+05	1,05E-06	-7,168	1,364
7,35E+05	1,36E-06	-6,897	1,346
5,62E+05	1,78E-06	-6,615	1,328
4,38E+05	2,29E-06	-6,352	1,310
3,41E+05	2,93E-06	-6,089	1,293
2,67E+05	3,74E-06	-5,832	1,277

2,11E+05	4,75E-06	-5,582	1,261
1,67E+05	5,98E-06	-5,338	1,245
1,34E+05	7,48E-06	-5,102	1,230
1,07E+05	9,31E-06	-4,871	1,215
8,66E+04	1,15E-05	-4,644	1,200
7,02E+04	1,43E-05	-4,421	1,186
5,70E+04	1,75E-05	-4,203	1,172
4,68E+04	2,14E-05	-3,993	1,159
3,83E+04	2,61E-05	-3,780	1,145
3,17E+04	3,16E-05	-3,580	1,132
2,63E+04	3,80E-05	-3,384	1,120
2,19E+04	4,56E-05	-3,190	1,107
1,84E+04	5,45E-05	-3,001	1,095
1,53E+04	6,53E-05	-2,808	1,083
1,29E+04	7,76E-05	-2,626	1,072
1,09E+04	9,21E-05	-2,444	1,060
9,21E+03	1,09E-04	-2,268	1,049
7,76E+03	1,29E-04	-2,086	1,038
6,60E+03	1,51E-04	-1,915	1,028
5,60E+03	1,78E-04	-1,740	1,017
4,80E+03	2,08E-04	-1,576	1,007
4,09E+03	2,45E-04	-1,404	0,997
3,50E+03	2,86E-04	-1,239	0,987
3,04E+03	3,29E-04	-1,089	0,977
2,65E+03	3,78E-04	-0,940	0,968
2,30E+03	4,35E-04	-0,790	0,959
2,00E+03	4,99E-04	-0,643	0,949
1,74E+03	5,75E-04	-0,493	0,941
1,53E+03	6,55E-04	-0,353	0,932

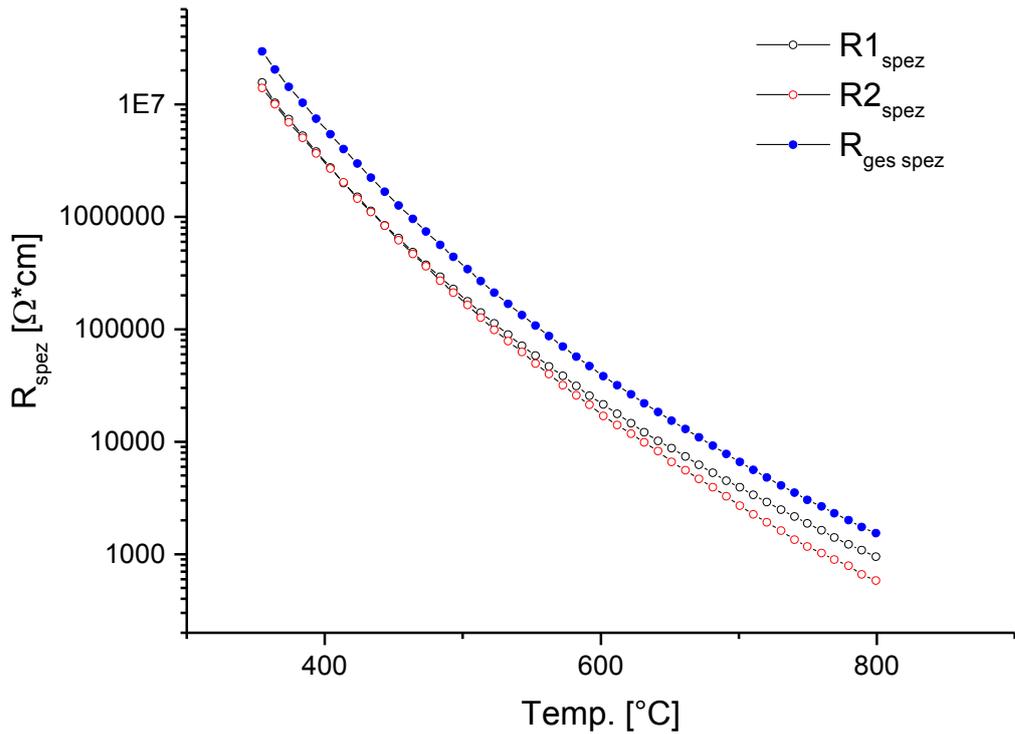


Abbildung 61: Ti0,99 - Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 350 – 800°C

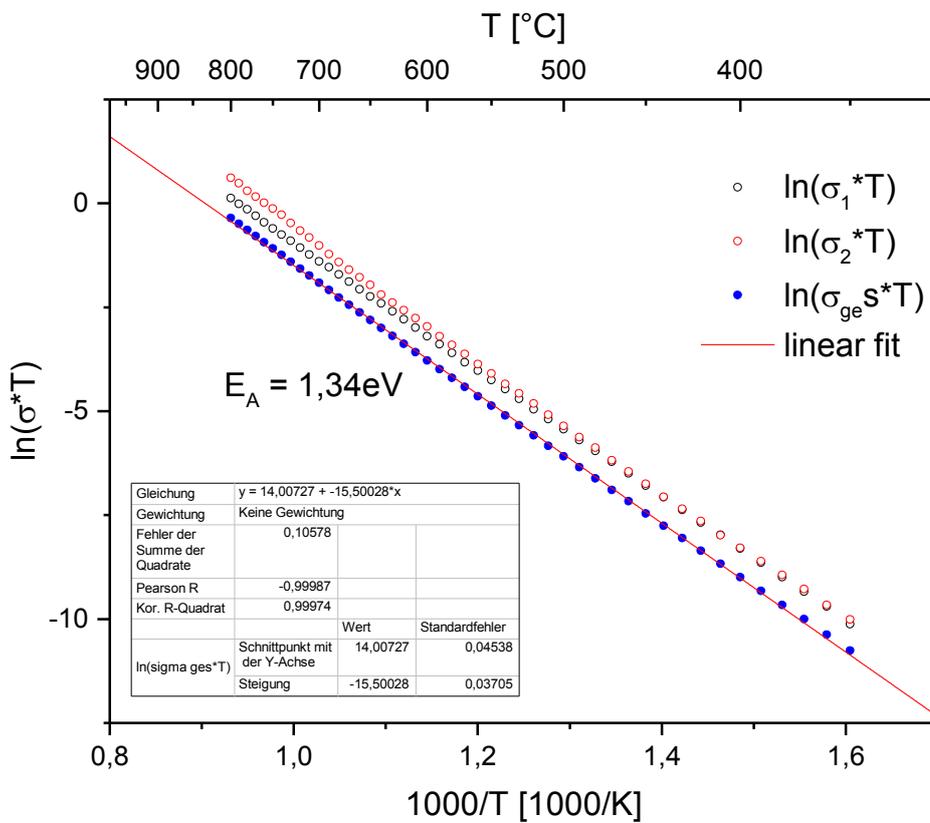


Abbildung 62: Ti1,01 – Arrhenius Graph mit kalkulierter Aktivierungsenergie

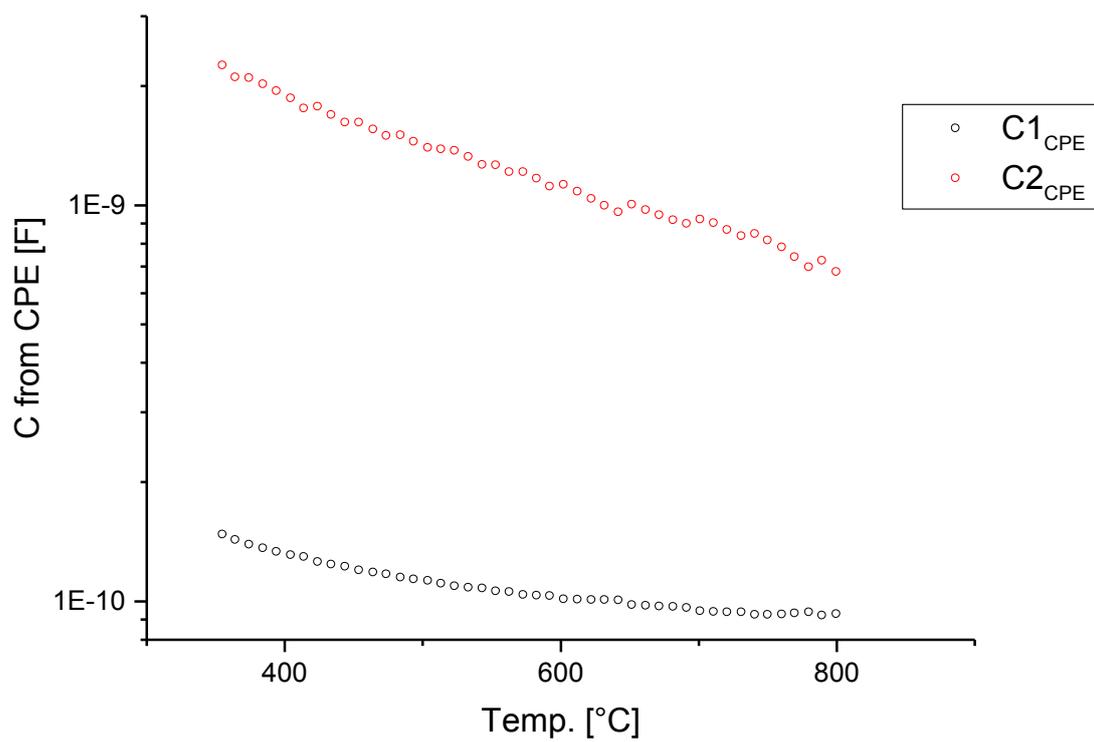


Abbildung 63: Aus CPE kalkulierte Kapazitäten von Korngrenzen und Bulk

9.1.6 Ti1,01 – Messdaten und Auswertung (750 – 900°C)

Tabelle 20: Ti1,01 - Daten aus EIS für Temperaturbereich 750 – 900°C

Ti1,01 / 750 - 900°C				
T [°C]	T [K]	R [Ω]	a	b
751,3	1024,45	949,81	6,72E+08	-0,82873
760,9	1034,05	824,24	6,85E+08	-0,83051
770,7	1043,85	714,84	6,82E+08	-0,8309
780,7	1053,85	624,12	6,76E+08	-0,83102
790,2	1063,35	545,68	6,81E+08	-0,83223
800,3	1073,45	479,04	6,92E+08	-0,83398
810	1083,15	421,13	7,24E+08	-0,83728
820,2	1093,35	371,52	7,20E+08	-0,83767
829,8	1102,95	328,14	7,90E+08	-0,84386
839,6	1112,75	291,23	8,57E+08	-0,84942
848,9	1122,05	259,32	9,19E+08	-0,85413
858,9	1132,05	231,07	1,08E+09	-0,86447
869,4	1142,55	206,44	1,11E+09	-0,86632
879,2	1152,35	184,64	1,30E+09	-0,87611
889,2	1162,35	165,95	1,48E+09	-0,88368
898,7	1171,85	148,95	1,64E+09	-0,88983

Tabelle 21: Ti1,01 – Ausgewertete EIS-Daten für Temperaturbereich 750 – 900°C

Ti1,01 / 750 - 900°C			
R _{spez} [Ω*cm]	σ [S/cm]	ln(σ*T)	1000/T [1000/K]
2,81E+03	3,56E-04	-1,009	0,977
2,44E+03	4,10E-04	-0,858	0,968
2,11E+03	4,73E-04	-0,706	0,959
1,84E+03	5,42E-04	-0,561	0,949
1,61E+03	6,20E-04	-0,417	0,941
1,42E+03	7,06E-04	-0,277	0,932
1,24E+03	8,03E-04	-0,139	0,923
1,10E+03	9,11E-04	-0,005	0,915
9,70E+02	1,03E-03	0,129	0,906
8,61E+02	1,16E-03	0,257	0,898
7,67E+02	1,30E-03	0,382	0,890
6,83E+02	1,46E-03	0,506	0,882
6,10E+02	1,64E-03	0,628	0,875
5,46E+02	1,83E-03	0,748	0,867
4,91E+02	2,04E-03	0,863	0,860
4,40E+02	2,27E-03	0,980	0,852

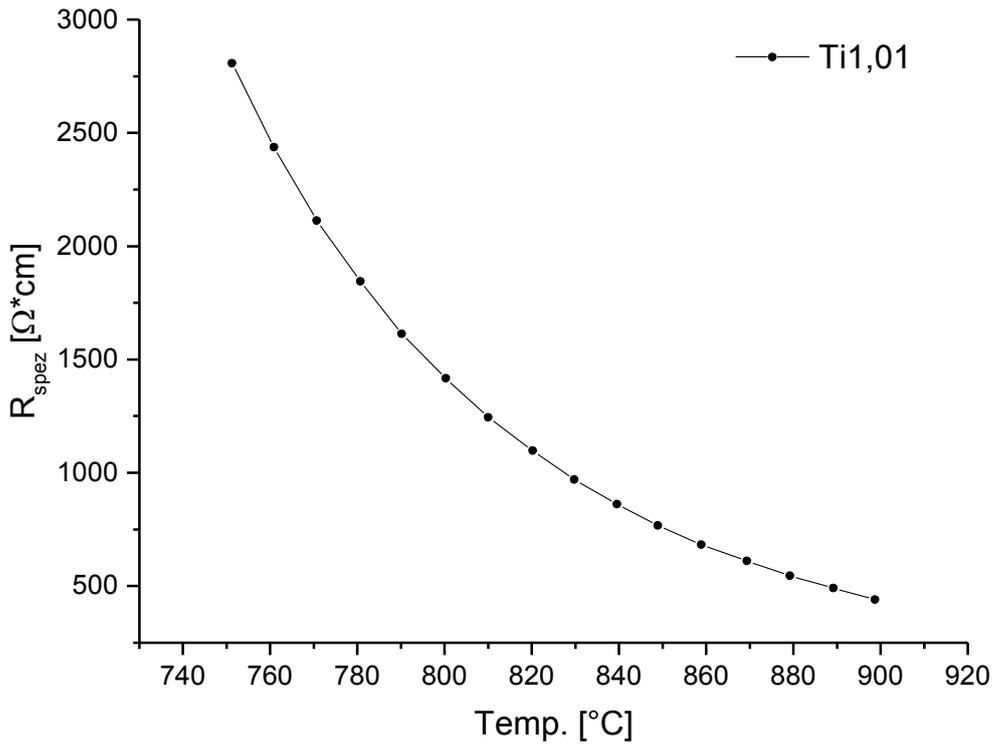


Abbildung 64: Ti1,01 – Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich 750 – 900°C

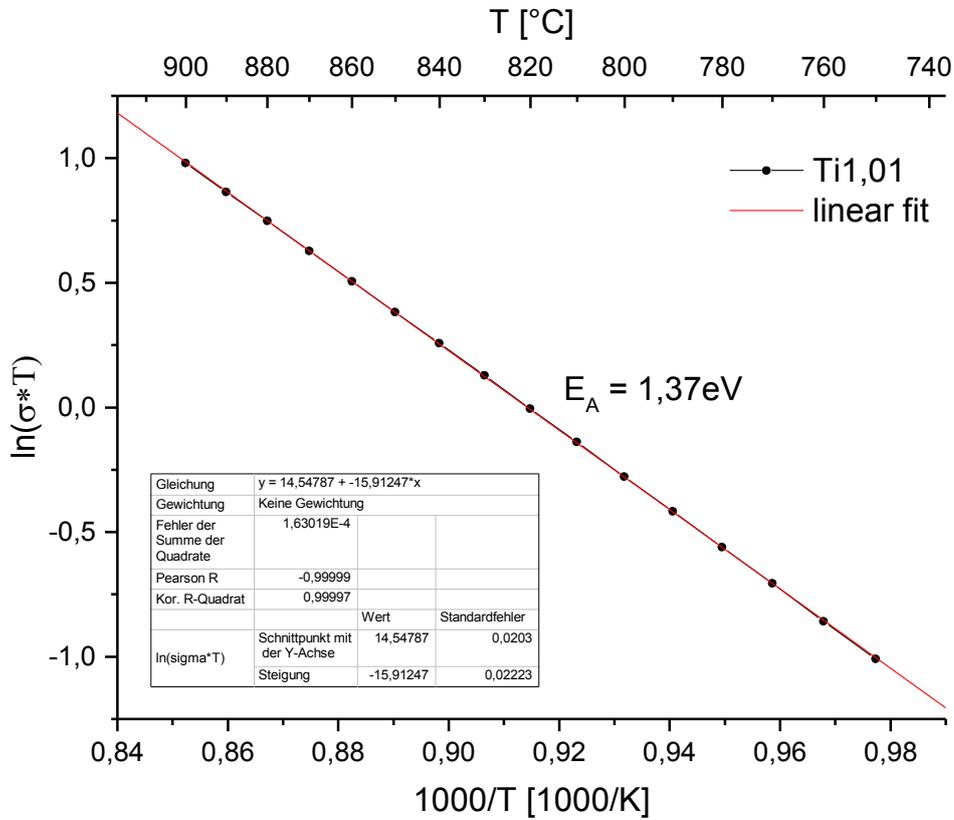


Abbildung 65: Ti0,99 – Arrhenius-Graph im Temperaturbereich 750 – 900°C

9.2 pO₂-Variation

9.2.1 Ti0,99 – Datenauswertung

Tabelle 22: Ti0,99 – Auswertung der EIS-Daten für die pO₂-Variation

Ti0,99	
log(σ [S/cm])	log(pO ₂ [bar])
-0,32785	-19,93868
-0,37099	-19,59004
-0,49002	-18,78519
-1,10418	-14,58613
-1,16137	-14,47629
-1,33617	-14,21655
-2,85386	-3,84999
-2,87827	-1,85389
-2,86497	-1,07771
-2,89104	0,00856

9.2.2 Ti1,01 – Datenauswertung

Tabelle 23: Ti1,01 – Auswertung der EIS-Daten für die pO₂-Variation

Ti1,01	
log(σ [S/cm])	log(pO ₂ [bar])
-0,11899	-19,35024
-0,14554	-19,22531
-0,21357	-18,84366
-0,77734	-14,78718
-0,84297	-14,6014
-1,02607	-14,21093
-2,66219	-3,81865
-2,71846	-1,82925
-2,71178	-0,98788
-2,69962	0,02565