

## **5. Berichte über die einzelnen Teilprojekte der letzten Förderperiode**

### **5.1. Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt A1**

#### **5.1.1. Titel:**

Reaktionsfronten und Reaktionsmechanismen bei der Bildung von Seltenerd-zirkonaten mit Pyrochlorstruktur

#### **5.1.2. Fachgebiete und Arbeitsrichtung**

Festkörperphysik, Experimentalphysik

#### **5.1.3. Leiter**

Prof. Dr.rer.nat.habil. Dietrich Hesse, geb. am 3.2.1949  
und Dr. Stephan Senz, geb. am 23.3.1960

Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik  
Weinberg 2  
06120 Halle (Saale)  
Telefon: (0345) 5582-741 / -704  
Telefax: (0345) 5511-223  
E-Mail: [hesse@mpi-halle.de](mailto:hesse@mpi-halle.de), [senz@mpi-halle.de](mailto:senz@mpi-halle.de)

### **5.2. Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts**

Mit diesem Vorhaben wurden die in den Antragsperioden 1996-1999, 1999-2002 und 2003-2005 durchgeführten (Spinellbildung) bzw. begonnenen Arbeiten (Bildung von Elektrokeramiken; Pyrochlorbildung) zur Struktur und Funktion von Reaktionsfronten und zu den Reaktionsmechanismen bei der topotaktischen Bildung von ternären Oxiden durch Festkörperreaktion fortgeführt und zum Abschluss gebracht. Die Arbeiten gliedern sich in diejenigen zu Reaktionsfronten und Reaktionsmechanismen bei Festkörperreaktionen in elektrokeramischen Systemen (Abschnitt A) und zu Reaktionsfronten und Reaktionsmechanismen bei der Bildung von Seltenerd-zirkonaten mit Pyrochlorstruktur (Abschnitt B). In der Berichtsperiode (2006-2008) wurden hierzu zwei Dissertationen der Doktoranden Andriy Lotnyk [1] und Markus Andreas Schubert [2], sowie 11 gedruckte Publikationen [3-9, 13-16] veröffentlicht. Über diese Ergebnisse wird im Folgenden ein Überblick gegeben. Außerdem haben die beiden Doktoranden zu Festkörperreaktionen bzw. physikalischen Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten gearbeitet [10-12] und waren ferner an Arbeiten zu komplexen ferroelektrischen Oxiden beteiligt [17-21]; zu diesen

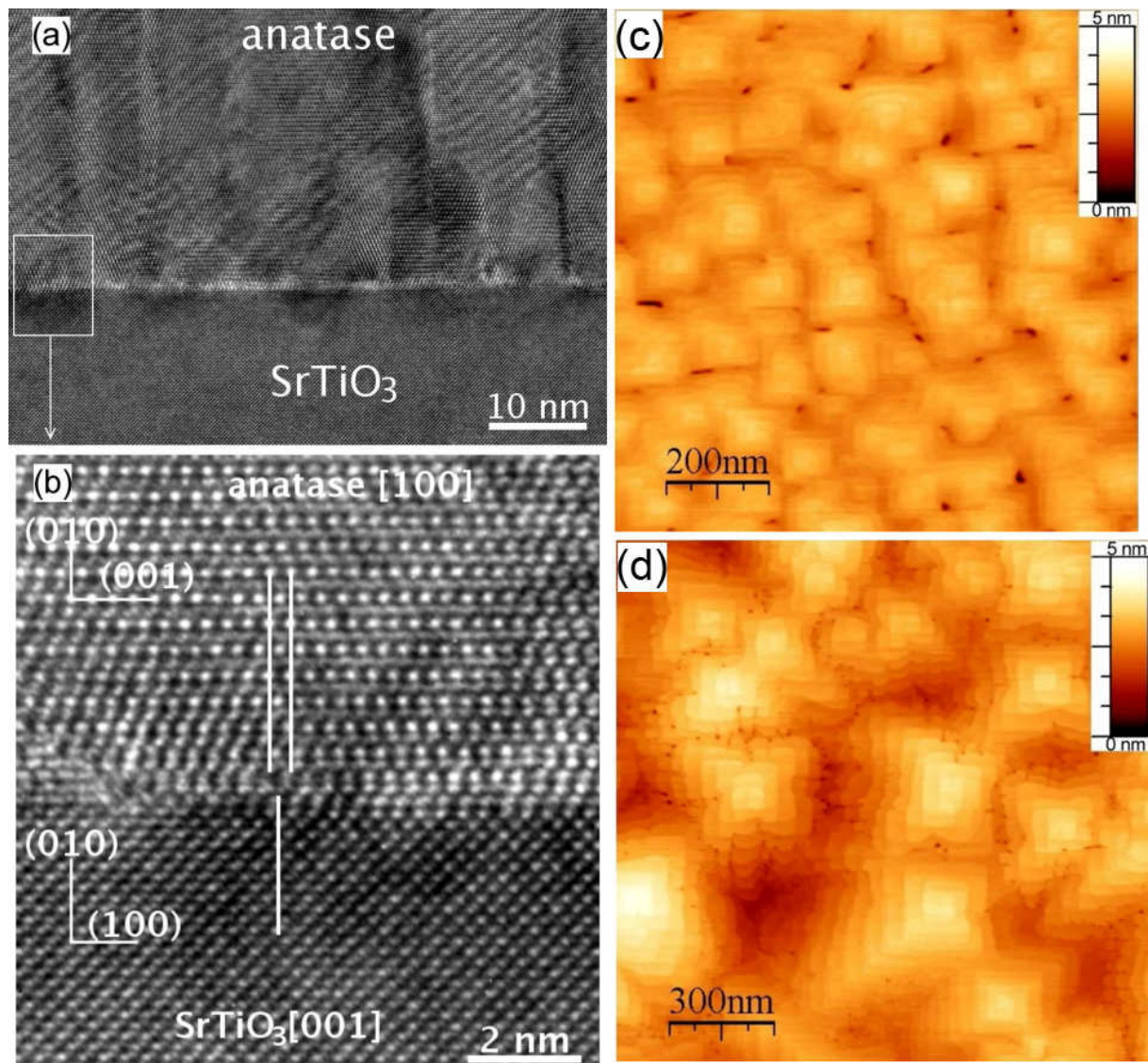
beiden Themen waren sie an insgesamt acht Publikationen beteiligt, über die hier aber nicht im Einzelnen berichtet werden soll.

### 5.2.1. Bericht

#### *(A) Reaktionsfronten und Reaktionsmechanismen bei Festkörperreaktionen in elektrokeramischen Systemen*

Die im Antrag 2006-2008 geschilderten Arbeiten zur  $\text{BaTiO}_3$ -Genese durch Festkörperreaktion wurden fortgesetzt, durch Arbeiten zur Genese von  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  (beide mit Perowskitstruktur) und  $\text{MgTiO}_3$  (mit Ilmenitstruktur) erweitert bzw. ergänzt und mit einer Dissertation abgeschlossen [1]. Im Einzelnen wurden u.a. folgende neue Ergebnisse erzielt:

1. Die Phasensequenz bei der  $\text{BaTiO}_3$ -Bildung aus  $\text{BaCO}_3$ - bzw.  $\text{BaO}$ -Schichten und  $\text{TiO}_2$ -Einkristallen (Rutilkristalle bzw. epitaktische Anatasschichten) bei Temperaturen zwischen  $575\text{ °C}$  und  $1000\text{ °C}$  ist unabhängig von der Modifikation des zweiten Reaktanden (Anatas oder Rutil). Jedoch hängt sie davon ab, ob die Reaktion an Luft oder im Vakuum erfolgt: Im Vakuum bildet sich die intermediäre Phase  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , während sich an Luft sofort  $\text{BaTiO}_3$  bildet. Verantwortlich dafür sind thermodynamische Gegebenheiten [1,3,6].
2. Da im Gegensatz zu Rutil-Einkristallen, welche kommerziell verfügbar waren, keine Anatas-Einkristalle beschafft werden konnten, wurden die Experimente mit Anatas als zweitem Reaktanden auf epitaktischen Anatasschichten durchgeführt, deren Herstellung auf  $\text{SrTiO}_3$ - und  $\text{LaAlO}_3$ -Einkristallsubstraten zunächst optimiert und deren Mikrostruktur untersucht werden musste (Abb. 1) [1,4,5]. Im Zuge dieser Arbeiten konnten zum ersten Male überhaupt epitaktische, (012)-orientierte Anatasschichten hergestellt werden [4].
3. Bei höheren Reaktionstemperaturen bilden sich zwischen  $\text{BaO}$  und Rutilkristallen auch titanreiche Phasen ( $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ ), die teils topotaktisch-wohlorientiert ( $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , Abb. 2), teils texturiert ( $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ ) und teils polykristallin ( $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ) wachsen [1,8].
4. Bei der Bildung von  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  durch Reaktion zwischen  $\text{BaO}$ - (bzw.  $\text{SrO}$ -) Dämpfen und Rutilkristallen wurden je nach Reaktionstemperatur und Substratorientierung unterschiedliche kristallographische Orientierungen des Endprodukts gefunden (Bsp.: Abb. 3). Alle diese Orientierungen zeichnen sich jedoch durch eine gemeinsame Kippachse aus, welche – bezogen auf das Substrat – als [001]-Rutilachse angegeben werden kann. Die vorherrschenden  $\text{BaTiO}_3$ - bzw.  $\text{SrTiO}_3$ -Orientierungen können durch Oktaederketten erklärt werden, die sich parallel zu denen im Substrat ausbilden (Abb. 4) [1,7].

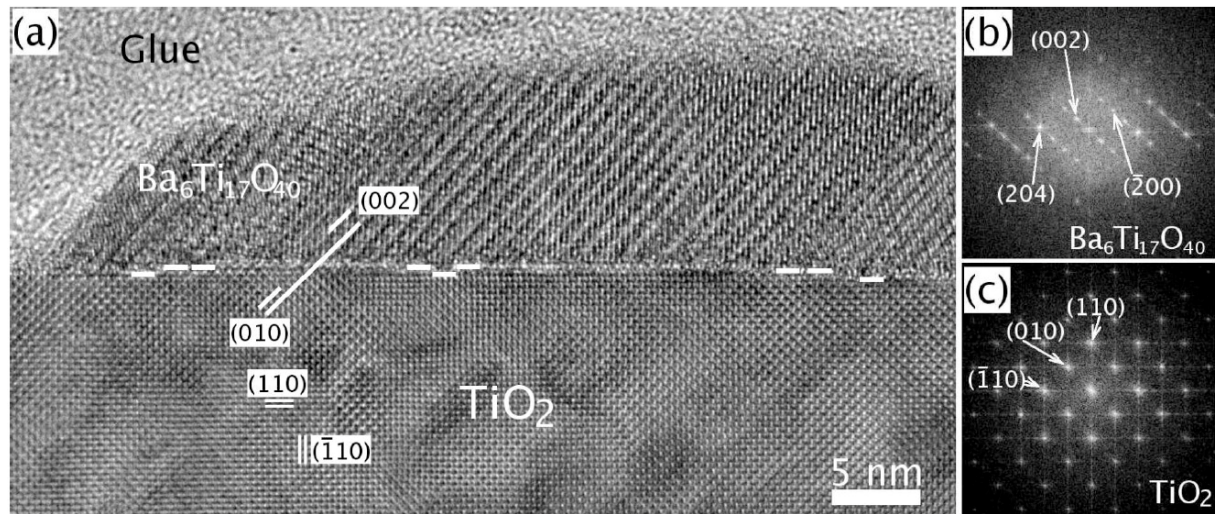


**Abb. 1:** (001)-orientierte, epitaktische Anatasschichten auf  $\text{SrTiO}_3$  (a-c) und  $\text{LaAlO}_3$  (d). (a,b) HRTEM-Querschnittsabbildungen einer bei  $600\text{ °C}$  gewachsenen Schicht. (c,d) AFM-Topographieabbildungen einer bei  $800\text{ °C}$  gewachsenen Schicht. Teilbild (b) zeigt eine Fehlpassungsversetzung an der Anatas/ $\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche.

5. Die Reaktion zwischen  $\text{MgO}$ -Dämpfen und Rutileinkristallen führt zur topotaktischen Bildung dünner  $\text{MgTiO}_3$ -Schichten (Abb. 5). Dies wird durch die Ähnlichkeit der Sauerstoffuntergitter von Rutil und  $\text{MgTiO}_3$  ermöglicht. Die Reaktion erfolgt durch Eindiffusion von  $\text{Mg}$  in das Rutilgitter, so dass das wachsende  $\text{MgTiO}_3$  in erster Näherung das Sauerstoffgitter des Rutils übernehmen kann [1,7].

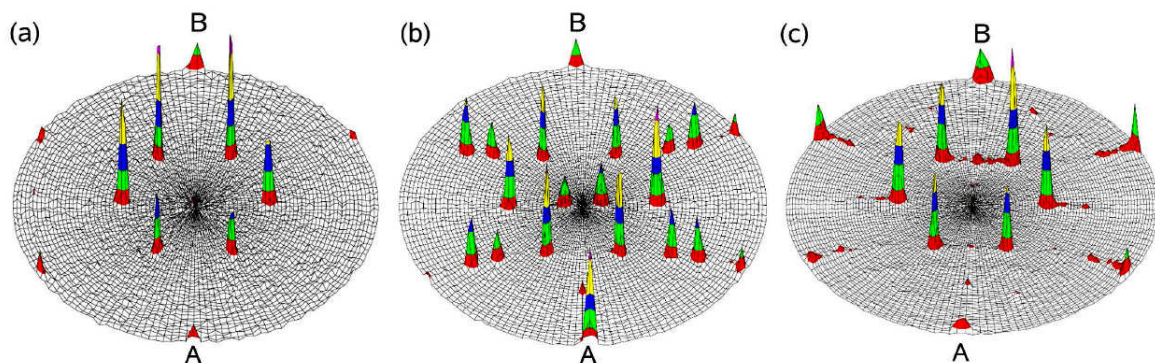
6. Durch Vergleich der verschiedenen untersuchten Systeme konnten folgende Schlussfolgerungen zur *first phase selection* in komplexen oxidischen Systemen abgeleitet werden: (a) Im System  $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$  wird die Keimbildung der sich zuerst bildenden Phase durch die freie Reaktionsenthalpie bestimmt, wogegen

die Bildung der  $\text{SrTiO}_3$ - und  $\text{CaTiO}_3$ -Phasen durch Festkörperreaktion in den Systemen  $\text{SrO-TiO}_2$  und  $\text{CaO-TiO}_2$  mit dem EHF-Modell nach Praetorius (EHF – Effective enthalpy of formation) erklärt werden muss. Dagegen kann im Sys-

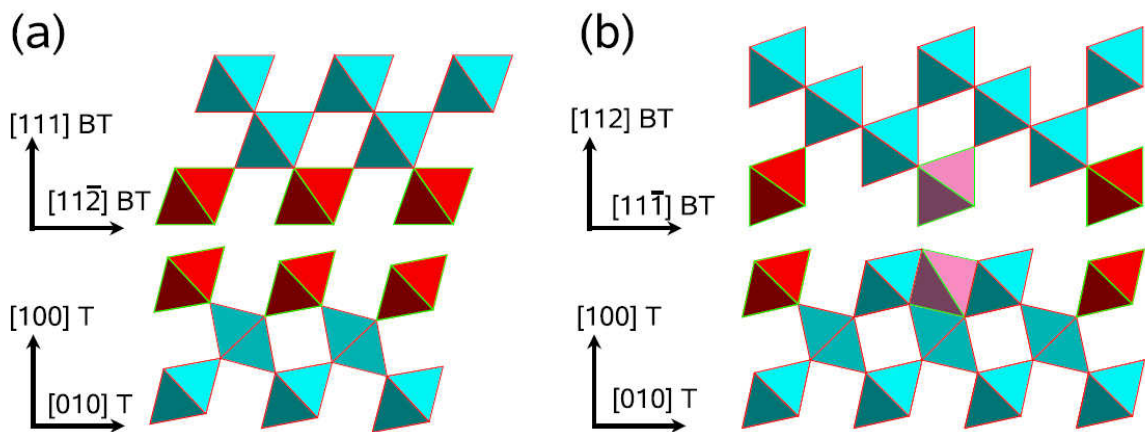


**Abb. 2:** (a) HRTEM-Querschnittsabbildung einer  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ /Rutil-Grenzfläche nach Reaktion eines  $\text{BaO}$ -Dampfes mit einem (110)-orientierten Rutil-Substrat bei  $900^\circ\text{C}$ . (b,c) Fourier-Transformierte des  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Bereichs (b) und des Substrats (c). Einstrahlrichtung ist  $[010]$   $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$   $\parallel$   $[001]$  Rutil.

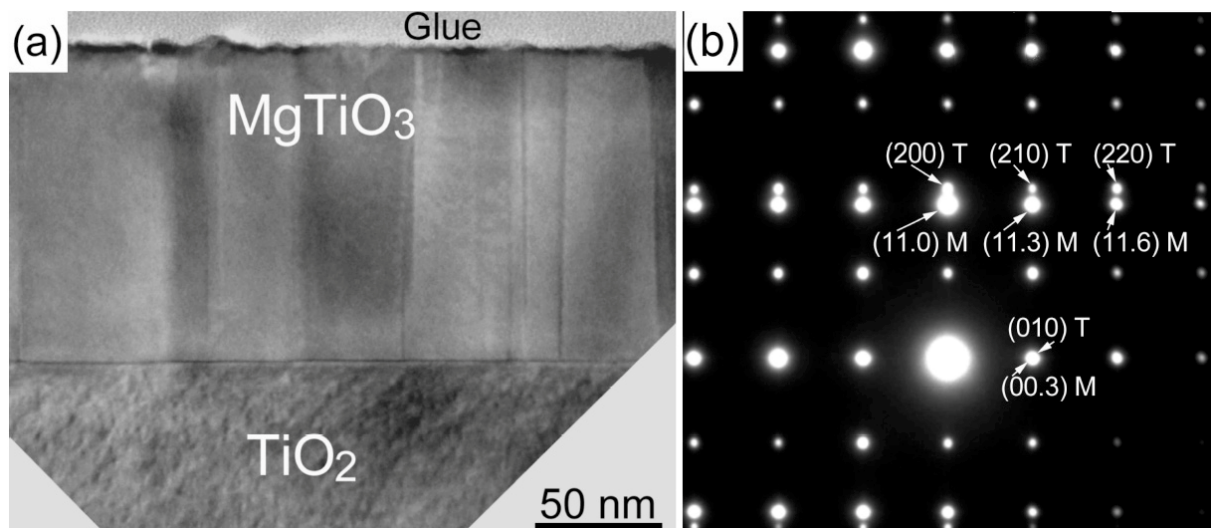
tem  $\text{MgO-TiO}_2$  die Bildung der sich zuerst bildenden Phase ( $\text{MgTiO}_3$  für die Reaktion von  $\text{MgO}$ -Dampf mit Rutilkristall, aber  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  für die Reaktion von  $\text{TiO}_2$ -Dampf mit  $\text{MgO}$ -Kristall) weder mit der freien Reaktionsenthalpie, noch mit dem EHF-Modell erklärt werden. Stattdessen bestimmt hier die Kristallsymmetrie des Einkristall-Reaktanden die zuerst bildende Phase: Bei  $\text{MgO}$  ist es



**Abb. 3:** Röntgenpolfiguren ( $\text{SrTiO}_3\{101\}$ ;  $2\theta = 32,4^\circ$ ;  $\psi = 0-90^\circ$ ) von  $\text{SrTiO}_3$ -Proben nach der Reaktion zwischen  $\text{SrO}$ -Dampf und (100)Rutil bei (a)  $700^\circ\text{C}$ , (b)  $800^\circ\text{C}$  und (c)  $900^\circ\text{C}$ . A und B bezeichnen die Positionen der (001)- und (00 $\bar{1}$ )-Ebenen des Rutilsubstrats. Zu den Einzelheiten siehe [1], S. 71 ff.



**Abb. 4:** Projektionsschemata der Lage der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder für (a)  $(111)$   $\text{BaTiO}_3$  (BT) /  $(100)$  Rutil (T) und (b)  $(112)$   $\text{BaTiO}_3$  /  $(100)$  Rutil. Die Blickrichtung senkrecht zur Papierebene ist  $[1\bar{1}0]$   $\text{BaTiO}_3$   $\parallel$   $[001]$  Rutil. Die rosa bzw. rot hervorgehobenen Oktaeder bezeichnen diejenigen Oktaederketten, die zur Erklärung der epitaktischen  $\text{BaTiO}_3$ -Nukleation herangezogen werden, vgl. [1], S. 87.



**Abb. 5:** (a) TEM-Querschnittsabbildung und (b) zugehöriges Beugungsbild einer 125 nm dicken epitaktischen  $\text{MgTiO}_3$ -Schicht, die durch Reaktion zwischen  $\text{MgO}$ -Dampf und einem  $(100)$ Rutil-Einkristall bei  $700^\circ\text{C}$  hergestellt wurde. Blickrichtung ist  $[1\bar{1}.0]$  $\text{MgTiO}_3$   $\parallel$   $[001]$ Rutil.

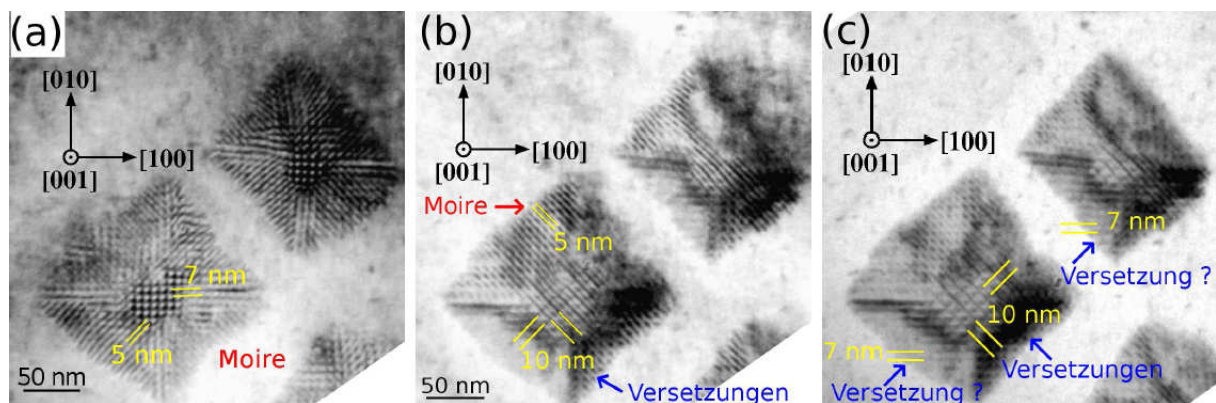
der Spinell  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (beide haben ein kfz-Sauerstoffgitter), bei  $\text{TiO}_2$  (Rutil) ist es der Ilmenit  $\text{MgTiO}_3$  (beide haben annähernd ein hdp-Sauerstoffgitter) [1,7].

Als allgemeine Schlussfolgerung dieser Arbeiten ergibt sich, dass Festkörperreaktionen in elektrokeramischen Systemen in aller Regel komplex sind und dass ihr Verständnis eine gründliche Analyse der thermodynamischen, kristallographischen und Keimbildungsbedingungen erfordert. Das Sauerstoff-

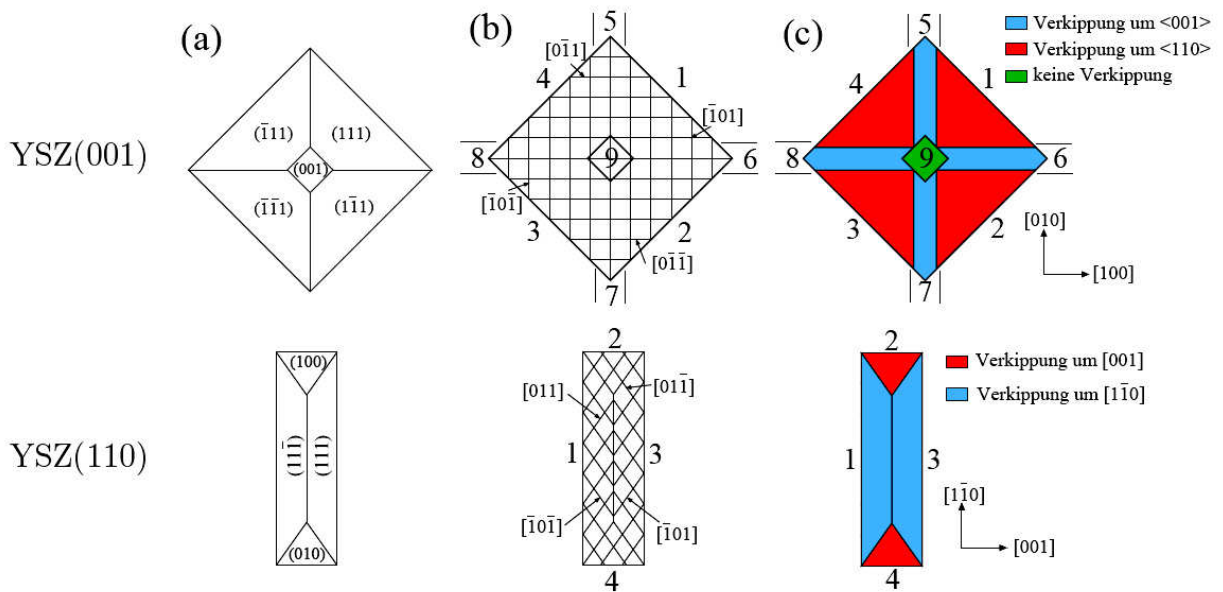
Untergitter, insbesondere der durch die Sauerstoffoktaeder gebildete Rahmen, spielt eine dominierende Rolle für die kristallographische Orientierung des Reaktionsprodukts, kann aber auch die Phasenbildung beeinflussen [1].

**(B) Reaktionsfronten und Reaktionsmechanismen bei der Bildung von Seltenerdzirkonaten mit Pyrochlorstruktur durch Festkörperreaktion**

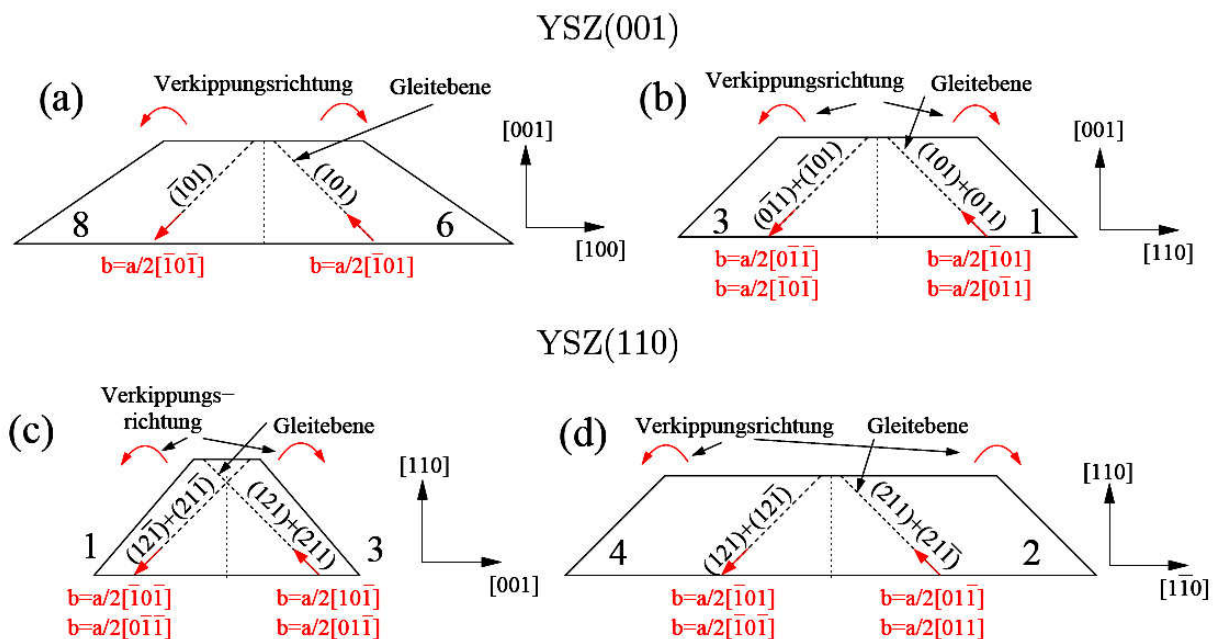
Ausgehend von den in der Laufzeitperiode 1999-2002 erhobenen ersten Befunden zur Bildung einer Pyrochlorphase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  durch Festkörperreaktion zwischen  $\text{La}_2\text{O}_3$  und YSZ bei einer Reaktionstemperatur von  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  wurden die Experimente systematisiert und auf eine Reihe verschiedener Reaktionstemperaturen (von  $1100$  bis  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ), verschiedener YSZ-Substratorientierungen ( $(100)$ ,  $(110)$  und  $(111)$ ) und vor allem verschiedener Seltenerdoxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) als Reaktionspartner ausgeweitet. Untersucht wurde vor allem das Anfangsstadium der Festkörperreaktion  $\text{RE}_2\text{O}_3 + 2\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (RE - Seltenerdelement), das durch die Bildung von  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Pyrochlor-Inseln gekennzeichnet ist. Die methodische Basis der Untersuchungen wurde u.a. durch Einbeziehung von  $2\theta$ - $\omega$ -Maps der Röntgenbeugung zur genaueren Bestimmung der Verkipnungen der Pyrochlorphasen, sowie durch eine genauere Analyse der im TEM beobachteten Moiré-Perioden und deren Abgrenzung gegenüber den Kontrasten der Grenzflächenversetzungen gestärkt. Als Beispiel für letzteres Vorgehen zeigt Abb. 6 eine Untersuchung der unterschiedlichen Moiré- und Versetzungskon-



**Abb. 6:** TEM-Abbildungen zweier jeweils aus unverkippten und verkippten Domänen bestehender  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Inseln; (a) exakt im  $[001]$ -Pol, (b) leicht aus dem Pol verkippt, (c) stärker gekippt. Im zentralen, unverkippten Bereich der beiden Inseln sind in (a) punktförmige Parallelmoiré-Kontraste und in (b) und (c) linienförmige Versetzungskontraste zu erkennen. Letztere rühren von Grenzflächenversetzungen mit Linienvektoren vom Typ  $\mathbf{l} = [110]$  und Burgersvektoren vom Typ  $\mathbf{b} = a/2[1\bar{1}0]$  her. Analoge Befunde wurden für die verkippten Domänen erhoben [2].



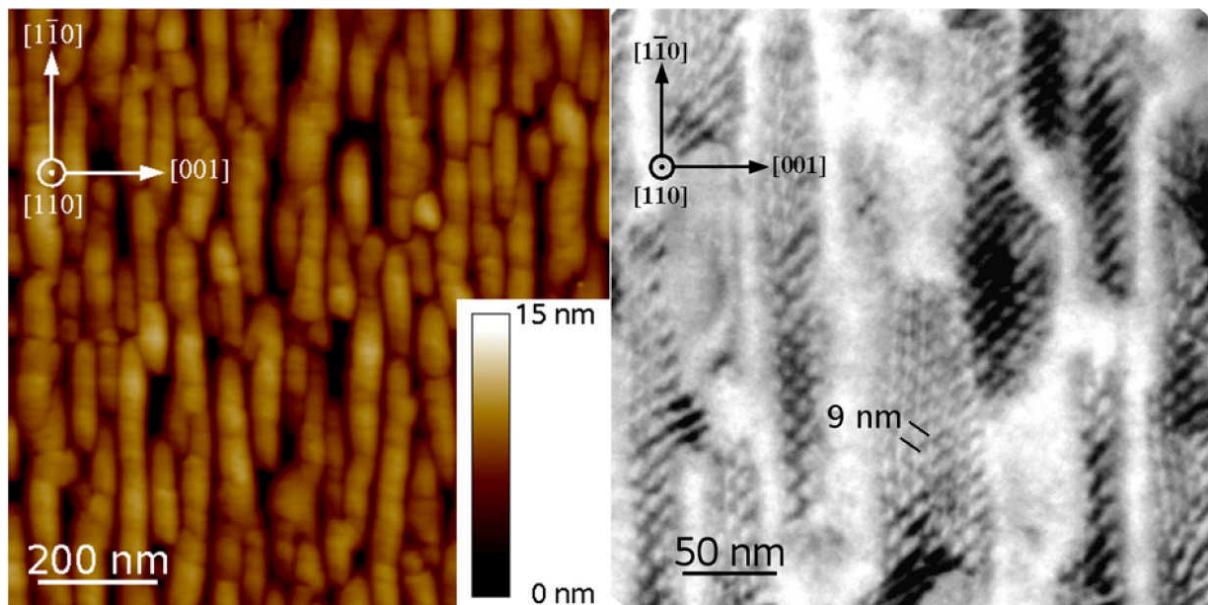
**Abb. 7:** Modell der Pyrochlor-Inseln auf YSZ(001) und YSZ(110). (a) Habitusflächen der Inseloberflächen; (b) Versetzungslinien von Stufenversetzungen mit einer zur Pyrochlor/YSZ-Grenzfläche senkrechten Burgersvektorkomponente; (c) Resultierende Verkipnungen.



**Abb. 8:** Schematische Schnittdarstellungen verkippter  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Inseln zur Demonstration der Lage der Burgersvektoren der Grenzflächenversetzungen und deren Gleitebenen. (a,b) Insel auf YSZ(001). Verkippte Domänen (a) Nr. 8 und 6, sowie (b) Nr. 3 und 1, jeweils aus Abb. 6 oben. (c,d) Insel auf YSZ(110). Verkippte Domänen (c) Nr. 1 und 3, sowie (d) Nr. 4 und 2, jeweils aus Abb. 6 unten.

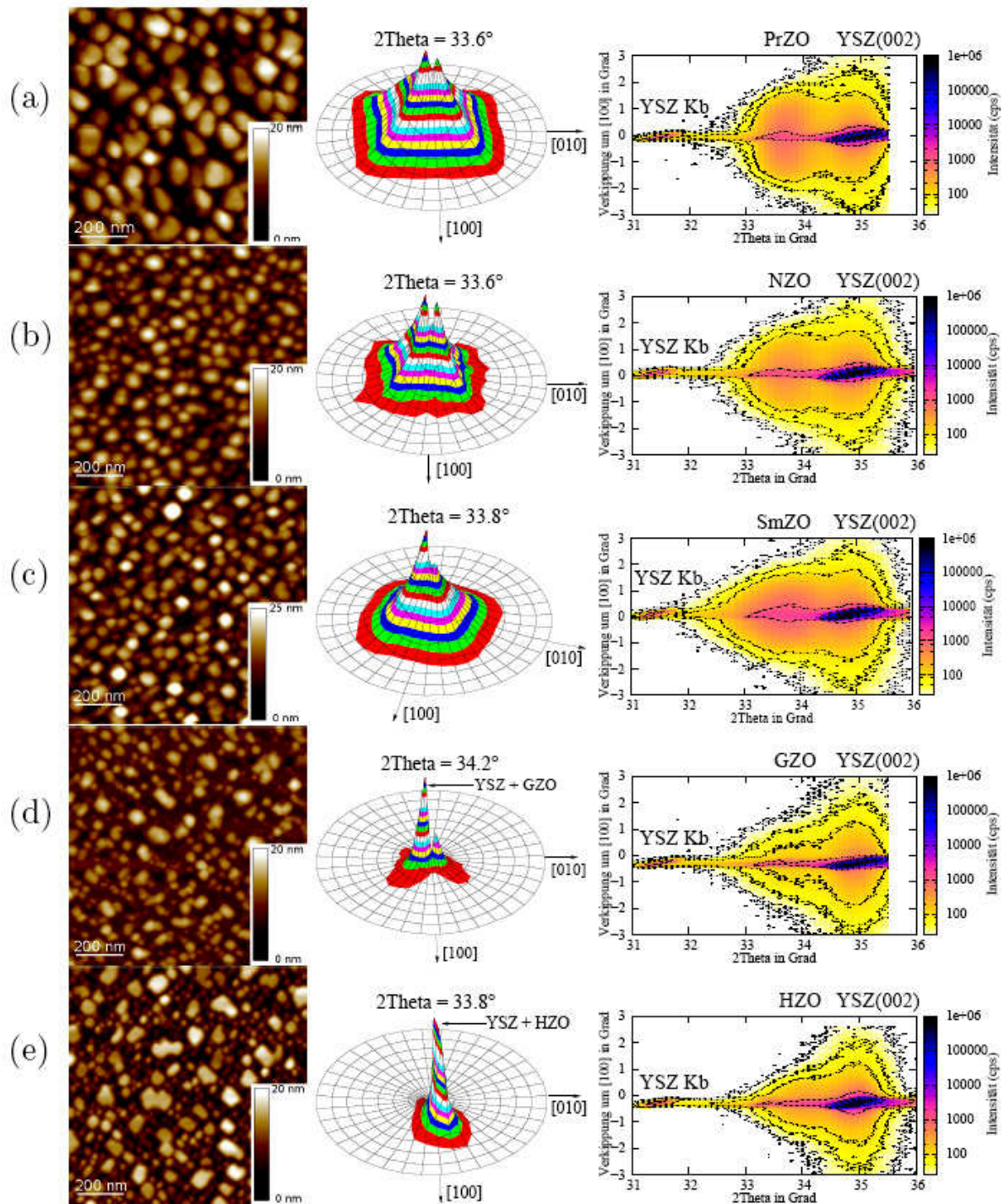
traste in den verschiedenen unverkippten und verkippten Bereichen von bei 1200 °C durch Reaktion eines  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Dampfes mit einem YSZ(001)-Substrat gewachsenen  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Inseln [2].

Durch Gegenüberstellung der aus den  $2\theta$ - $\omega$ -Maps gewonnenen Verkippungen und den aus den TEM-Untersuchungen resultierenden Befunden zur Struktur der Grenzflächenversetzungen konnten Modelle abgeleitet werden, durch die die Größe und das Vorzeichen der Verkippungen der Inseln auf die zur Pyrochlor/YSZ-Grenzfläche senkrechte Burgersvektorkomponente der Grenzflächenversetzungen zurückgeführt (Abb. 7 und 8), die Struktur der letzteren durch die Gleitgeometrie erklärt und die Habitusflächen der Inseloberflächen grundsätzlich mit der Minimierung der Oberflächenenergie erklärt werden konnten [2,9]. Diese Analyse gelang sowohl für  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Inseln auf YSZ(001) (Abb. 6), als auch für solche auf YSZ(110) (Abb. 9).

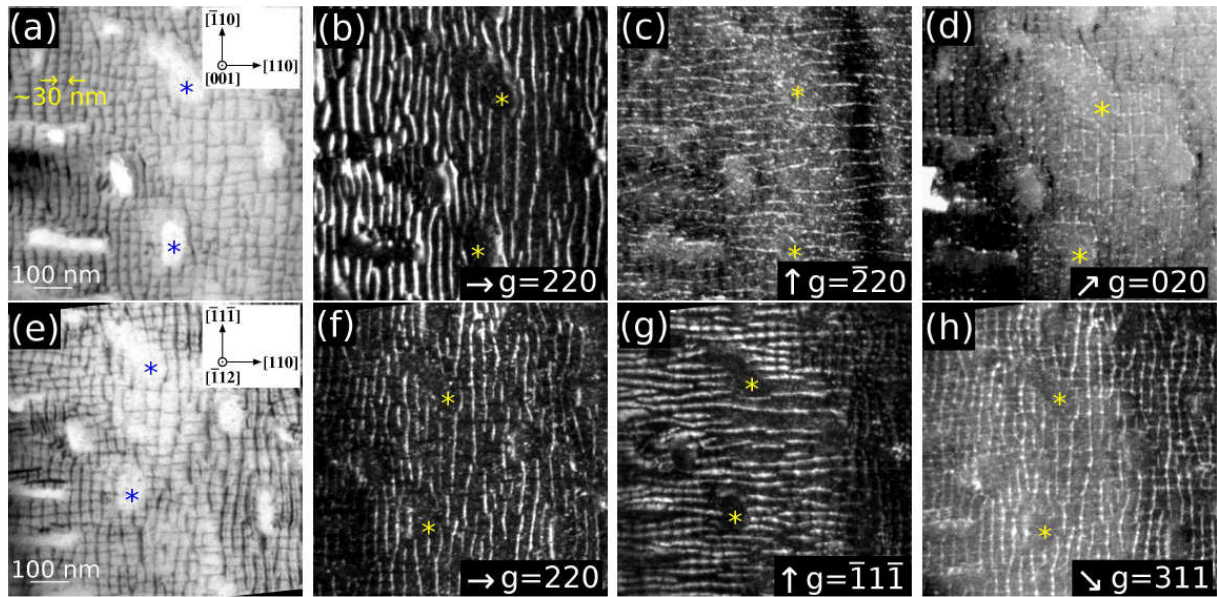


**Abb. 9:** AFM-Abbildung (links) und TEM-Abbildung (rechts) von  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Inseln auf YSZ(110). In der TEM-Abbildung sind Grenzflächenversetzungen zu erkennen.

Analoge Untersuchungen wurden für Reaktionen der anderen Seltenerdoxide  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ausgeführt (Abb. 10). Zusammen mit TEM-, HRTEM- und Elektronenbeugungsergebnissen, die an Reaktionsphasen gewonnen wurden, welche sich bei unterschiedlichen Temperaturen gebildet hatten, konnte die Bildung der Pyrochlorphasen  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  und  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nachgewiesen werden, während sich im Falle von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  feste Lösungen auf der Basis der kubischen Phasen  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  mit Gitterparametern um 10,5 Å ausgebildet haben. Im Falle der Inseln der Pyro-



**Abb. 10:** Überblick über die Ergebnisse der Reaktionsexperimente bei 1200 °C von weiteren Seltenerdoxid-dämpfen mit YSZ(001)-Einkristallsubstraten. (a)  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , (e)  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Links: AFM-Abbildungen der Inseln des Reaktionsprodukts, Mitte: Polfiguren (nominal von der Pyrochlor-(004)-Netzebene;  $\psi = 0 \dots 2,1^\circ$ ), rechts  $2\theta$ - $\omega$ -Maps. Die Auswertung und Gegenüberstellung mit TEM-Befunden ergibt Pyrochlorbildung mit unterschiedlicher Verkipfung für (a) bis (c), aber die Bildung fester Lösungen auf der Basis kubischer  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ -Phasen für (d) bzw. (e).



**Abb. 11:** Beugungskontrast-Analyse der Versetzungen an der Grenzfläche der kubischen  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Phase zum YSZ(001)-Substrat, nach Kondensation eines  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Dampfes bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Zu sehen ist immer die gleiche Objektstelle; die Sterne markieren jeweils die gleichen beiden Probenstellen. (a) Hellfeld mit  $[001]$ -Einstrahlrichtung und (b)-(d) zugehörige Dunkelfelder in unterschiedlichen Reflexen. (e) Hellfeld mit  $[\bar{1}12]$ -Einstrahlrichtung und (b)-(d) zugehörige Dunkelfelder in unterschiedlichen Reflexen.

chlorphasen  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  und  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  wurden Verkipptungen beobachtet, die denen der  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Inseln entsprechen [2].

Da die kubischen  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ -Phasen Gitterparameter besitzen, die sehr nahe bei denen der Pyrochlorphasen liegen, haben sich an den Grenzflächen dieser Phasen zum YSZ ebenfalls Grenzflächenversetzungen ausgebildet, die mittels des TEM-Beugungskontrasts analysiert wurden (Abb. 11). Es wurden Burgersvektoren der Typen  $a/2[110]$  und  $a/2[\bar{1}10]$  detektiert, d.h. solche, die keine zur Grenzfläche senkrechte Komponente besitzen. Mithin sollten diese kubischen Phasen nicht verkippt sein, was in der Tat dem Ergebnis der Verkipptungsanalyse mit Hilfe der  $2\theta$ - $\omega$ -Maps entspricht.

Zusätzlich zu den Reaktionsversuchen mit Seltenerdoxid-Dämpfen wurden Versuche zur Reaktion fester  $\text{RE}_2\text{O}_3$ -Schichten mit YSZ-Substraten ausgeführt. Dabei wurde prinzipiell Übereinstimmung mit den Befunden der Dampf-Versuche festgestellt, die im einzelnen gefundenen Unterschiede konnten durch die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erklärt werden [2].

Unter Beachtung der Tatsache, dass – im Unterschied zu den früher untersuchten Spinellbildungsreaktionen, bei denen ausschließlich Kationendiffusion auf-

trat, während die Sauerstoffionen praktisch unbeweglich waren – bei der Pyrochlorbildung die Sauerstoffionen am schnellsten diffundieren dürften, konnte das Mitbewegen der Netzwerke der Grenzflächenversetzungen mit der voranschreitenden Reaktionsfront durch Gleit- bzw. Kletterprozesse erklärt werden [2].

## **Schlussbemerkung**

Dieses Projekt wurde über die gesamte Laufzeit des SFB, vom Juli 1996 bis Dezember 2008, gefördert. Im Laufe dieser 12 ½ Jahre wurden an unterschiedlichen Materialsystemen (vor allem Spinelle, Perowskite, Ilmenite und Pyrochlore) Mechanismen von Festkörperreaktionen und Strukturen von Reaktionsfronten untersucht. Es wurden eine Diplomarbeit (M. Zimnol), vier Dissertationen (H. Sieber, A. Graff, A. Lotnyk, M. A. Schubert), eine Habilitationsschrift (D. Hesse) und mehr als 30 begutachtete Publikationen in internationalen Zeitschriften angefertigt.

Das methodische Vorgehen war hauptsächlich durch Modellexperimente mit Einkristall-Reaktanden ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  [Rutil und Anatas],  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  [YSZ]) zur Untersuchung der Bildung ternärer Oxidphasen durch topotaktische Festkörperreaktionen an diesen Reaktanden gekennzeichnet. Es wurden die Strukturen von kohärenten, semikohärenten und inkohärenten Reaktionsfronten untersucht und die dort ablaufenden Reaktionsschritte analysiert, darunter in einem Falle auch die unter dem Einfluss eines elektrischen Gleichfeldes ablaufenden Vorgänge. Als Analysemethoden wurden hauptsächlich die (hochauflösende) Transmissionselektronenmikroskopie, die Röntgenbeugung und die Rasterkraftmikroskopie angewendet.

Die Untersuchungen haben die Komplexität der Phasenbildung ternärer Oxide erhellt und vor allem gezeigt, dass in vielen Fällen die an den Reaktionsfronten ablaufenden Mechanismen durch die atomare Struktur der Reaktionsfronten mitbestimmt werden. Insbesondere konnte im Falle der Spinell- und der Pyrochlorbildung die Rolle der sich mit der fortschreitenden Reaktionsfront mitbewegenden Netzwerke von Grenzflächenversetzungen für die Festkörperreaktion beschrieben werden. Es konnte z.B. gezeigt werden, dass die Reaktionsrate der Festkörperreaktion von der Bewegungsgeschwindigkeit der Grenzflächenversetzungen bestimmt werden kann, die wiederum von der Art der Versetzungsbeziehung (Gleiten, Klettern) abhängt. Im Falle der Festkörperreaktionen in Elektrokeramiken wurden anwendungsnahe Systeme untersucht. Die in der gesamten Laufzeit erhaltenen Ergebnisse tragen zu einem besseren Verständnis der atomaren Vorgänge bei, die bei Festkörperreaktionen, insbesondere an Reaktionsfronten, ablaufen.

## 5.2.2. Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen

### 1. Dissertationen

[1] A. Lotnyk, „Solid state reactions in electroceramic systems“, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (April 2007).

[2] M.A. Schubert, „Reaktionsmechanismen bei der Bildung von Seltenerdzirkonaten mit Pyrochlorstruktur“. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Januar 2009).

### 2. Begutachtete Veröffentlichungen

[3] A. Lotnyk, S. Senz, and D. Hesse, „Formation of BaTiO<sub>3</sub> thin films from BaCO<sub>3</sub> and (110) TiO<sub>2</sub> rutile single crystals by solid state reactions“. *Solid State Ionics* **177** (2006) 429.

[4] A. Lotnyk, S. Senz, and D. Hesse, „Growth and characterization of (012)- and (001)-oriented epitaxial anatase thin films“. *Adv. Sci. Technol.* **46** (2006) 146.

[5] A. Lotnyk, S. Senz, and D. Hesse, „Epitaxial growth of TiO<sub>2</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> and yttria-stabilized zirconia substrates by electron beam evaporation“. *Thin Solid Films* **515** (2007) 3439.

[6] A. Lotnyk, S. Senz, and D. Hesse, „Thin-film solid state reactions of solid BaCO<sub>3</sub> and BaO vapor with (100) rutile substrates“. *Acta Materialia* **55** (2007) 2671.

[7] A. Lotnyk, S. Senz, and D. Hesse, „Orientation relationships of SrTiO<sub>3</sub> and MgTiO<sub>3</sub> thin films grown by vapor-solid reactions on (100) and (110) TiO<sub>2</sub> (rutile) single crystals“. *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 6372.

[8] A. Lotnyk, A. Graff, S. Senz, N.D. Zakharov, and D. Hesse, „Topotaxial formation of titanium-rich barium titanates during solid state reactions on (110) TiO<sub>2</sub> (rutile) and (001) BaTiO<sub>3</sub> single crystals“. *Solid State Sciences* **10** (2008) 702.

[9] M.A. Schubert, S. Senz, and D. Hesse, „Formation of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  on yttria-stabilized  $\text{ZrO}_2(110)$  single crystals during vapour-solid reaction“. *Solid State Ionics* **179** (2008) 453.

[10] M.A. Schubert, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, and U. Gösele, „Finite element method calculations of ZnO nanowires for nanogenerators“. *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 122904.

[11] H.J. Fan, A. Lotnyk, R. Scholz, Y. Yang, D.S. Kim, E. Pippel, S. Senz, D. Hesse, and M. Zacharias, “Surface reaction of ZnO nanowires with electron-beam generated alumina vapor”. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 6770.

[12] M. Alexe, S. Senz, M.A. Schubert, D. Hesse, and U. Gösele, „Energy harvesting using nanowires?“. *Advanced Materials* **20** (2008) 4021.

### 3. Eingereichte Veröffentlichungen

[13] M.A. Schubert, S. Senz, and D. Hesse, „Structure of epitaxial Mn-stabilized  $\text{ZrO}_2$  layers on yttria-stabilized zirconia single crystals prepared by sputtering“. *Thin Solid Films*, eingereicht am 21.7.2008, in revidierter Form am 5.11.2008.

### 4. Nicht begutachtete Veröffentlichungen

[14] A. Lotnyk, S. Senz, and D. Hesse, „ $\text{BaTiO}_3$  formation by solid-state reactions on rutile single crystals“. *Diffusion Fundamentals* **2** (2005) 51.1-51.2.

[15] A. Lotnyk, S. Senz, and D. Hesse, „Kirkendall-like voids produced by surface diffusion“. *Microscopy and Microanalysis* **13**, Suppl. 3 (2007) 380.

[16] M.A. Schubert, S. Senz, and D. Hesse, “Formation of rare-earth zirconia pyrochlores on yttria-stabilized  $\text{ZrO}_2$  single crystals by solid state reactions”. *Microscopy and Microanalysis* **13**, Suppl. 3 (2007) 420.

5. Weitere begutachtete Veröffentlichungen (Mitautorschaft) der im Projekt angestellten Doktoranden A. Lotnyk und M.A. Schubert

[17] I. Vrejoiu, Y.L. Zhu, G. Le Rhun, *M.A. Schubert*, D. Hesse, and M. Alexe, „Structure and properties of epitaxial ferroelectric  $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  superlattices grown on  $\text{SrTiO}_3(001)$  by pulsed laser deposition“. *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 072909.

[18] K. Boldyreva, L. Pintilie, *A. Lotnyk*, I.B. Misirlioglu, M. Alexe, and D. Hesse, “Thickness-driven antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition of thin  $\text{PbZrO}_3$  layers in epitaxial  $\text{PbZrO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  multilayers”. *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 122915/1-3 und Erratum: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 209901.

[19] I. Vrejoiu, M. Ziese, A. Setzer, P.D. Esquinazi, B.I. Birajdar, *A. Lotnyk*, M. Alexe, and D. Hesse, „Interfacial strain effects in epitaxial multiferroic heterostructures of  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 / \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  grown by pulsed-laser deposition”. *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 152506.

[20] M. Ziese, I. Vrejoiu, A. Setzer, *A. Lotnyk*, and D. Hesse, „Coupled magnetic and structural transitions in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films on  $\text{SrTiO}_3$ ”. *New J. Physics* **10** (2008) 063024.

[21] W. Lee, H. Han, *A. Lotnyk*, *M.A. Schubert*, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, S. Baik, and U. Gösele, “Individually addressable epitaxial ferroelectric nanocapacitor arrays with near  $\text{Tb in}^{-2}$  density”. *Nature Nanotechnology* **3** (2008) 402.

### 5.3. Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/1996 -12/ 2008 gefördert.

Haushalts-jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2006	41.400 €	11.000 €	-	52.400 €
2007	41.400 €	9.000 €	-	50.400 €
2008	41.400 €	6.000 €	-	47.400 €
Summe	<b>124.200 €</b>	<b>26.000 €</b>	-	<b>150.200 €</b>

### 5.1.1. Personal im Teilprojekt

	Name, akad. Grad, Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außer-univ. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat/ Jahr) bis (Monat/ Jahr)	Entgelt gruppe
<b>Grundausstattung</b>					
wissenschaftl. Mitarbeiter (einschl. Hilfskräfte)	Hesse, Prof. Dr., Arbeitsgruppenleiter  Senz, Dr. Wiss. Mitarbeiter	Exp. Physik  Exp. Physik	MPI Halle  MPI Halle	7/1996 bis 12/2008  7/1999 bis 12/2008	
nichtwissenschaftl. Mitarbeiter	Swatek, Laborantin Stephan, Laborant		MPI Halle MPI Halle	3/2001 bis 12/2008 7/1996 bis 12/2008	
<b>Ergänzungsausstattung</b>					
wissenschaftl. Mitarbeiter (einschl. Hilfskräfte)	Lotnyk, Dipl.-Phys. Doktorand Schubert, Dipl.-Phys. Doktorand Geske (Feigl), Dipl.- Phys. Doktorand Scholz, Dr. Wiss. Mitarb.	Exp. Physik  Exp. Physik  Exp. Physik  Exp. Physik	MPI Halle  MPI Halle  MPI Halle  MPI Halle	4/2004 bis 4/2007  2/2006 bis 12/2008  7/2008 bis 12/2008  6/2007 bis 11/2007	½ BAT- O IIa ½ EG 13  ½ EG 13  30,77% EG 14
nichtwissenschaftl. Mitarbeiter					