Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

DIPLOMARBEIT

Die Untersuchung von spannungsinduzierter Elektronenleitfähigkeit in Yttrium stabilisiertem Zirconiumdioxid

Ausgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik, Fachbereich Elektrochemie
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von Univ.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Jürgen Fleig

durch

David Glück
Zeinlhofergasse 9/6
1050 Wien

26. 4. 2008 Unterschrift

Bei meinen Eltern möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mich immer unterstützt haben und stets Geduld bewiesen haben. Megszült a baba! Bei meinem Betreuer Jürgen Fleig bedanke ich mich für die hervorragende Betreuung während der Diplomarbeit. Erst jetzt habe ich gelernt, wie kreativ das wissenschaftliche Arbeiten sein kann. Meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe danke ich für die gute Atmosphäre, die wir immer hatten, auch wenn es nicht um Wissenschaft ging. Besonders möchte ich dem Alex danken. Es gab kaum eine Situation, in der er keine Zeit für mich hatte. Danke für die Hotzen-Plots. Dem David, danken ich, für die Rechtschreibkorrekturen. Ohne Simon und Martin wäre die Arbeit graphisch weit weniger anspruchsvoll. Zu besonderem Dank bin ich meiner Freundin Judith verpflichtet. Sie hat mich immer bestärkt, wenn ich an mir zweifelte.
Ihr widme ich die Arbeit. Danke.

1 Kurzfassung

Die lokale Leitfähigkeit von einkristallinem Yttrium stabilisiertem Zirconiumdioxid (YSZ) wurde nach spannungsinduzierter Reduktion impedanzspektroskopisch untersucht. Durch das Anlegen einer Spannung von 110V zwischen einer Platin-Mikroelektrode (80μm Durchmesser) und einer verhältnismäßig großen Platin-Gegenelektrode breitete sich eine schwarzgefärbte Reduktionsfront kreisförmig ausgehend von der Mikroelektrode aus. Impedanzmessungen nach dem Abschalten der Gleichspannung zeigen einen erhöhten Wert der lokalen Leitfähigkeit, der eine stark erhöhte Elektronenleitfähigkeit in YSZ widerspiegelt. Anschließend wurde eine charakteristische Relaxation der Leitfähigkeit beobachtet, die von einem Verblassen der Färbung begleitet wurde. Die Inhomogenität des Leitfähigkeitsprofils innerhalb der reduzierten Zone wurde über die Messung der dem Färbezentrum benachbarten Mikroelektroden bestimmt. Aus temperaturabhängigen Messungen der elektronischen Leitfähigkeit konnte die elektronische Aktivierungsenergie von 0,85eV und damit die Lage der entsprechenden Energieniveaus in der Bandlücke bestimmt werden.

Inhaltsverzeichnis

1 Kurzfassung **II**

2 Einleitung **1**

3 Theoretische Grundlagen **4**
3.1 Defekte und Ladungsträger in Festelektrolyten 4
3.1.1 Defekte in ionischen Kristallstrukturen und deren Notation 4
3.1.2 Ladungsträgerdichte im Festelektrolyt 6
3.1.3 Graphische Repräsentation, Brouwerdiagramme 8
3.1.4 Masse- und Ladungstransport in Festelektrolyten 11
3.1.5 Wagner-Hebb Polarisationszelle 13
3.1.6 Eigenschaften der gefärbten Zone 15
3.2 Verwendung von Mikroelektroden in der Festkörperchemie 18
3.3 Impedanzspektroskopie in der Festkörperchemie 19
3.4 Eigenschaften des YSZ 22

4 Versuchsdurchführung **23**
4.1 Einführung 23
4.2 Herstellung der Mikroelektroden 23
4.2.1 Verwendete Geräte 23
4.2.2 Mikrostrukturierung durch Optische Lithografie 23
4.2.3 Ätzen 25
4.2.4 Lift-Off 26
4.2.5 Herstellung der Gegenelektrode 27
4.3 Versuchsaufbau der Impedanzmessung 27
4.4 Impedanzmessung 28
4.4.1 Bezeichnung der Impedanzspektren 28
4.4.2 Ungefärbte Proben 29
4.4.3 Gefärbte Proben 30

5 Resultate **34**
5.1 Charakterisierung der Mikroelektroden 34
5.2 Auswertung der Spektren 35
5.3 Impedanz der ungefärbten Probe 37
5.3.1 Leitfähigkeit von YSZ bei 350°C 37
5.3.2 Leitfähigkeit von YSZ bei 200°C - 350°C 40
5.4 Morphologie des gefärbten Bereiches 41

5.5 Impedanz des Färbezentrums bei 350°C 42
5.5.1 Leitfähigkeit des Färbezentrums 47
5.5.2 Zeitliche Relaxation der Leitfähigkeit im Färbezentrum 47
5.5.3 Räumliche Verteilung der Leitfähigkeit 49
5.6 Impedanzwerte des Färbezentrums bei 200°C - 350°C 52
5.6.1 Impedanz des Färbezentrums bei 280°C 53

6 Diskussion und Interpretation 56
6.1 Elektronische und Ionische Aktivierungsenergien bei 200°C - 350°C . . . 56
6.2 Zusammenhang zwischen Färbung und Leitfähigkeit 61
6.3 Relaxation der Leitfähigkeit 62
6.4 Ausblick 65

7 Zusammenfassung 66

Literaturverzeichnis 68

Abbildungsverzeichnis 70

Tabellenverzeichnis 72

2 Einleitung

Erwähnt man heutzutage, dass man auf einem Forschungsgebiet tätig ist, welches grundlegend mit Brennstoffzellen zu tun hat, erregt man sehr oft Neugier und Erstaunen. Dies mag zum Teil daran liegen, dass dieser Forschungszweig in der Medienberichterstattung fast durchgehend mit Schlagwörtern wie z.B.: „alternative Energieerzeugung“ bezeichnet und in Folge dessen in der Bevölkerung damit assoziert wird. Das Wort „ alternativ “ lässt, im Hinblick auf die schwindenden Rohstoffe und steigenden Preise auf dem Erdölsektor, die Hoffnung wachsen, dass es „doch noch “ Möglichkeiten gibt, die es auszuschöpfen gilt, um Energieknappheit zu verhindern.
„Alternativ“ zu der gängigen Stromgewinnung ist bei der Verwendung von Brennstoffzellen die Form der Energieumwandlung. Im Unterschied zu konventioneller Stromerzeugung mittels Reaktor, Turbine und Generator wird chemische Energie direkt in elektrische Energie umgesetzt. Verluste aufgrund von Zwischenschritten (chemische Energie → thermische Energie → mechanische Energie → elektrische Energie) werden somit verhindert. Dadurch lassen Brennstoffzellen einen viel höheren Wirkungsgrad zu.
Realisiert wird diese elektrochemische Energieumwandlung bereits seit Jahrzehnten in Batterien und neuerdings vor allem in Lithium-Ionen-Akkus. Diese weisen unter den kommerziell erhältlichen Akkus die höchste Energiedichte auf. Die Frage „Warum Brennstoffzellen?“ lässt sich also nicht vermeiden, vor allem im Hinblick auf die massiven Ausgaben und Unterstützungen, die dieses Arbeitsgebiet innerhalb der Chemie, aber auch von Firmen jährlich erhält. Im Vergleich zu Batterien ist bei Brennstoffzellen ein kontinuierlicher Betrieb möglich und vorgesehen. Selbst wenn die festen Reaktanden, wie sie in gewöhnlichen Batterien vorzufinden sind, in Akkus nicht so schnell verbraucht werden, müssen diese dennoch regelmässig elektrisch aufgeladen werden. Das Aufladen fällt bei den Brennstoffzellen zwar nicht weg, wird jedoch durch ein kontinuierliches Auffüllen mit gasförmigen Edukten ersetzt.

Diese können z. B. Sauerstoff (auf der Kathodenseite) und Wasserstoff (auf der Anodenseite) sein. Der Energiegewinnung liegt dann folgende Gleichung zugrunde:

$$H_2 + 1/2O_2 \Rightarrow H_2O \tag{2.1}$$

Die erzeugte Spannung beträgt je nach Temperatur $1,0 - 1,2$V. Realisieren kann man diese Reaktion zum Beispiel mit einem Sauerstoffionenleiter. Stromfluss durch Ionenleitung wird bei Li-Ionen-Akkus ebenfalls ausgenutzt. Dort sind es die Li^+-Ionen, die für den Ladungstransport verantwortlich sind. Stromfluss aufgrund von Sauerstoffionenleitung ist hingegen das grundlegende Prinzip von Festoxid-Brennstoffzellen. Abgesehen vom Ladungstransport ist es mit Ionenleitern möglich, Gas- und Ionenkonzentrationen sehr genau zu messen, weshalb sie ideale Elemente für chemische Sensoren darstellen. In diesen Anwendungen wird eine Spannungsdifferenz aufgrund von Sauerstoffpartialdruckunterschieden in der umgebenden Gasatmosphäre gemessen ($U \propto \log \rho(O_2)$). Einer der meistgekauften Sensoren der Welt ist die λ-Sonde, die dazu dient, den Partialdruck des Sauerstoffs im Autoabgas zu messen. In einer abgewandelten Form wird das Prinzip auch bei Alkoholsensoren verwendet. Als ionenleitendes Material wird oft YSZ (Yttrium stabilisiertes Zirconiumdioxid) verwendet. Die Dotierung mit Yttrium dient der Stabilisierung der Hochtemperatur-Modifikation des ZrO_2 bei Raumtemperatur. Zusätzlich zu der Stabilisierung werden durch das Yttrium auch Sauerstoff-Leerstellen im Kristallgitter geschaffen, die für die Ionenleitung die Voraussetzung darstellen. Die Elektronenleitung steht hierbei völlig im Hintergrund, da sie um Größenordnungen kleiner als die Ionenleitung ist. Dies ändert sich im gesamten normal zugänglichen Sauerstoffpartialdruckbereich nicht. Bei Sensoren ist dies Voraussetzung, da sonst die Proportionalität zwischen gemessener Spannung und Logarithmus des anliegenden Sauerstoffpartialdrucks nicht gegeben ist. Legt man an den Ionenleiter jedoch eine Spannung deutlich über 1 V an, so kann man künstlich Sauerstoffpartialdrücke erreichen, die um viele Größenordnungen unterhalb von 10^{-20} bar liegen und eine Änderung des Leitfähigkeitsregimes erzwingen. Beobachtungen [1], [2], [3] zeigen, dass der Ionenleiter dabei oft eine Schwarzfärbung erfährt, die mit einer erhöhten Elektronenleitfähigkeit einhergeht. Über die möglichen Ursachen dieser erhöhten Elektronenleitfähigkeit ist bereits viel diskutiert worden [4]. Man nimmt an, dass durch eine kathodische Spannung ($\rightarrow$ Färbung) Elektronen in bereits vorhandene Energiezustände in der Bandlücke (Traps) injiziert werden und von dort durch thermische Aktivierung ins Leitungsband gelangen können.
In der vorliegenden Arbeit wird durch Anlegen einer Gleichspannung von 110 Volt an YSZ die Schwarzfärbung erzwungen. Diese gilt es mittels impedanzspektroskopischen

Methoden zu charakterisieren. Aus der Literatur [13],[4] geht hervor, dass die Färbung eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit bedingt. Inwieweit sie dabei die Gesamtleitfähigkeit dominiert, war noch unklar. Dies soll in einem Vergleich mit der ionischen Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich von 200°C - 350°C geklärt werden. Sowohl bei der Färbung, als auch bei den anschließenden Messungen, werden einerseits eine großflächige Platinelektrode (Anode), andererseits Mikroelektroden (Kathode) kontaktiert, die mittels optischer Lithografie erzeugt werden. Bisherige Beobachtungen [2], [3] gingen von einer homogenen Änderung der Leitfähigkeit durch die Färbung aus. Mittels der Verwendung von Mikroelektroden wird die Schwarzfärbung durch eine ortsaufgelöste impedanzspektroskopische Abtastung auf diese Annahme hin überprüft. Darüber hinaus wird das optische und elektrische Verhalten dieser Färbung bei Temperaturen von 200°C - 350°C untersucht und die zeitliche Relaxation der Leitfähigkeit als eine Folge der chemischen Diffusion diskutiert. Die gefärbten Proben werden zusätzlich mittels Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie charakterisiert.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Defekte und Ladungsträger in Festelektrolyten

3.1.1 Defekte in ionischen Kristallstrukturen und deren Notation

Die Ionenleitung in Festelektrolyten verläuft über Defekte in der Kristallstruktur. Die zwei am häufigsten vorkommenden Defekte sind einerseits unbesetzte Gitterplätze und andererseits besetzte Zwischengitterplätze. Um diesen Sachverhalt übersichtlich zu gestalten, wurde eine Standardnotation eingeführt, die so genannte **Kröger-Vink-Notation**.

Großbuchstaben geben an, ob der Defekt ein Ion (wie z.B. das Silber-Ion „Ag“) oder eine Leerstelle (engl.: vacancy) „V“ ist. Der Subskript gibt an, ob der Defekt den Gitterplatz eines bestimmten Iones oder einen Zwischengitterplatz „i“ einnimmt. Zusätzlich wird mit einem Superskript die relative Ladung angegeben, die der Defekt im Vergleich zur perfekten Kristallstruktur besitzt. Striche zeigen negative Ladungen an, Punkte positive. Das Kreuz hingegen steht für Elektroneutralität bezüglich der perfekten Kristallstruktur.

Eine Sauerstoff-Leerstelle wird somit als $V_O^{\bullet\bullet}$ notiert, ein regulär besetzter Sauerstoff-Gitterplatz mit $O_O^{\times}$ und ein Silber-Ion am Zwischengitterplatz $Ag_i^{\bullet}$.

Prinzipiell können zwei Varianten von Defektkombinationen beobachtet werden: **Frenkel-Fehlordnung** und **Schottky-Fehlordnung**. Bei der Frenkel-Fehlordnung treten Ionen einer bestimmten Sorte an Zwischengitterplätzen auf, gleichzeitig findet man an regulären Gitterplätzen derselben Sorte Leerstellen, siehe Abbildung 3.1. Bekanntermaßen tritt dies z.B. in AgCl auf und wird in der Kröger-Vink Notation folgendermaßen dargestellt:

$$Ag_{Ag}^{\times} + V_i^{\times} \rightleftharpoons Ag_i^{\bullet} + V_{Ag}^{|} \tag{3.1}$$

Da sich für die Cl-Ionen nichts ändert, werden sie in der Gleichung nicht berücksichtigt. Gleichung (3.1) repräsentiert die Erzeugung und Vernichtung von Ionen und Leerstellen. Die Vernichtung von einem sogenannten Frenkel-Paar (linke Seite der Gleichung (3.1))

erzeugt einen regulär besetzten Gitterplatz und einen leeren Zwischengitterplatz, was einem geordneten Kristall entspricht.

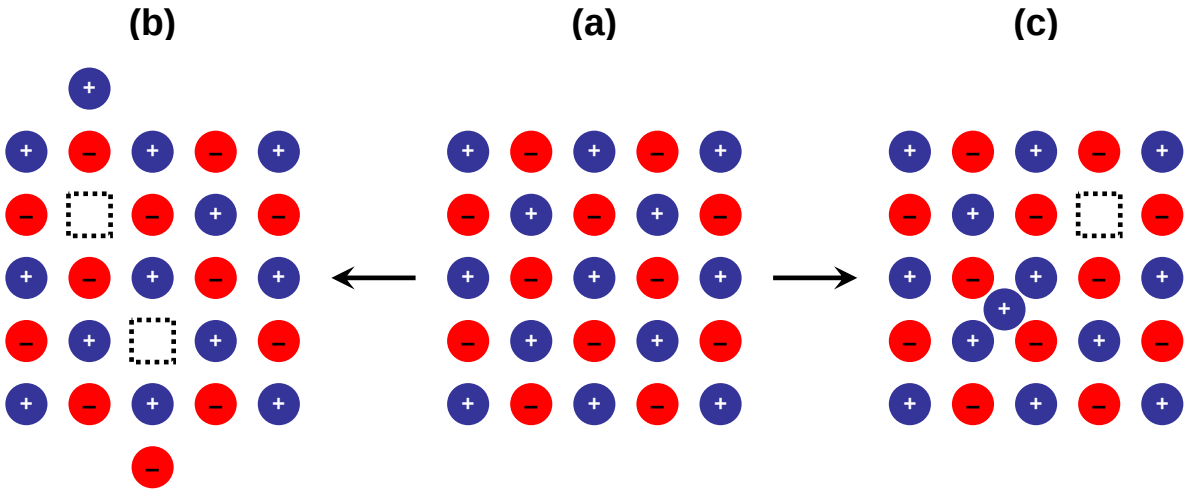


Abbildung 3.1: (a) Ideale ionische Kristallstruktur, (b) Schottky-Fehlordnung, (c) Frenkel-Fehlordnung

Sowohl die Frenkel- als auch die Schottky-Fehlordnung unterliegen der Ladungsneutralität und dominieren vor allem in Materialien, die eine intrinsische Leitfähigkeit aufweisen. Diese intrinsischen Punkt-Defekte werden in einem Festelektrolyt thermisch aktiviert. Während dieser Aktivierung eines intrinsischen Defektes ist die Amplitude der Gitterschwingungen erhöht, die Wahrscheinlichkeit, dass die Atome ihre regulären Gitterplätze verlassen, steigt dadurch an. Die Konzentration der Defekte n bei einer bestimmten Temperatur T und einer Gesamtkonzentration von Ionen-Paaren N ist gegeben durch [5]:

$$\frac{n}{N} = \exp(\frac{-\Delta g}{2kT}) = \exp(\frac{\Delta s}{2k})\exp(\frac{-\Delta h}{2kT}) \tag{3.2}$$

Die wichtigste Schlussfolgerung in Gleichung (3.2) ist, dass die Defektkonzentration stark von der Temperatur T und der Bildungsenthalpie Δh abhängt. Diese ergibt sich mit der Bildung eines Defektpaares.
Bei der Schottky-Fehlordnung sind die vorherrschenden Defekte Leerstellen an regulären Gitterplätzen. Die von dort verdrängten Ionen treten im Gegensatz zum Frenkel-Defekt nicht an Zwischengitterplätzen auf, sondern werden an die Oberfläche gedrängt [5]. Als bekanntes Beispiel dient hier MgO:

$$\mathrm{Mg}^{\times}_{\mathrm{Mg}} + \mathrm{O}^{\times}_{\mathrm{O}} \rightleftharpoons \mathrm{V}^{||}_{\mathrm{Mg}} + \mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}} \tag{3.3}$$

Abgesehen von den Sauerstoff-Leerstellen, die durch die intrinsische Frenkel- und Schottky-Fehlordnung erzeugt werden, entstehen sie vor allem beim Dotieren. Im YSZ wird die Dotierung mit Yttrium vorgenommen, wobei dies zusätzlich zu einer Stabilisation der Kristallstruktur führt. Dabei nehmen dreiwertige Yttrium-Atome die Gitterplätze von vierwertigen Zirkonium-Atomen ein. Um eine elektrostatische Aufladung des Materials zu verhindern, werden Sauerstoffionen aus dem Material gedrängt, wobei Sauerstoff-Leerstellen hinterlassen werden, siehe Gleichung (3.4). Der Anionenstrom (Sauerstoff-Ionen) in YSZ verläuft zur Gänze über Sauerstoff-Leerstellen.

$$\mathrm{Y_2O_3} \rightleftharpoons 2\mathrm{Y}^{|}_{\mathrm{Zr}} + 3\mathrm{O}^{\times}_{\mathrm{O}} + \mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}} \tag{3.4}$$

3.1.2 Ladungsträgerdichte im Festelektrolyt

Die Leitfähigkeit σ des Ionenleiters hängt allgemein von der Ladung $z \cdot e$ und der Beweglichkeit u der Ladungsträger wie auch von deren Dichte ab [6]:

$$\sigma = n \cdot u \cdot z \cdot e \tag{3.5}$$

Sind mehrere Teilchensorten k für die Leitfähigkeit verantwortlich, muss Gleichung (3.5) als Summe angeschrieben werden:

$$\sigma = \sum_k n_k \cdot u_k \cdot z_k \cdot e \tag{3.6}$$

Die Dichte (bzw. die Konzentration n) der Ladungsträger wird ihrerseits durch äußere Bedingungen wie Temperatur und Partialdruck beeinflusst, wie im folgenden noch gezeigt wird. In einem Festkörper, der Schottky-Paare als Defekte ausbildet, können folgende drei unabhängige Gleichgewichtsreaktionen stattfinden [7]:

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{h}^+ \rightleftharpoons 0 \tag{3.7}$$

$$\mathrm{O}^{\times}_{\mathrm{O}} \rightleftharpoons 1/2\mathrm{O_2} + 2\mathrm{e}^- + \mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}} \tag{3.8}$$

$$\mathrm{M}^{\times}_{\mathrm{M}} + \mathrm{O}^{\times}_{\mathrm{O}} \rightleftharpoons \mathrm{V}^{||}_{\mathrm{M}} + \mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}} \tag{3.9}$$

Gleichung (3.7) bezieht sich auf das elektronische Gleichgewicht, wie es zwischen Valenz- und Leitungsband in einem Halbleiter vorkommt.

Gleichung (3.8) zeigt, wie sich Sauerstoff-Ionen aus regulären Gitterplätzen mit dem den Kristall umgebenden Sauerstoff austauschen können. Dabei entstehen Leerstellen, oder sie werden wieder besetzt.
Die dritte Gleichgewichtsreaktion ist die bereits angeführte Gleichung (3.3). Um die Betrachtungen so einfach wie möglich zu halten, wurde zur Veranschaulichung eine binäre Zusammensetzung MO [1] mit einer Schottky-Fehlordnung angeführt. M und O sind bivalent, wodurch die Punkt-Defekte zweifach geladen sind. Die anhand eines Metalloxids MO erhaltenen Ergebnisse lassen sich auf das Verhalten und die Abhängigkeiten der Leitfähigkeit von YSZ übertragen. Unter der Voraussetzung, dass die Konzentration der Defekte niedrig genug ist, können die Gleichungen (3.1), (3.7) und (3.8) durch ihre äquivalenten Massenwirkungsgleichungen ausgedrückt werden:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] \cdot [V_{Mg}^{||}] = K_S \tag{3.10}$$

$$[e^-] \cdot [h^+] = K_i \tag{3.11}$$

$$[e^-]^2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot \sqrt{pO_2} = K_R \tag{3.12}$$

Der Sauerstoff-Partialdruck p_{O_2} wird als einzig unabhängige Variable in diesen Gleichungen betrachtet. Eine vierte Gleichung folgt aus der Bedingung der Ladungserhaltung.

$$[e^-] + 2[V_{Mg}^{||}] = [h^+] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \tag{3.13}$$

Der Faktor 2 vor dem Schottky-Defektpaar in Gleichung (3.13) berücksichtigt, dass pro resultierende Leerstelle $V_O^{\bullet\bullet}$ die doppelte Menge an Elektronen $2e^-$ entsteht, siehe Gleichung (3.8). Das obige Gleichungssystem von insgesamt 4 Gleichungen (3.10) - (3.13) wird in der Brouwer-Annäherung folgendermaßen vereinfacht: In der Praxis dominiert jeweils nur ein Ausdruck rechts/links des Gleichheitszeichens in der Elektroneutralitätsbedingung (Gl. 3.13). Die Konsequenz daraus sind 4 verschiedene Leitfähigkeits-Regime, siehe Tabelle 3.2. Es sind jedoch nicht alle zur Beschreibung der Ionenleitfähigkeit von Bedeutung.
Der klassische Fall eines intrinsischen Halbleiters (Gleichung 3.14) wird nicht weiter betrachtet, er weist keine Ionenleitung auf und ist hier nicht von Interesse. Die anderen drei Regime (Gl. (3.15) - (3.17)) sind in der Praxis möglich [7], wobei die zwei Leitfähig-

[1] Die Abkürzung MO steht für ein beliebiges Metalloxid

Tabelle 3.1: Leitfähigkeits-Regime

Vereinfachte Neutralitätsbedingung	**Defekt-Typ**	**Leitfähigkeits-Typ**
$[e^-] = [h^+]$ (3.14)	Intrinsisch, elektronisch	Intrinsischer Halbleiter
$[e^-] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ (3.15)	n-Typ gemischt ionisch-elektronisch	Typ n-Halbleiter
$[V_M^{\|\|}] = [V_O^{\bullet\bullet}]$ (3.16)	Intrinsisch ionisch	Ionenleiter
$2[V_M^{\|\|}] = [h^+]$ (3.17)	p-Typ gemischt ionisch-elektronisch	Typ p-Halbleiter

keitsregime n-Typ- und p-Typ-Halbleiter die hochmobilen Ladungsträger e^- und h^+ als dominierende Ladungsträger aufweisen, was jedoch in einem Festelektrolyt unter **Standardbedingungen** nicht der Fall ist. Das Gleichungssystem und seine Lösung mittels Brouwer-Annäherung (Gleichung (3.10 - 3.17) gilt für reine, undotierte Festelektrolyten. In der Praxis bedeutet dies zunächst, dass die Konstante $\sqrt{K_S}$, die bestimmt, welchen Wert die Konzentration der Leerstellen maximal annehmen kann, größer sein muss als die Konzentration der Dotierung oder Verunreinigung [7].

3.1.3 Graphische Repräsentation, Brouwerdiagramme

Einsetzen der Gleichungen (3.10)-(3.12) in die vereinfachten Neutralitätsbedingungen (3.15) - (3.17) führt zu Lösungen, die aus Tabelle 3.2 zu entnehmen sind. Auf welche Weise die einzelnen Ladungsträger- und Defektkonzentrationen vom Partialdruck p_{O_2} abhängen, wird in Tabelle 3.3 angeführt.
In Tabelle 3.2 ist erkennbar, wie die Elektronendichte $[e^-] = 2K_R^{\frac{1}{3}}(p_{O_2})^{-\frac{1}{6}}$ mit zunehmendem Partialdruck geringer wird bis der Punkt erreicht ist, an dem die Elektroneutralitätsbedingung ($[e^-] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$) nicht mehr erfüllt ist.

Tabelle 3.2: Lösung der vereinfachten Neutralitätsbedingung (Brouwer-Annäherung)

Dichte	n-Typ-Halbleiter ($[e^-] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$)	Ionenleiter ($[V_M^{\|\|}] = [V_O^{\bullet\bullet}]$)	p-Typ-Halbleiter ($2[V_M^{\|\|}] = [h^+]$)
Elektronen $[e^-]$	$2K_R^{\frac{1}{3}}(p_{O_2})^{-\frac{1}{6}}$	$(\frac{K_R^2}{K_S})^{\frac{1}{4}}(p_{O_2})^{-\frac{1}{4}}$	$(\frac{K_i K_R}{2K_S})^{\frac{1}{3}}(p_{O_2})^{-\frac{1}{6}}$
Löcher $[h^+]$	$(\frac{K_i}{2K_R^{\frac{1}{3}}})(p_{O_2})^{\frac{1}{6}}$	$(\frac{K_i^4 K_S}{K_R^2})^{\frac{1}{4}}(p_{O_2})^{\frac{1}{4}}$	$(\frac{2K_S K_i^2}{K_R})^{\frac{1}{3}}(p_{O_2})^{\frac{1}{6}}$
Sauerstoff-Leerstellen $[V_O^{\bullet\bullet}]$	$K_R^{\frac{1}{3}}(p_{O_2})^{-\frac{1}{6}}$	$\sqrt{K_S}$	$(\frac{4K_S^2 K_R}{K_i^2})^{\frac{1}{3}}(p_{O_2})^{-\frac{1}{6}}$
Magnesium-Leerstellen $[V_M^{\|\|}]$	$\frac{K_S}{K_R^{\frac{1}{3}}}(p_{O_2})^{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{K_S}$	$(\frac{K_S K_i^2}{4K_R})^{\frac{1}{3}}(p_{O_2})^{\frac{1}{6}}$

Tabelle 3.3: Abhängigkeit der Ladungsträger- und Defektkonzentrationen vom Sauerstoff-Partialdruck p_{O_2}

	n-Typ Halbleiter	Ionenleiter	p-Typ Halbleiter
Partialdruck (p_{O_2})	niedrig	mittel	hoch
$\log[e^-]$	$\propto -\frac{1}{6} \cdot \log(p_{O_2})$	$\propto -\frac{1}{4} \cdot \log(p_{O_2})$	$\propto -\frac{1}{6} \cdot \log(p_{O_2})$
$\log[h^+]$	$\propto \frac{1}{6} \cdot \log(p_{O_2})$	$\propto \frac{1}{4} \cdot \log(p_{O_2})$	$\propto \frac{1}{6} \cdot \log(p_{O_2})$
$\log([V_O^{\bullet\bullet}])$	$\propto -\frac{1}{6} \cdot \log(p_{O_2})$	konstant	$\propto -\frac{1}{6} \cdot \log(p_{O_2})$
$\log([V_M^{\|\|}])$	$\propto \frac{1}{6} \cdot \log(p_{O_2})$	konstant	$\propto \frac{1}{6} \cdot \log(p_{O_2})$

Es erfolgt ein Wechsel zur Neutralitätsbedingung ($[V_M^{||}] = [V_O^{\bullet\bullet}]$) und damit ein Übergang des Leitfähigkeits-Types von n-Halbleiter auf Ionenleiter. Der Übergang erfolgt jedoch nicht sprunghaft, sondern wird gekennzeichnet durch dominierende elektronische Leitfähigkeit mit einer hohen Ionenleitfähigkeit, siehe Abbildung 3.4. Wird der Partialdruck weiterhin erhöht, folgt ein Übergang von Ionenleiter zu p-Halbleiter mit einem nochmaligen Übergangszustand. Diese Betrachtungen gelten analog für die Dichte der Sauerstoff- und der Metall-Leerstellen. Die Übergänge erfolgen mit zunehmenden Parialdruck p_{O_2} von links nach rechts in der jeweiligen Zeile der Tabelle 3.2 bzw. Tabelle 3.3.
Das Verhalten der Ladungsträger- und Defektkonzentrationen in Abhängigkeit von p_{O_2} wird im Brouwer-Diagramm der Abbildungen 3.2-3.4 dargestellt. Diese Übergänge sind in den Diagrammen durch Knicke dargestellt, welche aus der Brouwer-Annäherung (Gleichungen (3.15)-(3.17)) resultieren. Durch die Annäherung wird ein kontinuierlicher Übergang von einem Regime in das andere nicht berücksichtigt [7]. Die Steigungen der jeweili-

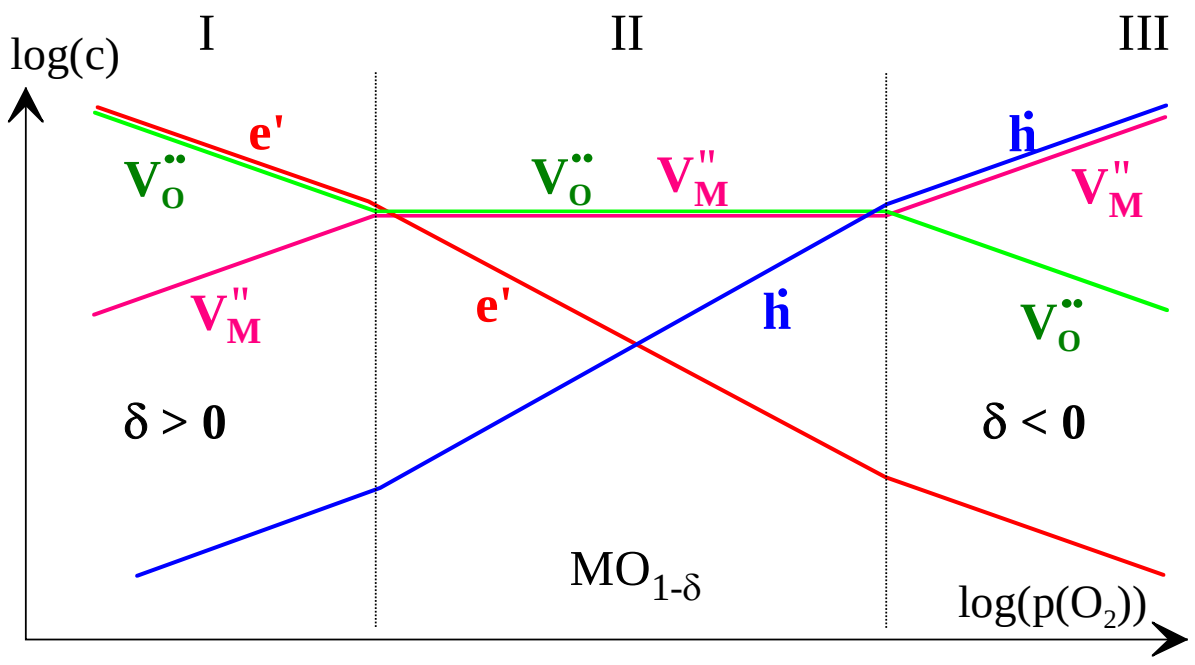


Abbildung 3.2: Skizze des Zusammenhanges zwischen Konzentration der Defekte bzw. Ladungsträger und Partialdruck anhand eines reinen Metalloxides $MO_{1-\delta}$ [8].

gen Geraden aus Abbildung 3.2 sind Tabelle 3.3 zu entnehmen. Die Gerade, die die Elektronendichte im Regime II repräsentiert, hat eine Steigung von $-\frac{1}{4}$. Eine Ausnahme im Brouwer-Diagramm bilden die Konzentrationen der Sauerstoff- und Metall-Leerstellen im Regime II. Sie sind vom Partialdruck p_{O_2} unabhängig. Die Vorfaktoren der Lösungen aus Tabelle 3.2 sind hier nicht angeführt worden, sie geben den Schnittpunkt der Geraden mit der *logc*-Achse an.

Bisher wurde auf Dotierungen nicht eingegangen. In welchem Ausmaß sie das Brouwer-Diagramm beeinflussen, wird in der Abbildung 3.3 verdeutlicht. Abbildung 3.4 veranschaulicht, wie sich die Einflüsse der einzelnen Ladungsträger und Defekte gewichten, wenn der Logarithmus der Leitfähigkeit statt der Dichte aufgetragen wird. Im Gegensatz zu Abbildung 3.2 wird hier das Regime II in drei Teile IIa, IIb und IIc gegliedert, da in IIa und IIc die elektronische Leitfähigkeit höher als die ionische ist. Dies ist eine Folge der hohen Mobilität der Elektronen und Löcher und geht aus Gleichung (3.5) hervor. Im Falle des hochdotierten ZrO_2 findet man experimentell nur das Regime II der Abbildung 3.3. Es ist jenes, in dem die Konzentration der Leerstellen konstant bleibt trotz einer Änderung des Partialdruckes p_{O_2}. Bei experimentell zugänglichen Sauerstoff-Partialdrücken ist nur das Regime IIb für ZrO_2 aus Abbildung 3.4 realisierbar. Durch

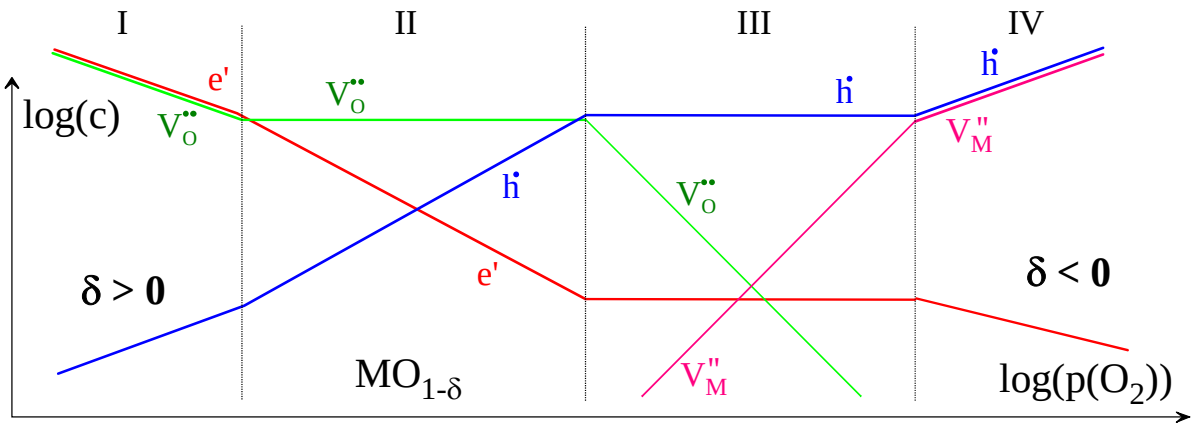


Abbildung 3.3: Brouwer-Diagramm eines akzeptor-dotierten Metalloxides $MO_{1-\delta}$ [8]

elektrische Spannungen kann lokal auch das Regime IIa erreicht werden, was noch in dieser Arbeit gezeigt wird.
Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträger- und Defektkonzentrationen wurde in diesen Brouwer-Diagramme nicht berücksichtigt, sie kann aber aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \tag{3.18}$$

ermittelt werden. Aus Gleichung (3.18) geht hervor, dass die Konzentrationen exponentiell von der Temperatur und der Aktivierungsenergie abhängen[5].

3.1.4 Masse- und Ladungstransport in Festelektrolyten

Sobald sich ein Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, ist das elektrochemische Potential $\tilde{\mu_k}$ einer bestimmten Teilchensorte k konstant. Unter der Voraussetzung, dass dieses Gleichgewicht nicht gestört wird, kann diese Teilchensorte k keine gerichteten Ströme ausüben. Jedwede Störung bedingt eine Änderung des elektrochemischen Potentials und führt damit zu einem Teilchenstrom J_k. Dieser bleibt solange aufrecht bis ein neuerlicher Ausgleich erreicht worden ist. Der Gradient des elektrochemischen Potentials ist die treibende Kraft für den Fluß von geladenen Teilchen [7]. Diese Beziehung wird in der fundamentalen Transportgleichung ausgedrückt [9], [8]:

$$\vec{J_k} = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 \cdot e^2} \cdot \vec{\nabla}\tilde{\mu_k} \tag{3.19}$$

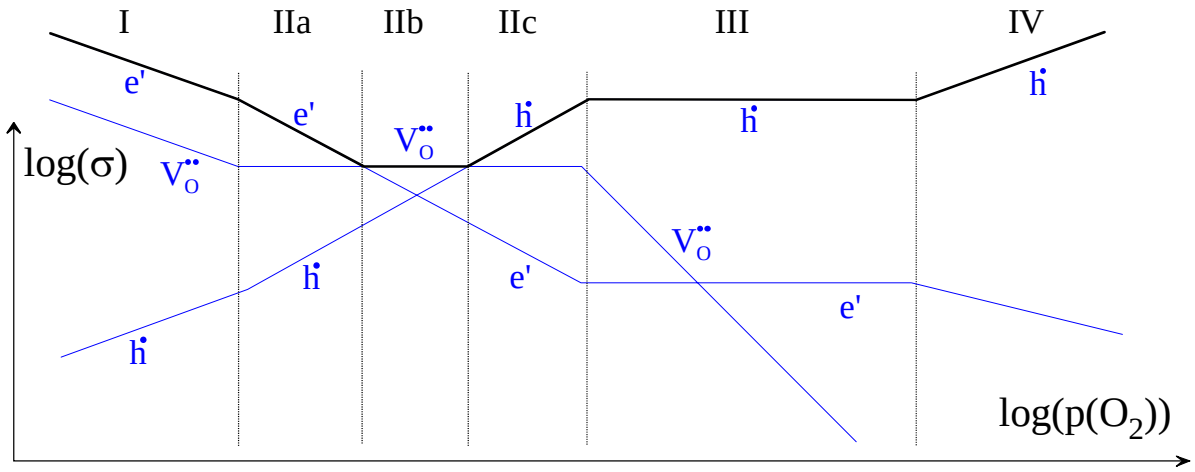


Abbildung 3.4: Skizze der spezifischen, partiellen Leitfähigkeiten und die resultierende Gesamtleitfähigkeit (durchgezogene Linie). Das Regime II, das sich durch Dominanz der Sauerstoff-Leerstellendichte (Vergleich mit Abbildung 3.3) auszeichnet, ist hier in drei Teile gegliedert, die sukzessive Elektronen-(IIa), Loch-(IIc) und Leerstellenleitfähigkeit (IIb) aufweisen [8].

Die Abhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit sind bereits mit Gleichung (3.5) näher beschrieben worden. Aus Gleichung (3.19) kann man im Grenzfall zwei weitere Relationen herleiten. Zu diesem Zweck ist es notwendig $\tilde{\mu_k}$ als Summe des elektrostatischen Potentials φ und des chemischen Potentials μ_k aufzuschreiben:

$$\tilde{\mu_k} = \mu_k + z_k \cdot e \cdot \varphi \tag{3.20}$$

Das chemische Potential lässt sich weiters aufteilen in die Aktivität a der Teilchen und das chemische Standardpotential μ_0:

$$\mu_k = \mu_0 + k \cdot T \cdot \ln a \tag{3.21}$$

Für verdünnte Lösungen ist es üblich statt der Aktivität a die Konzentration c zu verwenden [10]. Im ersten Grenzfall führt eine Änderung des elektrischen Feldes zu einem Ungleichgewicht. Unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung des Festkörper homogen ist, bleibt das chemische Potential konstant. Setzt man Gleichung (3.20) mit $\vec{\nabla}\tilde{\mu_k} = 0$ in Gleichung (3.19) ein und erweitert mit $e \cdot z$, so erhält man

$$e \cdot z \cdot \vec{J_k} = -\sigma_k \cdot \vec{\nabla}\varphi \tag{3.22}$$

Mit der Definition der elektrischen Stromdichte $\vec{j}_k = z \cdot e \cdot \vec{J}_k$ erhält man weiters das ohmsche Gesetz:

$$\vec{j}_k = -\sigma_k \cdot \vec{\nabla}\varphi \tag{3.23}$$

Im zweiten Grenzfall sorgt nur eine Änderung des chemischen Potentials μ_k für einen Teilchenstrom, das elektrostatische Potential bleibt konstant. Unter Berücksichtigung von $\vec{\nabla}\varphi = 0$ und Einsetzen von (3.21) in (3.20) kann man (3.19) anschreiben als

$$\vec{J}_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 \cdot e^2} \cdot k \cdot T \cdot \vec{\nabla}\ln c \tag{3.24}$$

Der Ausdruck $\vec{\nabla}\tilde{\mu}_0$ liefert laut Definition keinen Beitrag. $\nabla \ln c$ kann zu $\frac{\nabla c}{c}$ umgeschrieben werden. Dies angewendet auf Gleichung (3.24) und die Definition der Diffusionskonstante D mit

$$D = \frac{k \cdot T \cdot \sigma_k}{z^2 \cdot e^2 \cdot c} \tag{3.25}$$

ergibt das erste ficksche Gesetz:

$$\vec{J}_k = -D \cdot \nabla c \tag{3.26}$$

Gleichung (3.26) stellt einen Zusammenhang zwischen Teilchenstrom und Konzentrationsgradienten her. Der Diffusionskoeffizient D hängt von der Sprungfrequenz, Sprungdistanz und weiters davon ab, ob die einzelnen Sprünge miteinander korreliert sind oder nicht [5]. Den Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante D und Leitfähigkeit σ, der sich in Gleichung (3.25) ergibt, ist als Nernst-Einstein-Gleichung bekannt und kann durch Verwendung von Gleichung (3.5) vereinfacht werden zu

$$\frac{D}{k \cdot T} = \frac{u}{z \cdot e} \tag{3.27}$$

3.1.5 Wagner-Hebb Polarisationszelle

Wird an einem Ionenleiter Spannung angelegt und gleichzeitig der Einbau von Sauerstoff verhindert, so spricht man von einer Wagner-Hebb-Polarisationszelle. Der Einbau kann verhindert werden, indem man z. B. die gesamte Zelle bis auf die Anode in Glas einschweißt [2] oder mit einer inerten Gasatmosphäre umhüllt. Die Kathode bezeichnet man als ionenblockierende Kathode. Die angelegte Spannung wird den Ionenleiter an-

fangs reduzieren bis schlussendlich ein stationärer Zustand eingenommen wird, in dem der Ionenfluß verschwindet.

$$j_{O^{2-}} = 0 \tag{3.28}$$

Aus Gleichung (3.19) ergibt sich somit

$$\vec{\nabla}\tilde{\mu}_{O^{2-}} = 0 \tag{3.29}$$

Weiters wird angenommen, dass die lokale Konzentration der Sauerstoff-Leerstellen $[\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}]$ praktisch konstant in der gesamten Probe ist:

$$\nabla c_{[\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}]} = 0 \tag{3.30}$$

Wendet man auf (3.21) und (3.20) den Gradienten an und setzt Gleichung (3.30) ein, so erhält man

$$\nabla\varphi = 0 \tag{3.31}$$

Eine ideale Wagner-Hebb Polarisationszelle ist im stationären Zustand frei von jeglichem makroskopischen elektrischen Feld. Wenn man von möglichen Überspannungen an den Elektroden absieht, so führt eine von außen angelegte Spannung $U = \varphi^{bl}(Pt) - \varphi^{rev}(Pt)$[2] zu einer Differenz im elektrochemischen Potential der Elektronen.

$$U = -\frac{1}{e^-} \cdot [\tilde{\mu}_e^{bl}(\mathrm{ZrO_2}) - \tilde{\mu}_e^{rev}(\mathrm{ZrO_2})] \tag{3.32}$$

Unter der Voraussetzung eines lokalen Gleichgewichtes innerhalb des Ionenleiters wird das chemische Potential von Sauerstoff eingeführt[3]:

$$\mu_{O_2} = 2(\tilde{\mu}_{O^{2-}} - 2\tilde{\mu}_e) \tag{3.33}$$

Eingesetzt in Gleichung (3.32) und unter Berücksichtigung von Gleichung (3.29) und (3.21) ergibt sich

$$U = -\frac{1}{4e^-} \cdot [\mu_{O_2}^{bl}(\mathrm{ZrO_2}) - \mu_{O_2}^{rev}(\mathrm{ZrO_2})] = \frac{kT}{4e^-} \cdot \ln\frac{a_{O_2}^{bl}}{a_{O_2}^{rev}} \tag{3.34}$$

Wenn man von Überspannungen an den Elektroden absieht, kann man die Differenz der

[2] Mit bl ist die Kathode, mit rev die Anode gemeint
[3] Gleichung (3.33) folgt direkt aus $2\mathrm{e}^- + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \rightleftharpoons \mathrm{O}^{2-}$

chemischen Potentiale des Sauerstoffs direkt durch die Spannungsdifferenz messen. Übersteigt diese Spannungsdifferenz, die auch Elektromotorische Kraft genannt wird (EMF), einen kritischen, temperaturabhängigen Wert, der das Gleichgewicht Zr/ZrO_2 repräsentiert, bildet sich metalloides Zr an der Grenzfläche Pt/YSZ. Es sind für Temperaturen zwischen 500° und 900° die Spannungs- bzw. Sauerstoffaktivitätsdifferenzen geschätzt [2] und in Abbildung 3.5 als vertikale, gestrichelte Linien eingetragen.

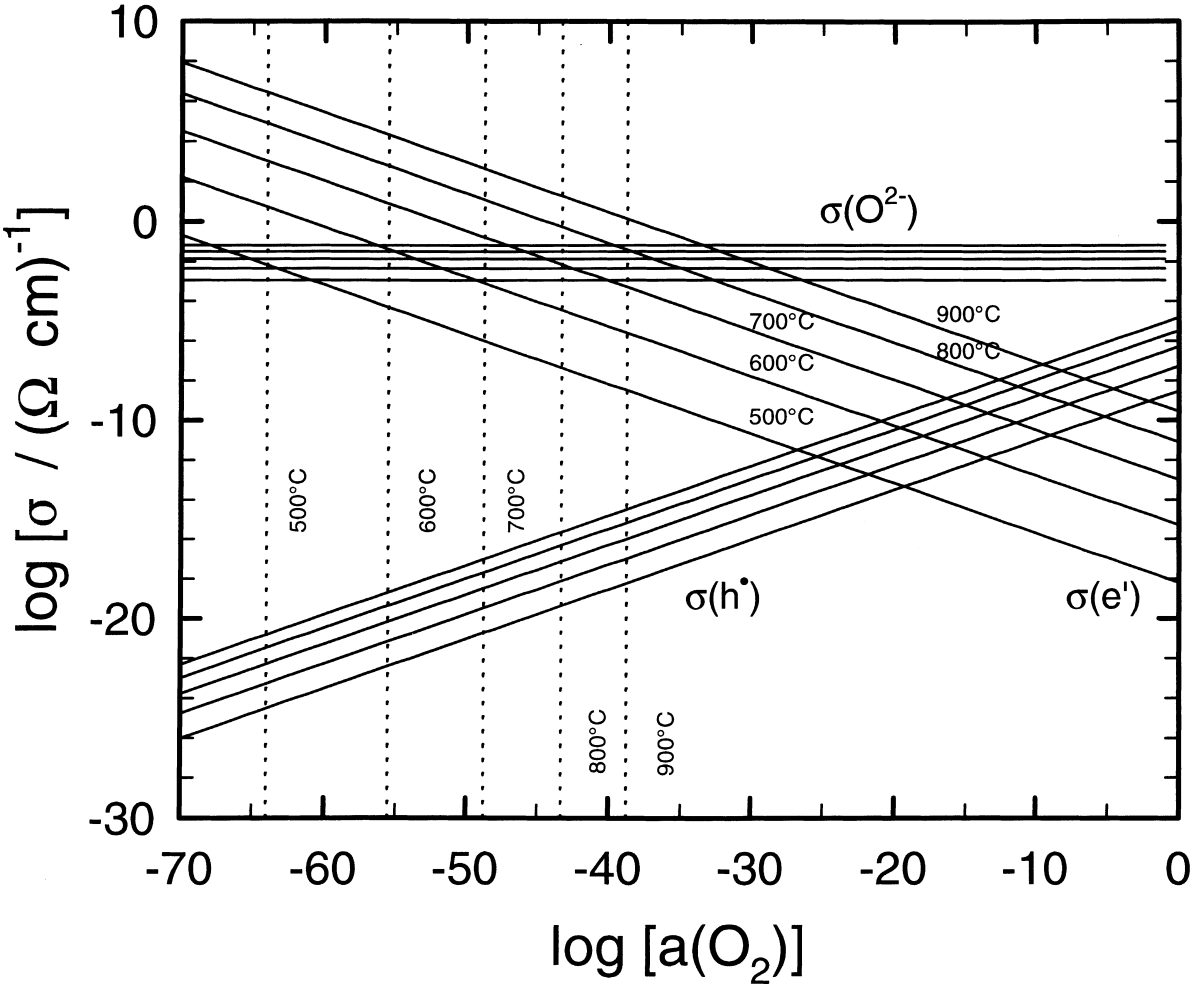


Abbildung 3.5: Ausschnitt des Brouwer-Diagramms von YSZ [2]

3.1.6 Eigenschaften der gefärbten Zone

Die elektrochemische Färbung stellt ein Beispiel einer internen Festkörperreaktion dar, verursacht durch ein elektrisches Feld [2]. Im Zuge dieser Reaktion diffundieren Punktde-

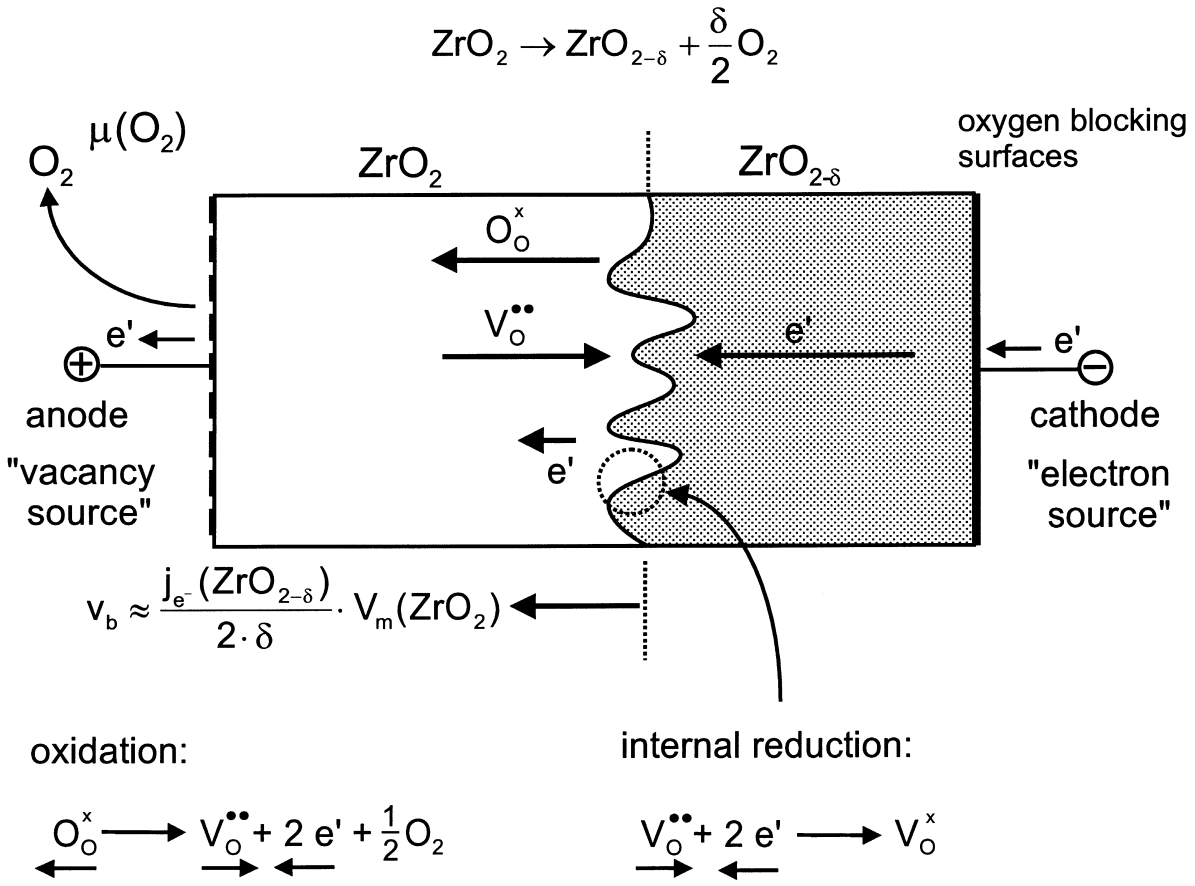


Abbildung 3.6: Mögliche stattfindende Reaktionen während der elektrochemischen Reduktion [2]

fekte (siehe Abbildung 3.6) von den Grenzen der kristallinen Zone in die Reaktionszone und bilden dort das gefärbte Produkt. Solange das Material reduziert wird, beobachtet man in der ungefärbten Zone einen Ionenstrom, Gleichung (3.28) ist somit nicht zwingend gültig [2]. Um dennoch Aussagen treffen zu können, wurden in Referenz [2] folgende genäherte Betrachtungen durchgeführt: Unter der Annahme, dass das chemische Potential der Leerstellen im ungefärbten und jenes der Elektronen im gefärbten Bereich annähernd konstant ist ($\nabla\mu_e'' \approx 0, \nabla\mu'_{V_O^{\bullet\bullet}} \approx 0$)[4], gilt Gleichung (3.23). Der Ionen- bzw. Elektronenfluss lassen sich anschreiben als

$$\vec{j}'_{V_O^{\bullet\bullet}} \approx -\sigma'_{V_O^{\bullet\bullet}} \cdot \vec{\nabla}\varphi' \tag{3.35}$$

[4] Im folgenden werden Größen die sich auf den reduzierten Bereich beziehen mit $''$, Größen die sich auf den unreduzierten Bereich beziehen mit $'$ versehen

$$\vec{j}_e'' \approx -\sigma_e'' \cdot \vec{\nabla}\varphi'' \tag{3.36}$$

Da für den Ladungstransport im ungefärbten Bereich die Sauerstoff-Leerstellen verantwortlich sind und im gefärbten Bereich die Elektronenleitfähigkeit die Ionenleitfähigkeit übersteigt, gilt

$$\vec{j}_e'' \approx -2\vec{j}_{V_O^{\bullet\bullet}}' \tag{3.37}$$

Einsetzen der Gleichungen (3.35) und (3.36) in (3.37) führt zu

$$\frac{\varphi'}{\varphi''} = \frac{\sigma_e''}{\sigma_{V_O^{\bullet\bullet}}'} \tag{3.38}$$

Ob sich die Färbung während der Reduktion gleichmässig über die ganze Probe ausbreitet oder nicht, kann aus Gleichung (3.38) ermittelt werden. Es können zwei Fälle unterschieden werden [2]:

- Die Reduktion erfordert eine Sauerstoffaktivität, bei der die Elektronenleitfähigkeit im gefärbtem Bereich bereits höher ist als die Leerstellenleitfähigkeit im ungefärbtem Bereich. Der Potentialabfall im ungefärbtem Bereich ist gemäß Gleichung (3.38) höher als im gefärbten. Dadurch kontrollieren der Leerstellenfluss und das dazugehörige elektrische Feld im unreduziertem Bereich die Rate des Reduktionsprozesses. Sobald irgendeine kleine Störung im ursprünglich planen Bereich der Färbung auftritt, steigt das elektrische Feld bei dieser Störung an und der Leerstellenfluss, der das Fortschreiten der Front kontrolliert, steigt mit der Störung bzw. der Färbung lokal an [2]. Der Leerstellenfluss wird als „reaktiver Fluss“ [9] definiert, der das Fortschreiten der Front kontrolliert und den Großteil der externen, treibenden Kraft verbraucht. Der Geschwindigkeitsvektor v_f der Front ist gegen den ungefärbten Bereich gerichtet und somit dem reaktiven Fluss genau entgegengesetzt, weshalb sich die Front auf inhomogene Weise ausbreitet.

- Die Färbung tritt bei einem chemischen Potential auf, bei dem die ionische Leitfähigkeit im unreduzierten YSZ höher als die Elektronenleitfähigkeit im reduzierten Bereich ist. In diesem Fall ist der Fluss der Elektronen im reduzierten Bereich ratenbestimmend für das Fortschreiten der Front. Die Reduktionsfront bleibt in diesem Fall stabil. Der reaktive Fluss ist hier der Elektronenfluss und dem Geschwindigkeitsvektor v_f parallel gerichtet, wodurch die Front stabil und homogen bleibt[2], [9].

Die diesen Betrachtungen zugrundeliegenden Annahmen bezüglich der Konstanz der Elektronenkonzentration im gefärbten Bereich blieb allerdings experimentell ungeprüft.

3.2 Verwendung von Mikroelektroden in der Festkörperchemie

Festelektrolyten können inhomogene elektrische Eigenschaften aufweisen [2], die man mit Hilfe von Mikroelektroden näher untersuchen kann [8]. Der Vorteil, den diese Elektroden bieten, besteht darin, dass bei einer Widerstandsmessung zwischen Gegenelektrode und Mikroelektrode 75% des gesamten Spannungsabfalls in einem Nahbereich (s. u.) zu einer halbkugelförmigen Mikroelektrode stattfindet [8]. Dies ist jedoch nicht gültig, falls es hochresistive Bereiche gibt, die den Strom auf dem Weg zur Gegenelektrode blockieren. In diesem Fall muss man mehrere Messungen zwischen der Mikroelektrode und jeweils unterschiedlichen Gegenelektroden ausführen. Falls man denselben Widerstandswert erhält, so ist es eher unwahrscheinlich, dass zuvor unbemerkte hochresistive Gebiete das Ergebnis beeinträchtigen. Der Durchmesser der Mikroelektroden liegt typischerweise im Mikrometerbereich. Dieser Nahbereich befindet sich konzentrisch zur Mikroelektrode und hat einen doppelt so großen Durchmesser. Analog kann man für zylinderförmige Mikroelektroden denselben Potentialabfall in einem Semi-Ellipsoid annähernd gleicher Größe zeigen [8]. Aus diesem Grund kann man über den so gemessenen Widerstand Rückschlüsse auf die elektrischen Eigenschaften eines vergleichsweise kleinen Bereiches direkt unterhalb der Mikroelektrode (Hemisphäre, Ellipsoid) ziehen.
Natürlich muss hier vorausgesetzt werden, dass die Inhomogenitäten der Elektrolyten-Leitfähigkeit nicht dieselbe Größenordnung aufweisen wie die Mikroelektroden selbst. Wäre dies der Fall, so würde eine Messung auch nur eine Mittelung der Leitfähigkeit innerhalb der oben erwähnten Hemisphäre ergeben. Für eine kreisrunde Mikroelektrode ist der Widerstand

$$R = \frac{1}{2 \cdot d_{ME} \cdot \sigma_{Bulk}} \tag{3.39}$$

Die Gleichung ist eine Annäherung mit folgenden Voraussetzungen: Die Gegenelektrode muss weit genug von der Mikroelektrode entfernt und viel größer sein. Wird die Probe großflächig mit Mikroelektroden versehen, kann man ein Leitfähigkeitsprofil von oberflächennahen Bereichen des inhomogenen Elektrolyten herstellen. Es ist natürlich auch möglich die Messung zwischen zwei benachbarten Mikroelektroden durchzuführen, falls

der Abstand zwischen ihnen groß genug ist (größer als der fünffache Durchmesser der Mikroelektrode). Der gemessene Gesamtwiderstand würde in diesem Fall annähernd den doppelten Wert jenes Widerstandes betragen, der mittels Gleichung (3.39 ermittelt wird und kann so als Vergleich dienen.

3.3 Impedanzspektroskopie in der Festkörperchemie

Die Verwendung der Impedanzspektroskopie als Leitfähigkeits-Messmethode bietet gegenüber herkömmlichen Methoden enorme Vorteile. Wie bekannt ist, wird mit einer Gleichstrom-Widerstandsmessung nur der Gesamtwiderstand einer Probe ermittelt. Solche Widerstandsmessungen an Keramiken geben keinen Aufschluss über deren einzelne, den Widerstand verursachende Beiträge. Im Gegensatz dazu wird bei der Impedanzspektroskopie eine frequenzabhängige Wechselspannung-Impedanzmessung durchgeführt. Das resultierende Spektrum wird in der komplexen Ebene dargestellt, üblicherweise wird der Realteil gegen den Imaginärteil der Impedanz aufgetragen oder ein Bode-Diagramm ($\log Z - \log \omega$) erstellt. Diesem Spektrum werden anschließend äquivalente Ersatzschaltbilder zugeordnet, deren physikalische Ursache interpretiert und begründet werden muss, siehe Abbildung 3.7.
Seit Bauerle [11] gezeigt hat, dass durch die Erstellung des Spektrums die einzelnen Widerstandsbeiträge der Elektroden, Korngrenzen und des Ionenleiters von dotiertem ZrO_2 isoliert betrachtet werden können, hat sich diese Messmethode etabliert [8]. Ein RC- Element (Widerstand R parallel zu einer Kapazität C im Ersatzschaltbild) hat beispielsweise eine Impedanz von

$$Z_{RC} = (\frac{1}{R} + i\omega C)^{-1} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \tag{3.40}$$

Wenn man nun die Impedanz dieses RC- Gliedes bei einer Abhängigkeit von der Frequenz ω der Wechselspannung ermittelt, erhält man einen Halbkreis in der komplexen Ebene. Die Impedanz, bei der der Imaginärteil maximal wird, gibt die charakteristische Relaxationsfrequenz ω_r eines RC- Gliedes an und dient zur Ermittlung der Kapazität.

$$\omega = \frac{1}{RC} \tag{3.41}$$

Eine Serienschaltung, bestehend aus zwei RC-Gliedern mit unterschiedlichen Relaxationsfrequenzen, lässt sich graphisch in zwei unterschiedliche, wohldefinierte Halbkreise aufteilen, siehe Abbildung 3.8.

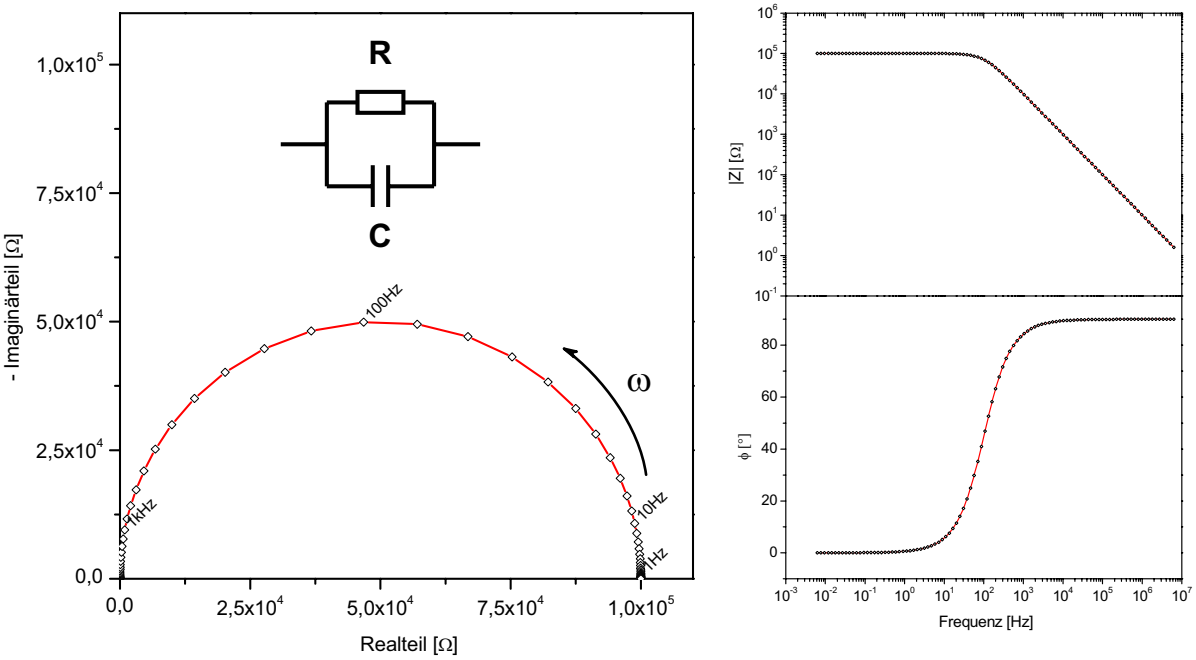


Abbildung 3.7: Impedanzspektrum eine RC-Gliedes; links: Halbkreis in der komplexen Ebene mit dem entsprechenden Ersatzschaltbild; rechts: Bode-Diagramm

Um dieses Verhalten „intuitiv“ zu verstehen, nimmt man zwei RC-Elemente mit ähnlichen Widerstandswerten R_1, R_2, aber $C_2 \gg C_1$. Falls diese Serienschaltung durch einen Gleichstrom (bzw. Wechselstrom mit $\omega = 0$) durchflossen wird, erhält man den Gesamtwiderstand der Serienschaltung $R_1 + R_2$. Erhöht man nun die Frequenz der Wechselspannung, führt das zu einem „Öffnen“ der grösseren Kapazität C_2 und zu einem Kurzschließen von R_2. Die Impedanz wird geringer und beschreibt aufgrund der Phasenänderung zwischen Strom und Spannung einen Halbkreis in der komplexen Ebene. Bei mittleren Frequenzen ist die Impedanz des RC-Gliedes 2 vernachlässigbar im Vergleich zu 1 und die Impedanz ist nur durch R_1 gegeben. Eine weitere Erhöhung der Frequenz schließt R_1 durch die Kapazität C_1 kurz und ergibt einen weiteren Halbkreis. Somit kann man den Widerstand der zwei RC-Glieder einfach voneinander trennen.
Genau diese Trennung von Beiträgen mit unterschiedlichen Relaxationsfrequenzen macht die Attraktivität der Impedanzspektroskopie aus. Verschiedene elektrochemische Prozesse werden so unabhängig voneinander analysiert. Je nachdem ,ob ein Polykristall oder ein Einkristall als Festelektrolyt verwendet wird, kann sich die Anzahl der erhaltenen Halbkreise ändern. In einem Polykristall können die anwesenden Korngrenzen im Ersatzschaltbild durch ein weiteres RC-Glied dargestellt werden, welches einen weiteren

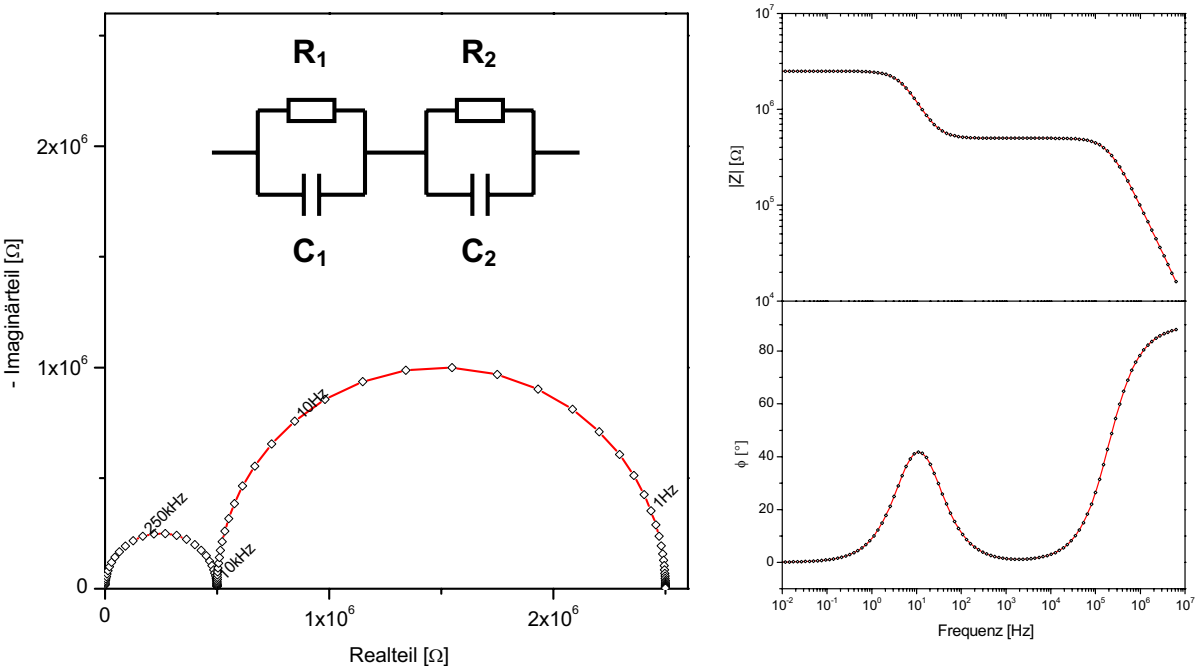


Abbildung 3.8: Impedanzspektrum einer Serienschaltung von zwei RC-Gliedern

elektrochemischen Prozess repräsentiert. Ein dritter Halbkreis ist in so einem Fall möglich, aber auch Überlappungen von mehreren Halbkreisen sind in Betracht zu ziehen, falls sich die Relaxationsfrequenzen nicht stark genug unterscheiden. Abgesehen von Überlappungen gibt es mehrere Faktoren, die die Interpretation der Impedanzspektren erschweren:

- Eine quantitative Analyse des Bulk-Halbkreises ist schwer möglich, falls die Leitfähigkeit Inhomogenitäten aufweist, selbst wenn die Gradienten nur eindimensional sind und die Stromdichte daher homogen ist.

- Falls der Festelektrolyt hohe Leitfähigkeiten (über 10^{-3}S/cm) aufweist, befinden sich die dazugehörigen Relaxationsfrequenzen außerhalb des Messbereiches von konventionellen Impedanzspektroskopen. Solche Prozesse werden (noch) nicht erfasst.

3.4 Eigenschaften des YSZ

Zirconiumdioxid ZrO_2 ist eine weiße, chemisch, thermisch und mechanisch stabile Verbindung [12]. Es hat einen Schmelzpunkt von 2700°C und kommt in drei Modifikationen vor: Bei Raumtemperatur ist es monoklin (Baddeleyit, KZ=6), über 1100°C tetragonal (KZ=8) und ab 2300°C kubisch (Fluorit-Typ, KZ=8, siehe Abbildung 3.9). Die Umwandlung in die tetragonale Phase erfolgt unter Volumenverminderung, dies hat beim Abkühlen einen Zerfall von Sinterkörpern zur Folge. Durch den Einbau von 10% CaO oder Y_2O_3 gelingt es die kubische Hochtemperaturmodifikation zu stabilisieren (daher die Bezeichnung Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid, YSZ) und bei Raumtemperatur aufrecht zu erhalten. Außerdem werden durch die Dotierung mit einem niedrigervalenten Atom die Sauerstoff-Leerstellen erzeugt, siehe Gleichung (3.42). Diese ermöglichen erst die Ionenleitfähigkeit. Das in dieser Arbeit verwendete ZrO_2 ist laut Hersteller (Crystec) mit 9.5 mol% Y_2O_3 dotiert und hat eine Gitterkonstante von 0.512 nm und eine Dichte von $5,9\,g/cm^3$.

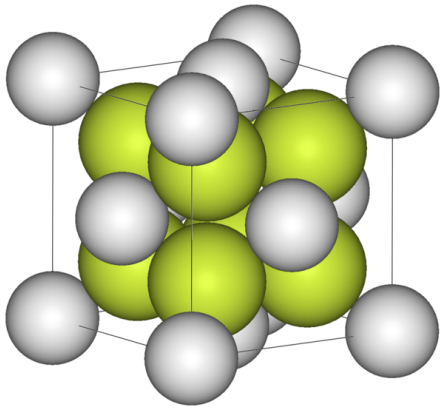


Abbildung 3.9: Elementarzelle der kubischen Hochtemperaturmodifikation des ZrO_2. Die Zr-Atome (silberfarben) weisen eine fcc-Struktur auf, die O-Atome (grünlich) besetzen innerhalb dieser alle Tetraederlücken.

$$Y_2O_3 + Zr_{Zr} + O_O \rightleftharpoons 2Y^{|}_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} + ZrO_2 \tag{3.42}$$

Dotiertes ZrO_2 ist ein reiner Anionenleiter und dient als Festelektrolyt in Brennstoffzellen sowie in λ-Sonden zur Bestimmung von kleinen O_2-Partialdrücken. Darüber hinaus werden mit YSZ die ΔG^0 – Werte von Festkörperreaktionen ermittelt.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Einführung

Ziel war es, YSZ(100)-Einkristalle mittels spannungsinduzierter Reduktion zu färben und zu überprüfen, inwieweit sich die Leitfähigkeit mit der Intensität der Färbung ändert, wie eine gegebenfalls erhöhte Leitfähigkeit relaxiert und welche Temperaturabhängigkeit sie aufweist.
Dass die gefärbte Zone im Allgemeinen eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit sich führt, ist bereits bekannt [2],[13],[4],[8]. Unklar ist jedoch, ob sich die Änderung homogen über die gefärbte Zone erstreckt[2].
Mit impedanzspektroskopischen Messmethoden und unter Verwendung von Mikroelektroden wurde versucht ein räumliches, aber auch zeitliches Leitfähigkeitsprofil dieser gefärbten Zone zu erstellen. Zuerst wurde jedoch ermittelt, unter welchen Randbedingungen eine deutliche Färbung erzeugt wird.
Die Herstellung der Mikroelektroden erfolgte durch lithographische Verfahren, wobei Platin als Elektrodenmaterial diente. Die Proben wurden mittels Messungen mit XRD, REM und Weißlichtinterferometer untersucht.

4.2 Herstellung der Mikroelektroden

4.2.1 Verwendete Geräte

Die für die Herstellung der Mikroelektroden und für die Versuchsdurchführung verwendeten Geräte können Tabelle 4.1 entnommen werden.

4.2.2 Mikrostrukturierung durch Optische Lithografie

Die Mikroelektroden wurden auf zwei unterschiedliche Arten auf die YSZ-Einkristalle aufgebracht. Beide sind Methoden der optischen Lithografie und unter folgenden Stichwörtern bekannt: **Ätzen** und **Lift-Off**.

Tabelle 4.1: Verwendete Geräte

Kurzbezeichnung	**Modell**	**Hersteller**
Fotomaske	Fotomaske	Rose Fotomasken
Mikroskop	FS70Z-S	Mitutoyo
Novocontrol	Alpha-A High Performance Frequency Analyzer	Novocontrol Technologies
REM	XL30 FEI Quanta 2000	Philips
Spincoater	Spincoater, Delta 6RC TT	SUSS+MICROTEC
Sputteranlage	BAL-TEC MED 020 Coating System	BAL-TEC
UV-Lampe	Hochdruck Hg-Dampflampe 350W bzw. 500W	Ushio Inc.
Keithley	SMU 238	Keithley Instruments, Inc.

Beim **Ätzen** wird zuerst das Metall auf das Substrat aufgetragen, mittels Spincoating darüber ein Lack aufgebracht, durch eine Fotomaske belichtet und danach entwickelt. Durch die Entwicklung wird der unbelichtete Teil der Lackoberfläche (bei Verwendung eines Negativ-Lackes, siehe Tabelle 4.2) abgetragen und die dadurch freigelegte Metallschicht weggeätzt. Der belichtete Anteil des Fotolackes verhindert, dass das darunterliegende Metall von der Säure angegriffen wird. Durch diesen Prozess wird ein Negativ der Fotomaske erstellt. Nach Entfernen der restlichen, schützenden Lackschicht durch Aceton bleibt eine wohldefinierte, strukturierte Landschaft von metallischen Mikroelektroden auf dem YSZ-Plättchen über. Die Auftragung des Metalls kann mittels einer Paste oder durch Sputtern erfolgen, wobei das Ergebnis durch das Auftragen der Paste gröber ist. Das Sputtern erfolgt im Vakuum und ermöglicht durch eine kontrollierte Abscheiderate eine definierte Dicke der Metallschicht im Nanometerbereich.
Im Gegensatz dazu wird beim **Lift-Off** zuerst mittels Spincoating der Lack auf das Substrat gebracht, dann durch die Maske belichtet und entwickelt. Im Anschluss daran wird das Metall auf das Substrat aufgetragen. Im Ultraschallbad wird der verbleibende Lack vom YSZ-Plättchen abgelöst, wobei an den lackfreien Stellen das Metall am Substrat haften bleibt und so die Mikrostruktur ausbildet. Da durch diesen Herstellungsprozess die Mikroelektroden nicht auf dem YSZ-Substrat haften blieben, wurde in weiterer Folge nur noch das Ätzen angewandt.

Tabelle 4.2: Verwendete Substanzen

Kurzbezeichung	**Modell**	**Hersteller**
Entwickler	ma-D 533 S Entwickler für Photoresist	micro resist technology GmbH
Königswasser		3 Teile konz. HCl, 1 Teil konz. HNO_3
Fotolack	ma-N 1420 Negativ Photoresist	micro resist technology GmbH
Silberpaste	Leitsilber 200H	Demetron
Wolframnadeln	tungsten probe, straight 0.020″	American Probe & Technologies Inc.
Platin-Target		ÖGUSSA
YSZ-Einkristalle, Substrat	YSZ-Einkristalle, (100)-orientiert $5 \times 5 \times 0.5$mm, einseitig poliert	Crystec

4.2.3 Ätzen

Wie bereits erwähnt wird beim Ätzen zuerst das Metall auf das Substrat gesputtert. Die Parameter (siehe Tabelle 4.3) wurden so fixiert, dass sich eine Schichtdicke von ca. 500 nm ergibt. Wie Tabelle 4.3 zu entnehmen ist, wurde bei einer Temperatur von 750

Tabelle 4.3: Sputterparameter

Sputterstrom (mA)	**Sputterdauer (s)**	**Ar-Druck (mbar)**	**Abscheide-temperatur(°C)**
100	450	5×10^{-2}	750

°C über eine Dauer von 15 Minuten das Substrat beschichtet. Dies erhöht die Dichte und die Haftung des Metalls am Substrat [14]. Nach dem Sputtern wurden 50 - 60μl des Fotolackes bei einer Umdrehungszahl von 3000U/min des Spincoaters auf das Substrat getropft. Eine Umdrehungsdauer von 33 Sekunden gewährleistet eine verhältnismäßig gleichmäßige Verteilung, deren Dicke jedoch zum Substratrand hin zunimmt. Der verwendete Lack erfordert eine zweiminütige Aushärtung bei 100°C (sämtliche Angaben wurden der Anleitung von micro resist technology entnommen). Nach dem Aushärten wird die Maske auf der Probe fixiert und mittels der 350 Watt UV-Lampe 80 Sekunden lang belichtet. Da sich bei diesem Prozess ein anderes latentes Bild als beim Lift-Off

ergibt, wurde die komplementäre Maskenstruktur verwendet (siehe Skizze). Entwickelt wurde 60 Sekunden lang und anschließend 10 Sekunden gewässert.
Es ergab sich vorläufig folgendes Bild: Der Anteil des Lackes, der belichtet worden ist, befand sich nach wie vor auf der darunterliegenden Platinschicht.

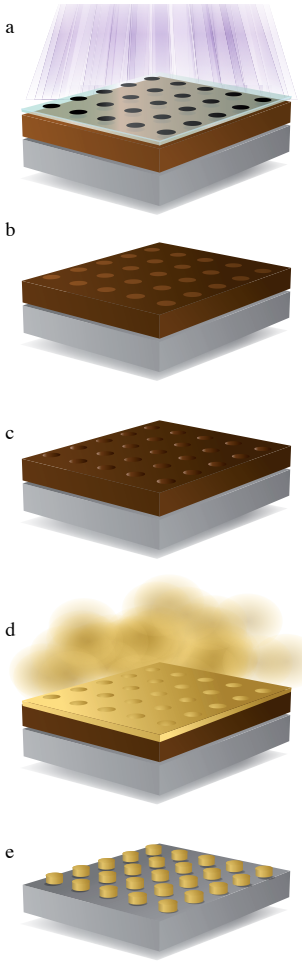


Abbildung 4.1: Herstellung der Mikroelektroden nach dem Lift-Off Verfahren

Der unbelichtete Anteil wurde durch den Entwickler entfernt und hinterließ freiliegende metallische Bereiche. Durch anschließendes Ätzen mit siedendem Königswasser wurden diese ungeschützten Bereiche entfernt. Regelmäßige Zwischenkontrollen unter dem Mikroskop sind hierbei notwendig, da das Königswasser die Mikroelektroden trotz einer schützenden Lackschicht langsam zersetzt. Nach dem Ätzen wird die überflüssige Lackschicht mit Aceton entfernt.
Um die Dichte und Stabilität der Mikroelektroden weiter zu erhöhen wurde die Probe 48 Stunden bei einer Temperatur von 750° C getempert. Tabelle 4.4 sind die Spezifikationen der fertigen Proben zu entnehmen.

4.2.4 Lift-Off

Zunächst wurde der beim Ätzen beschriebene Prozess des Spincoating und des Lack-Aushärten mit denselben zeitlichen Parametern gewählt. Bei der Verwendung der 500 Watt UV-Lampe erfolgte eine 40 Sekunden lange Belichtung (Abb. 4.1a). Die Fotomaske verhinderte hierbei eine Belichtung der gesamten Lackoberfläche. Kreisförmige Muster in einer regelmäßigen Anordnung wurden ausgespart. Entwickelt wurde unmittelbar danach 60 Sekunden lang mit einer nachfolgenden Wässerung von ca. 10 Sekunden. Der Einsatz des Entwicklers führte zu einer Abtragung der Lackoberfläche an den unbelichteten Stellen und somit zu einem Muster von zylinderförmigen Löchern innerhalb dieser Oberfläche (Abb. 4.1c). Diese wurden anschließend nur noch mit Metall durch Sputtern aufgefüllt (Abb. 4.1d). Der übriggebliebene Lack wurde mit Aceton im Ultraschallbad entfernt (Abb. 4.1d).

4.2.5 Herstellung der Gegenelektrode

Um den Einsatz der Mikroelektroden so gut wie möglich auszunützen, bedarf es einer Gegenelektrode, deren Abmessung im Vergleich um einige Ordnungen größer ist [8]. Somit wird nur die Umgebung der Mikroelektrode impedanzspektroskopisch vermessen, der ohmsche Widerstand der Gegenelektrode ist vernachlässigbar.
Die Herstellung wurde realisiert, indem vor dem Einlegen der Probe in Königswasser (siehe Details zum Ätzen) neuerlich der Fotolack als Schutz auf den Randbereich des Substrats aufgebracht wurde. So konnte der Metallfilm am Rand belassen und damit eine durchgehende Gegenelektrode mit einer Breite von 1mm erzeugt werden.

Tabelle 4.4: Spezifikationen der Probe

Probennr.	Gegenelektroden	Mikroelektroden	Durchmesser (μm)	Höhe (nm)
21 22 23	Platin	Platin	80	500

4.3 Versuchsaufbau der Impedanzmessung

Es wurden Manipulatoren verwendet, um die Mikroelektroden zu kontaktieren. Diese ermöglichen eine Fixierung der Wolframnadel und dadurch eine gezielte, gleichmäßige Bewegung der Nadelspitze (Durchmesser von 2μm) im Mikrometerbereich. Da die Haftung der Nadel auf den Mikroelektroden sehr sensibel gegenüber äußeren Einflüssen ist, wurden die Manipulatoren mit Hilfe einer Vakuumpumpe am schwingungsgedämpften Messtisch fixiert. Der Bereich direkt unterhalb der Probe ist beheizbar, siehe Abbildung 4.2. Die Manipulatoren gewährleisteten nicht nur einen mechanischen, sondern auch einen sauberen elektrischen Anschluss zwischen der Wolframnadel und dem Impedanzmessgerät.
Um die Proben elektrochemisch zu reduzieren musste die Nadel jedoch vor der Messung zuerst an eine Spannungsquelle (Keithley) angeschlossen werden. Ein anschließendes rasches Umkontaktieren der Manipulatoren an das Impedanzmessgerät stellte sicher, dass der Informationsverlust durch die in dieser Zeit entgangenen Spektren nicht zu hoch war.

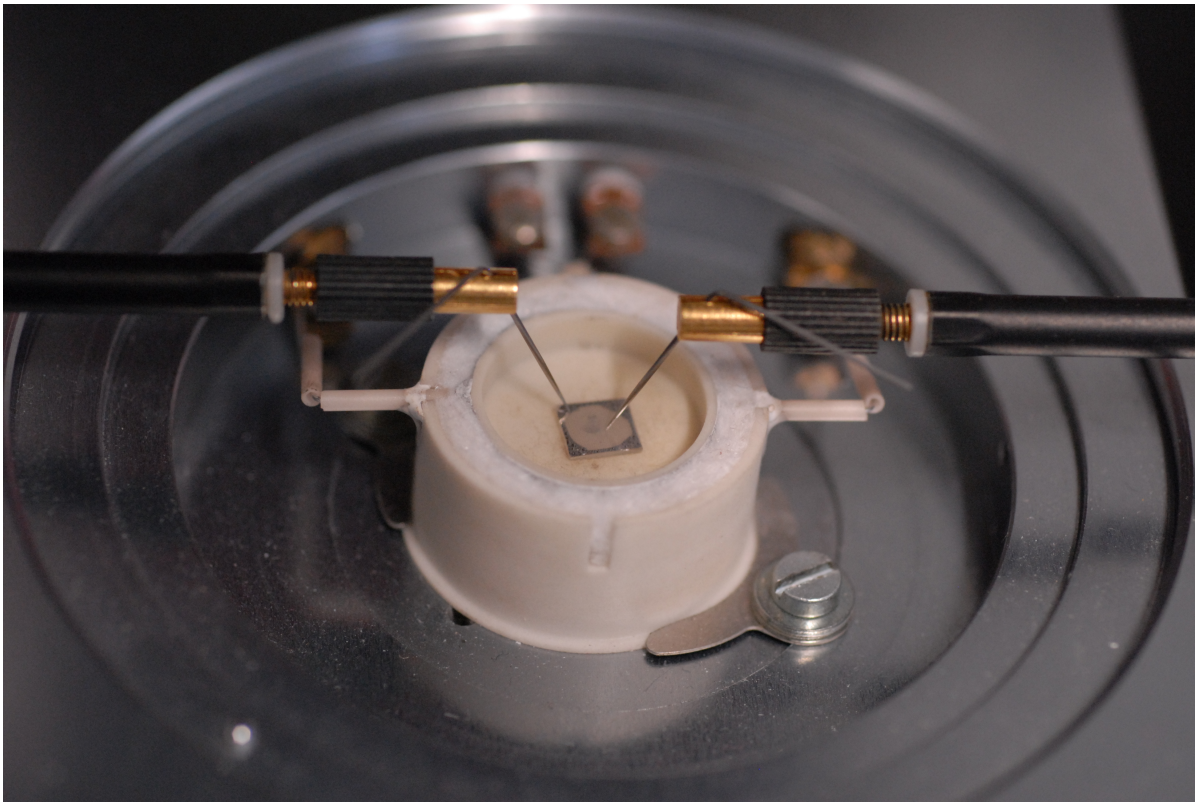


Abbildung 4.2: Kontaktierung der Probe

4.4 Impedanzmessung

4.4.1 Bezeichnung der Impedanzspektren

Die Impedanzspektren werden nach folgendem Schema bezeichnet:
TTT black pr NN (kf)(poXv) FF
TTT bezieht sich auf die Temperatur in °C, NN ist die Kennzeichnung des YSZ-Substrats, kf („kein Fleck“) wurde in der Bezeichnung hinzugefügt, falls die Probe nicht reduziert worden ist. Mit FF wird angegeben, um die wievielte Messung der Probe NN es sich handelt. Bei ortsaufgelösten Messungen ist es notwendig anzugeben, auf welcher Mikroelektrode die Leitfähigkeit gemessen wurde. Dies erfolgt mit der Positionsangabe poX. Sie gibt die Position X relativ zur Mikroelektrode an, auf der die spannungsinduzierte Reduktion stattfindet. Der Buchstabe v („Versuch“) dient nur als Abstandshalter zwischen X und FF.

Tabelle 4.5: Messreihe der ungefärbten Probe 21 bei 350°C

Messung	Amplitude (V)	Frequenz (Hz)
350blackpr21kf1-17	0,17	10^5 - 0,5
350blackpr21kf18-20	0,03	10^5 - 0,5
350blackpr21kf21-24	0,17	10^5 - 0,5
350blackpr21kf25-46	0,05	10^5 - 0,5
350blackpr21kf51-52	0,05	$5 \times 10^5 - 5 \times 10^3$
350blackpr21kf53-68	0,05	$7 \times 10^5 - 5 \times 10^3$
350blackpr21kf69-71	0,05	$2 \times 10^5 - 5 \times 10^3$

4.4.2 Ungefärbte Proben

Impedanz von YSZ bei 350°C

Die Impedanz von ungefärbten YSZ(100)-Plättchen wurde zunächst bei einer Temperatur von 350°C gemessen. Mit dem in Tabelle 4.1 erwähntem Impedanzmessgerät ist es möglich die Amplitude und die Frequenz der an YSZ angelegten Wechselspannung je nach Bedarf einerseits zwischen 3mV und 3V und andererseits zwischen 3μHz und 10MHz zu variieren.
Inwieweit diese Größen von Messung zu Messung geändert worden sind, ist in Tabelle 4.5 für die Messreihe 350blackpr21kf1- 350blackpr21kf71 aufgelistet.
Abgesehen von 350blackpr21kf14 wurden für jede einzelne Messung unterschiedliche Mikroelektroden des Plättchens kontaktiert. Dies sollte klären, ob die Ionenleitfähigkeit über die mit Mikroelektroden besputterte Fläche homogen ist oder nicht.

Impedanz von YSZ zwischen 200°C und 350°C

Eine Messreihe bei Temperaturen zwischen 200°C bis 350°C, diesmal mit der Probe 22, sollte Aufschluss über temperaturabhängige Änderungen der Impedanz geben. Begonnen wurde mit der Messung bei einer Temperatur von 200°C. Die Temperatur wurde anschließend im Minutentakt um 10 °C erhöht. Die Messamplitude betrug 1V, der Frequenzbereich $2 \times 10^5 - 5 \times 10^2$Hz. Insgesamt wurden 15 Messungen zu je 6 Spektren aufgenommen und mit 200blackpr22kf1 - 350blackpr22kf1 bezeichnet.

4.4.3 Gefärbte Proben

Zeitliches Impedanzprofil von „gefärbtem“ YSZ bei 350°C

Das „Färben“ bzw. die elektrochemische Reduktion der Proben wurde mit einer Gleichspannung von 110V bei einer Dauer von 40 Sekunden und einer Temperatur von 350°C durchgeführt. Prinzipiell wurden hierbei die Mikroelektroden als die Kathoden, die Gegenelektrode als die Anode gewählt.

Tabelle 4.6: Messreihe der gefärbten Probe bei 350°C

Messung	**Amplitude (V)**	**Frequenz (Hz)**	**Counts**
350blackpr21pocv1-2	1	10^5 - 0,5	30
350blackpr21pocv5-6	1	10^5 - 0,5	30
350blackpr21pocv7	1	10^5 - 0,5	120
350blackpr21pocv8-14	1	10^5 - 0,5	80
350blackpr21pocv15	1	10^5 - 0,5	20
350blackpr21pocv16-17	1	10^5 - 0,5	80
350blackpr21pocv18-20	1	$7 \times 10^5 - 5 \times 10^3$	70
350blackpr21pocv21	1	10^5 - 0,5	80

Da nach einer Färbung die Probe neuerlich an das Impedanzmessgerät angeschlossen wurde, konnte das erste Spektrum nur verzögert aufgenommen werden.
In der folgenden Messreihe wurden Mikroelektroden kontaktiert, die mittig in der Probe positioniert waren. So konnte der Einfluss der Gegenelektrode [8] minimiert werden. Wesentlich ist hierbei, dass die Spektren über Mikroelektroden aufgenommen wurden, die kurz zuvor als Kathode der Reduktion geschaltet waren. Wie bei den ungefärbten Proben wurde auch hier die Frequenz und die Amplitude der Wechselspannung innerhalb der Messreihe variiert (Parameter siehe Tabelle 4.6). Die zeitliche Änderung der Impedanz des Substrats direkt unterhalb der Mikroelektrode wurde durch anfangs 60 - 80, in weiterer Folge 30 aufeinanderfolgende Spektren pro Messung aufgenommen. Ziel dieser Versuchsreihe war zu untersuchen, wie sich die lokale Leitfähigkeit des YSZ-Substrats nach dem Färben zeitlich relaxiert.

Örtliches und zeitliches Impedanzprofil von „gefärbtem“ YSZ bei 350°C

Mit der nächsten Messreihe wurde versucht zu überprüfen, ob und wie stark sich die Impedanz innerhalb der gefärbten Zone ändert. Zu diesem Zweck wurde erneut die Spannung von 110V bei einer Dauer von 40 Sekunden an eine beliebige Mikroelektrode in der Mitte des Plättchens angelegt.
Nach dem Färben wurde ein dreieckiges Feld, dessen Ecke unter anderem die „zentrale“ Mikroelektrode bildet, impedanzspektroskopisch abgetastet.

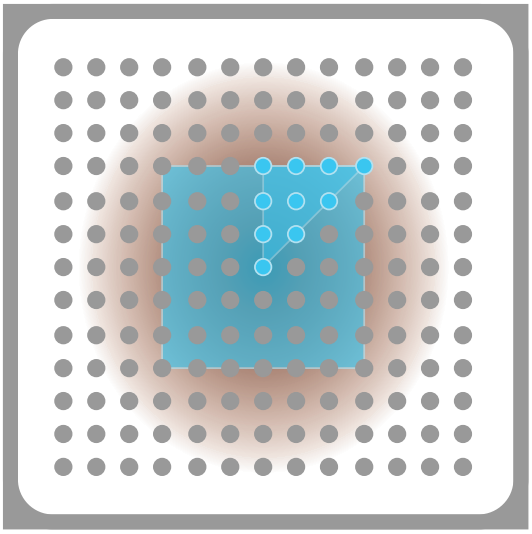
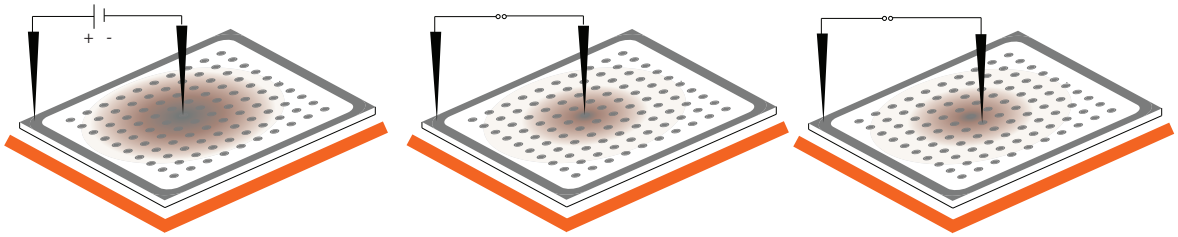


Abbildung 4.3: Abtastung der YSZ-Oberfläche

In diesem Dreieck befanden sich abgesehen von der „zentralen“ Mikroelektrode, deren Impedanz bereits bekannt ist, weitere neun Mikroelektroden. Aus Gründen der Symmetrie konnte mit dem Abtasten dieses Dreieckes Information über die Impedanz eines elektrochemisch reduzierten Feldes von 7×7 Mikroelektroden um die zentrale Mikroelektrode erhalten werden.
Die zeitliche Änderung der Impedanz des Substrats unterhalb einer beliebigen Mikroelektrode innerhalb des Dreiecks wurde durch 30 - 90 aufeinanderfolgende Spektren pro Messung aufgenommen (siehe Tabelle 4.7).



(a) Spannungsinduziertes Färben

(b) Impedanzmessung des Färbezentrums

(c) Nach neuerlichem Färben erfolgt impedanzspektroskopische Abtastung der Nachbarelektroden

Abbildung 4.4: Messung des Leitfähigkeitsprofil

Tabelle 4.7: Messreihe zu der Erstellung eines Leitfähigkeitsprofils

Messung	**Amplitude (V)**	**Frequenz (Hz)**	**Counts**
350blackpr21po1v1	1	10^5 - 0,5	30
350blackpr21po1v2	1	7×10^5 - 5×10^3	60
350blackpr21po1v3	1	7×10^5 - 5×10^3	40
350blackpr21po1v4	1	2×10^5 - 5×10^3	90
350blackpr21po2v1	1	10^5 - 0,5	80
350blackpr21po2v2	1	7×10^5 - 5×10^3	30
350blackpr21po2v3	1	7×10^5 - 5×10^3	50
350blackpr21po3v2	1	10^5 - 0,5	40
350blackpr21po3v3	1	7×10^5 - 5×10^3	30
350blackpr21po4v2	1	7×10^5 - 5×10^3	30
350blackpr21po6v1	1	10^5 - 0,5	30
350blackpr21po6v2	1	7×10^5 - 5×10^3	30
350blackpr21po7v2	1	7×10^5 - 5×10^3	30
350blackpr21po9v3	1	7×10^5 - 5×10^3	40

Zwischen den einzelnen Messungen wurde die Temperatur der Probe auf 400°C erhöht und eine halbe Stunde auf dieser Temperatur gehalten bevor wieder bei 350°C gefärbt wurde. Diese erhöhte Temperatur führte zu einer raschen Entfärbung und Wiederherstellung der ursprünglichen Bedingungen.

Impedanz von gefärbtem YSZ zwischen 200°C und 350°C

Für diese Messreihe wurde die Probe 22 erneut bei einer Temperatur von 350°C gefärbt und im Anschluss daran auf 200°C abgesenkt. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb der Probe zu gewährleisten, wurde 5 min. abgewartet und danach das erste Spektrum der zentralen Mikroelektrode aufgenommen. In weiterer Folge wurde die Temperatur um jeweils 10°C erhöht und weitere Spektren aufgenommen bis die Temperatur von 350°C erreicht war. Von Interesse waren hier jedoch nicht die zeitlichen Änderungen der Impedanz bei einer bestimmten Temperatur, sondern die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei sich nicht ändernder Färbung. Aus diesem Grund wurde die Probe nur 1 min. bei einer neuen Temperatur gehalten und dadurch zwischen den einzelnen Messungen eine Verzögerung von nur insgesamt 2 min. bewirkt. Die Messreihe dauerte insgesamt 30 min und wurde mit 200blackpr22poc - 350blackpr22poc bezeichnet.

Um die Impedanz bei einer bestimmten Temperatur zu erhalten wurden jeweils 6 Spektren aufgezeichnet, der Frequenzbereich der Messung erstreckt sich von $2 \times 10^5 - 5 \times 10^3$.

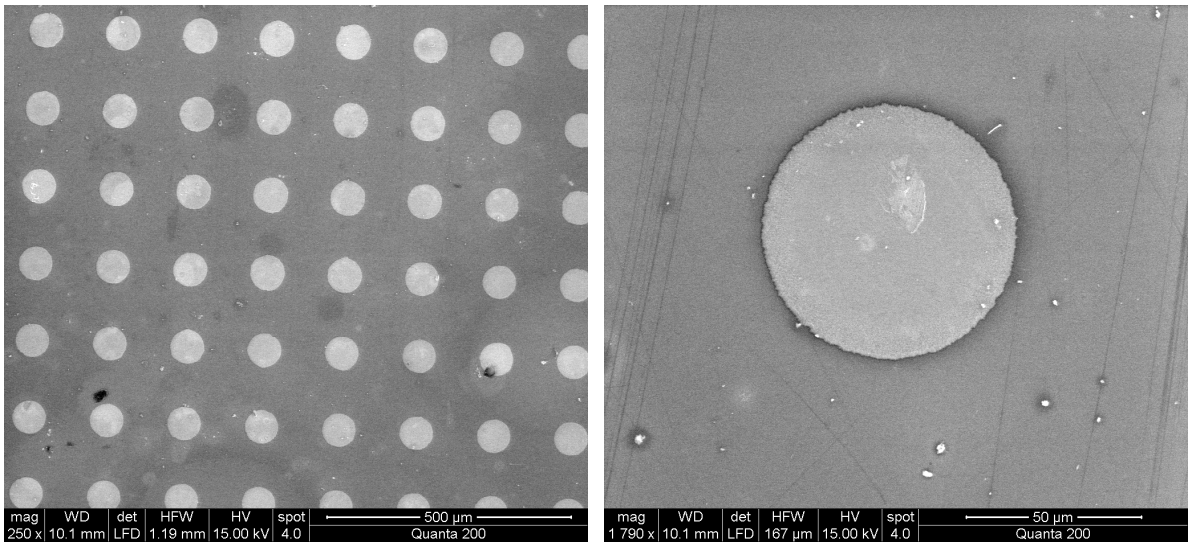
Relaxation der Impedanz von gefärbtem YSZ bei 280°C

Das Interesse innerhalb dieser Messreihe galt der Ermittlung temperaturabhängiger Unterschiede der Relaxation nach einer Färbung bei 350°C. Es wurde die Relaxation der Probe bei 280°C durch 3000 Spektren aufgezeichnet. Ein Spektrum dauerte 8 Sekunden, zwischen den Spektren wurde eine Pause von einer Minute eingehalten. Der Frequenzbereich der Messung erstreckte sich von 2×10^5 - 5×10^3 Hz. Die Messamplitude betrug 1 V.

5 Resultate

5.1 Charakterisierung der Mikroelektroden

Um die Abmessungen und Eigenschaften der Pt-Mikroelektroden zu untersuchen, die mittels Ätzen hergestellt worden sind, wurden Aufnahmen mit REM (siehe Abbildung 5.1a und 5.1b), mit Weißlichtinterferometer (siehe Abbildung 5.2) und mit XRD (Abbildung 5.3) gemacht. Die Aufnahmen entstammen den Proben 21-23, deren Mikroelektroden laut Fotomaske einen Durchmesser von 80 μm haben. Tatsächlich sind sie im Durchschnitt ca. 72 μm groß, was u. a. auf die stark ätzende Eigenschaft des siedenden Königswassers zurückzuführen ist.



(a) Ausschnitt des besputterten YSZ-Plättchen (b) Einzelne Mikroelektrode

Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen der Mikroelektroden

Abgesehen von einigen Verunreinigungen, die auf der Abbildung 5.1a zu sehen sind, erkennt man einerseits die regelmäßige Anordnung, andererseits die gleichmäßigen Durchmesser, die die Mikroelektroden aufweisen. In Abbildung 5.1b erkennt man darüber hinaus, dass der Rand der Mikroelektroden, trotz Herstellung mittels Ätzen, schön glatt

ist. Der Abbildung 5.2 ist nicht nur die Höhe der Mikroelektrode zu entnehmen, sondern auch die Glattheit ihrer Oberfläche. Besonderes Augenmerk sollte jedoch Abbildung 5.3 gelten. Dieses Röntgendiffraktogramm dient als Bestätigung dafür, dass die Pt-Mikroelektroden epitaktisch auf das Substrat gesputtert worden sind [14]. Die Zuweisung der $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ - Linien und der (h k l) - Indizes der jeweiligen Elemente erfolgte mit Hilfe der PDF - Datenbank.

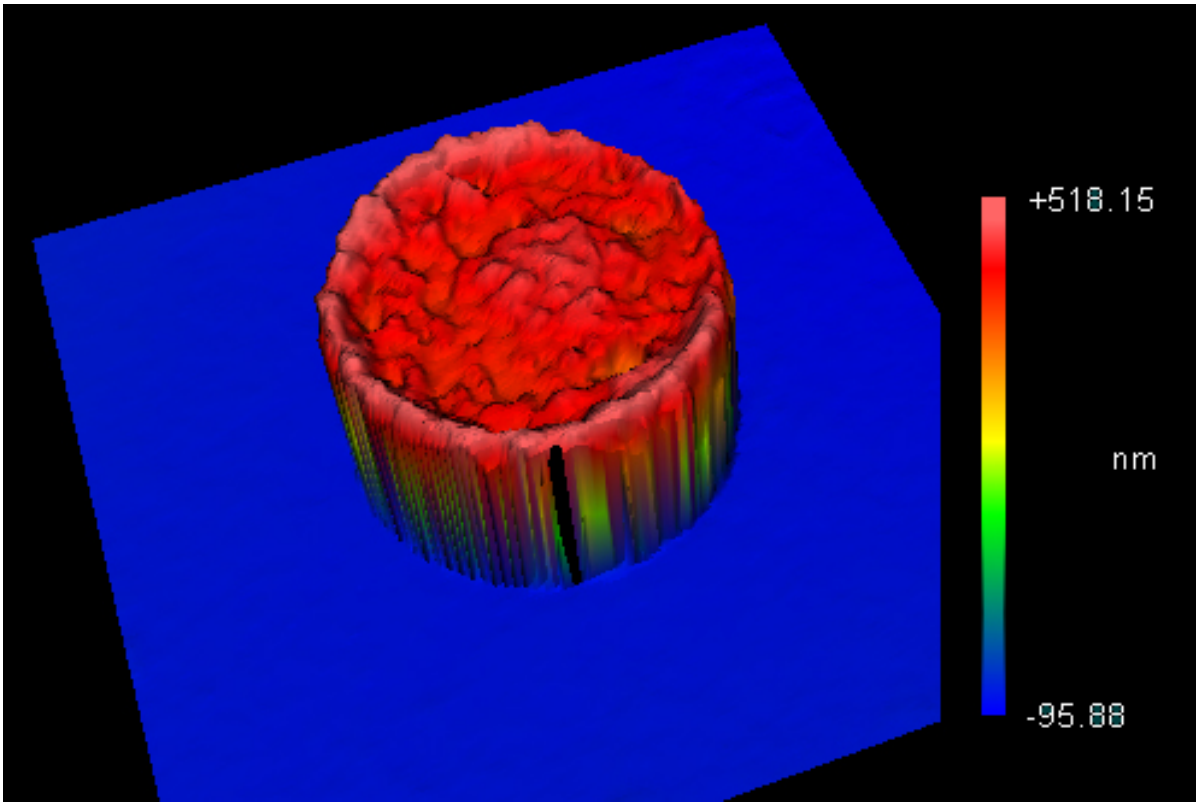


Abbildung 5.2: Weißlichtinterferometrie-Aufnahme

5.2 Auswertung der Spektren

Alle Impedanzmessungen wurden mit der CNLS (Complex Nonlinear Least Squares)-Fit-Software „Z-View“ ausgewertet. Dabei werden die Messwerte an Ersatzschaltbilder angepasst, die der Experimentator als eine plausible Repräsentation der physikalischen Vorgänge betrachtet. Falls kein theoretisches Modell für die Reaktionen vorliegt, kann eine rein empirische Parametrisierung erfolgen. Der Wahl und Anzahl der Ersatzschaltbilder ist prinzipiell keine Grenzen gesetzt. Es kann durch diese Vorgehensweise zwar eine

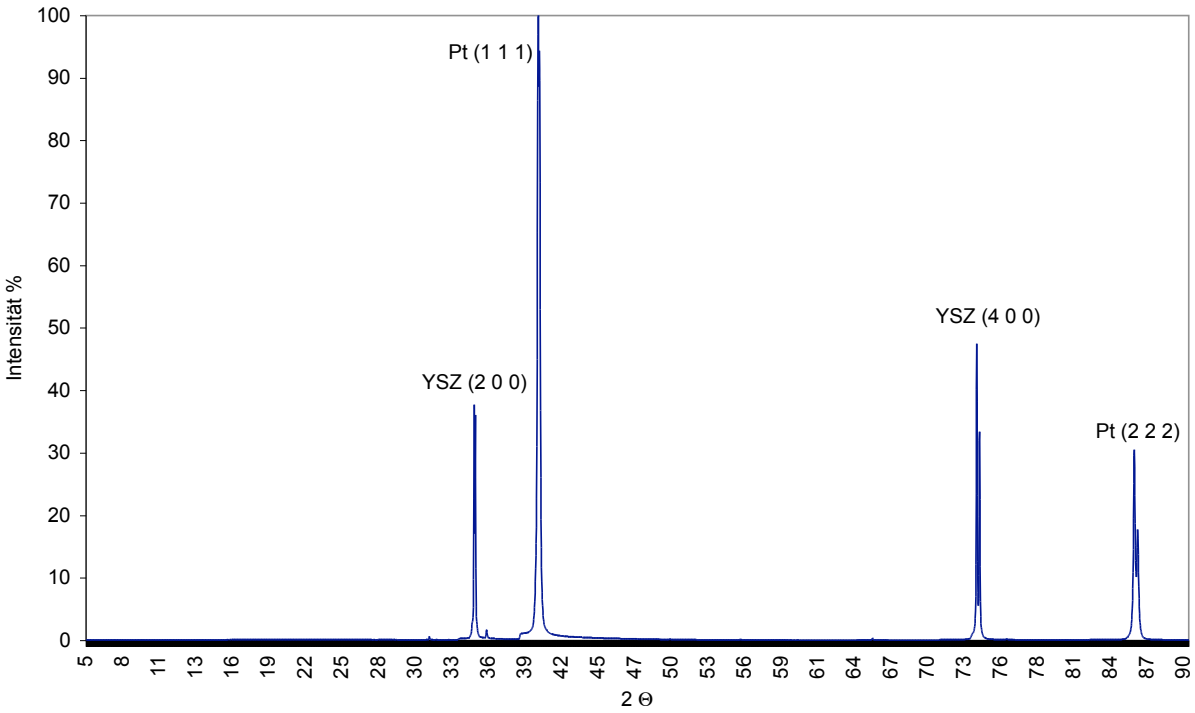


Abbildung 5.3: XRD-Auswertung

gute Übereinstimmung der Messwerte mit den Ersatzschaltbildern gefunden werden, jedoch sollte nicht darüber hinweggesehen werden, dass es vor allem auf die Deutung der zugrunde liegenden chemischen und physikalischen Vorgänge ankommt. Prinzipiell gilt in der vorliegenden Arbeit das Interesse dem Widerstand, der sich aufgrund der Ionen- und Elektronenleitung durch das YSZ-Substrat ergibt. Die Impedanzwerte der Probe können im Allgemeinen zu mehreren charakteristischen Halbkreisen in der komplexen Zahlenebene führen, wenn man bei der Messung den Frequenzbereich breit genug wählt. Den Schnittpunkten dieser Halbkreise mit der Realachse der Impedanz sind Teilschritte zuzuordnen wie Ionenleitung, Ein- und Ausbaureaktion an den Elektroden und Ladungstransport durch Korngrenzen [11], [8]. Halbkreise aufgrund der Bewegung durch/an Korngrenzen gibt es in diesem Fall durch die Verwendung von YSZ-Einkristallen ohnehin nicht. Der Widerstand, der der Leitfähigkeit von YSZ entspricht, wurde mittels „Z-View“ berechnet. Diese Vorgehensweise diente als Ausgangspunkt, um den ohmschen Widerstand der Ionen- und Elektronenleitung und damit die spezifische Leitfähigkeit des YSZ zu erhalten. Die Elektrodenreaktion wurde zwar ebenfalls untersucht, durch ihren bei diesen

Temperaturen hohen (und dadurch) schlecht zu fittenden Widerstandsanteil wurde ihr jedoch nur qualitative Beachtung geschenkt.
Jedem Schritt, der zum Ladungstransport beiträgt (Ionen-bzw. Elektronenleitung, Elektrodenreaktion), wurde jeweils ein RQ-Glied zum Fitten der Ergebnisse in „Z-View“ zugeordnet. Das „Q“-Glied wird anstatt einer idealen Kapazität aus Gleichung (3.40) verwendet und beachtet eventuelles nichtideales Verhalten der Kapazität und Abweichungen von idealen Halbkreisen. Der Ausdruck für die Impedanz der Kapazität

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \tag{5.1}$$

ändert sich zu

$$Z_Q = \frac{1}{(i\omega)^n Q} \tag{5.2}$$

Dieser Ausdruck wird als constant phase element (CPE) bezeichnet und geht für n=1 in den idealen Zustand C=Q über. Aus Q-Elementen mit n-Werten nahe bei 1 lässt sich eine Kapazität mit Gleichung 5.3 berechnen [15].

$$C = (R^{1-n} \cdot Q)^{\frac{1}{n}} \tag{5.3}$$

5.3 Impedanz der ungefärbten Probe

5.3.1 Leitfähigkeit von YSZ bei 350°C

Die gemessenen Spektren zeigen einen vollständigen Bulk-Halbkreis in einem Frequenzbereich von $10^5 - 5 \times 10^3$ Hz. Unterhalb, von $5 \times 10^3 - 0,5$ Hz, erkennt man einen weiteren Kreisbogen der bei der (relativ) niedrigen Temperatur nur einen Bruchteil des Elektroden-Halbkreises darstellt, siehe Abbildung 5.4. Für die Auswertung wurden die Spektren mit einem Schaltbild gefittet, das aus zwei seriell geschalteten RQ- Gliedern besteht. Diese sollten in der komplexen Zahlenebene zwei Halbkreise ergeben, vorausgesetzt die Relaxationsfrequenzen unterscheiden sich stark genug, siehe Kapitel 3.3. Die zum Ladungstransport im Volumen gehörigen so genannten Bulk-Halbkreise entwickelten sich innerhalb der gemessenen Frequenzbereiche fast immer zur Gänze und konnten deshalb in allen Messreihen leicht gefittet werden. Die Kreisbögen bei niedrigen Frequenzen weisen jedoch hohe Ungenauigkeiten auf, die bei höheren Temperaturen behebbar sind [16].

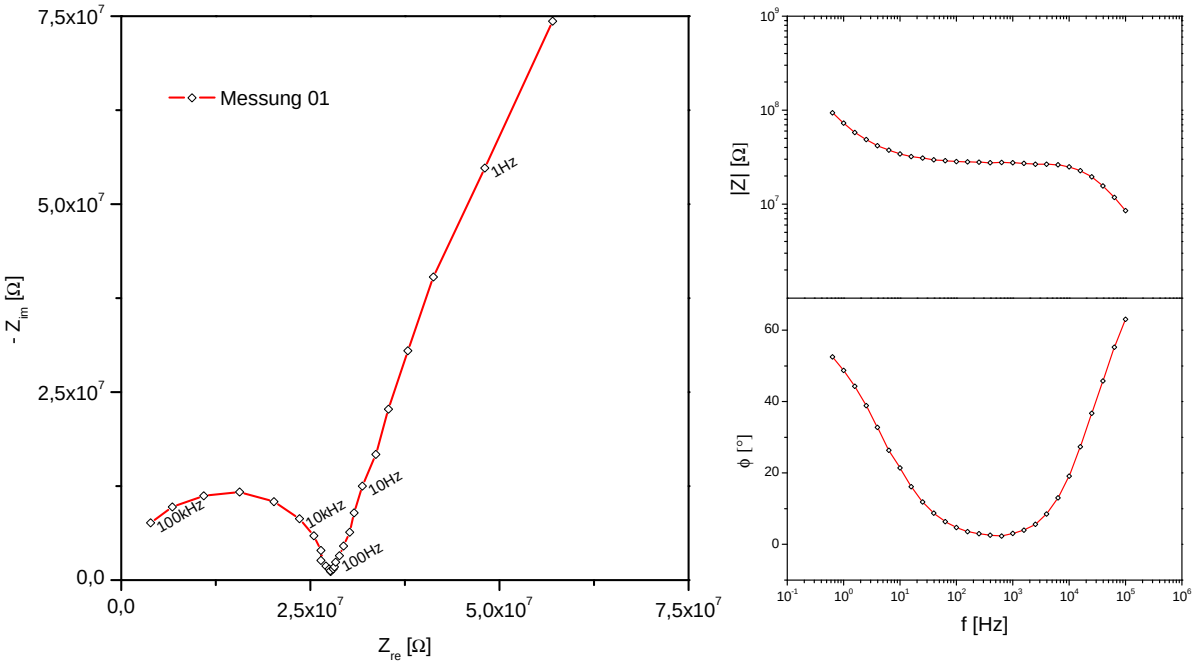


Abbildung 5.4: Impedanzspektrum der ungefärbten Probe

Tabelle 5.1: Realteil des Bulk-Halbkreises

Messung	$\bar{R}$ [Ω]	$\sqrt{\mathrm{Var(R)}}$	$\bar{C}$ [F]	$\sqrt{\mathrm{Var(C)}}$
350blackpr21kf1-13	$2,83 \times 10^7$	3,90%	$2,03 \times 10^{-13}$	3,69%
350blackpr21kf14	$2,96 \times 10^7$	0,94%	$2,03 \times 10^{-13}$	0,41%
350blackpr21kf15-17	$2,83 \times 10^7$		$2,23 \times 10^{-13}$	
350blackpr21kf18-20	$2,71 \times 10^7$		$2,25 \times 10^{-13}$	
350blackpr21kf21-24	$3,56 \times 10^7$		$2,11 \times 10^{-13}$	
350blackpr21kf25-46	$2,64 \times 10^7$	15,90%	$2,09 \times 10^{-13}$	5,72%
350blackpr21kf51-52	$2,81 \times 10^7$		$2,10 \times 10^{-13}$	
350blackpr21kf53-68	$2,17 \times 10^7$	14,66%	$2,04 \times 10^{-13}$	3,40%
350blackpr21kf69-71	$3,02 \times 10^7$		$1,96 \times 10^{-13}$	
Gesamte Messreihe	$2,79 \times 10^7$	15,20%	$2,06 \times 10^{-13}$	4,79%

Dieser Kreisbogen, der einen Teil der Elektroden-Impedanz darstellt, wäre bei den angewandten Temperaturen nicht vollständig messbar, selbst wenn man den Frequenzbereich der Messung in den mHz-Bereich verlegen würde. Dem Kreisbogen kam aus diesem Grund im weiteren Verlauf nur eine untergeordnete Rolle zuteil. Dessen erhaltenen Widerstandswerte variieren zwischen 10^{15} und 10^{20} Ohm und sind wenig verlässlich.

Nichtsdestotrotz stellen sie aber für weitere Messungen eine Orientierungshilfe dar. Im Gegensatz dazu sind die gefitteten Bulk-Widerstandswerte die Grundlage für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit gemäß Gleichung 3.39. Wie Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, zeigen zwei dieser Messungen im ungefärbten Fall eine deutlich höhere Standardabweichung als die restliche Messreihe. Wenn man dies mit den Spezifikationen vergleicht (siehe Tabelle 4.5) so sieht man, dass diese Abweichungen bei Messungen auftreten, die bei einem sehr hohen Frequenzbereich von 7×10^5 Hz bzw. einer geringen Messamplitude von 0,05 V durchgeführt wurden. Sobald man die obere Grenze für den Frequenzbereich auf 2×10^5 Hz einschränkt, verringert sich die Abweichung, was auch als Anlass genommen wurde bei den restlichen Messungen in diesem Bereich und/oder bei höheren Amplituden zu messen.

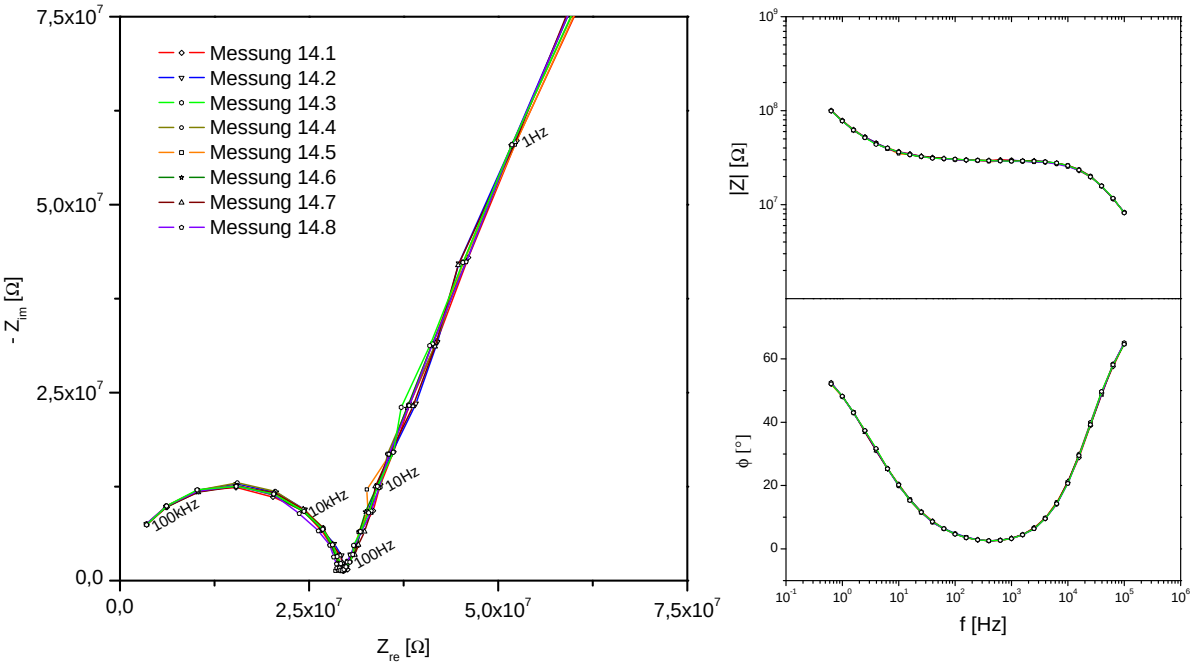


Abbildung 5.5: Mehrere Impedanzspektren der ungefärbten Probe von einer einzigen Mikroelektrode

Der Mittelwert des Widerstandes beträgt $2,79 \times 10^7$ Ω bzw. weist eine spezifische Leitfähigkeit von $2,24 \times 10^{-4}/(\Omega\mathrm{m})$ auf. Dieser Wert gilt als Vergleichsgrundlage für die kommenden Messungen. Die Kapazitäts-Mittelwerte $\bar{C}$ [F] wurden laut Gleichung (5.3) aus den gefitteten R- und Q-Werten des Ersatzschaltbildes errechnet. Es sind bei den Messungen innerhalb dieser Arbeit nur Standardabweichungen errechnet worden, wenn es mehr als 5 Einzelmessungen gab. So wurde bei der aus 3 Einzelmessungen bestehenden

Messreihe 350blackpr21kf15-17 darauf verzichtet. Die niedrigste Abweichung innerhalb der Messreihe weist 350blackpr21kf14 auf, deren Spektren alle auf derselben Mikroelektrode durchgeführt wurden.

5.3.2 Leitfähigkeit von YSZ bei 200°C - 350°C

Die nächste Messreihe wurde bei einer Amplitude von 1 V und einem Frequenzbereich von $2\times10^5-5\times10^2$ Hz ausgeführt, siehe Kapitel 4.4.2. Der Mittelwert bei 350°C stimmt mit dem von Tabelle 5.1 sehr gut überein. Dies zeigt folgendes:

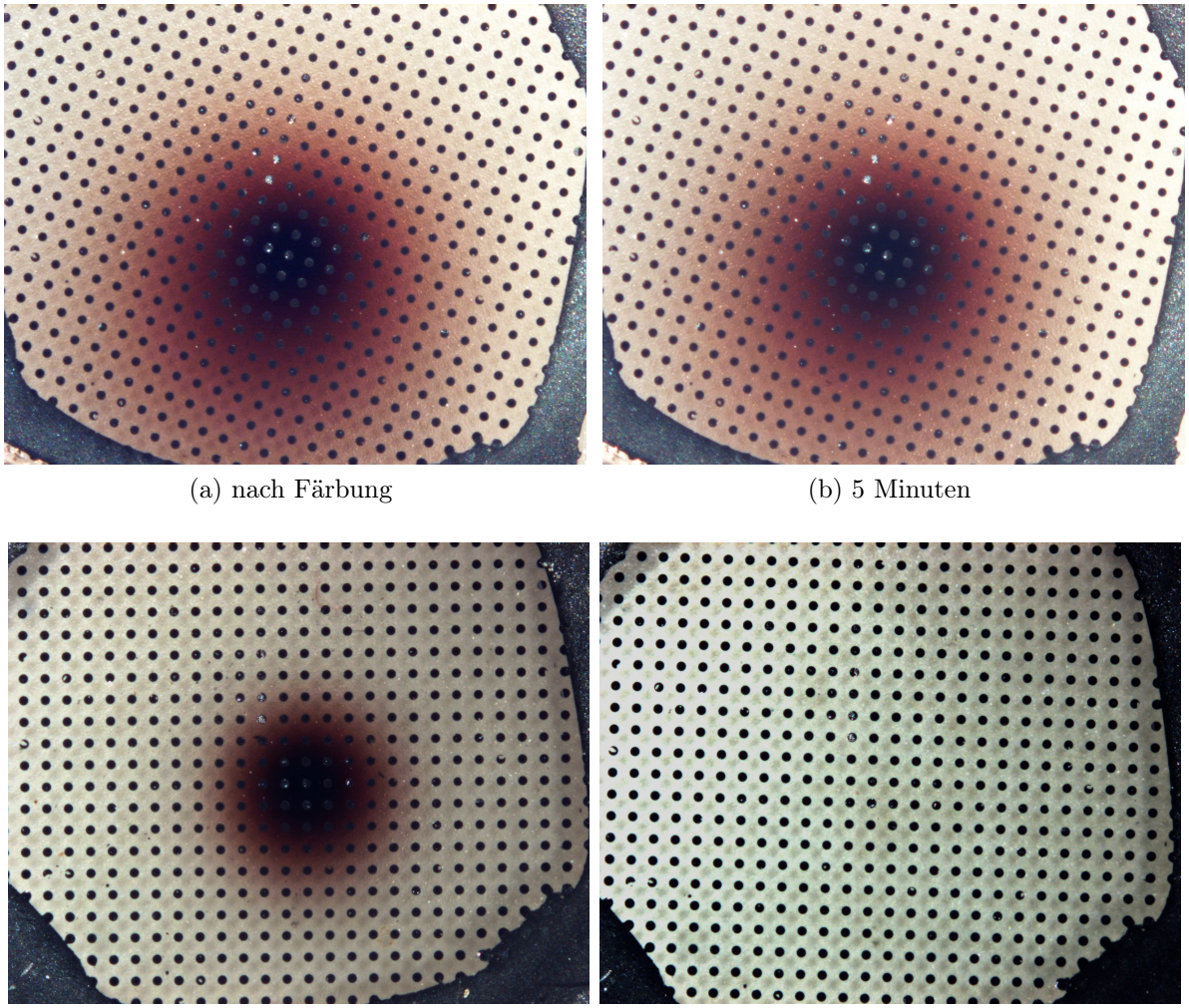
- Die gemessenen Bulk-Widerstände sind (in diesen Spannungsbereichen) unabhängig von der Höhe der Messamplitude.
- Die Probe gleicht sich innerhalb von einer Minute gut an die Temperatur des Ofens an, die Messwerte unter 350°C sind trotz rascher Temperaturänderung verlässlich.
- Die relativ hohe, untere Frequenzgrenze des Bulk-Halbkreises von 500 Hz führt nicht zu merkbaren Abweichungen.

Tabelle 5.2: Spezifische Leitfähigkeit der ungefärbten Probe bei 200°C - 350°C

Messung	$\bar{R}\,[\Omega]$	$\bar{\sigma}\,[1/(\Omega m)]$	$\sqrt{Var(R)}$	$\overline{C}\,[F]$	$\sqrt{Var(C)}$
200blackpr22kf1	$7,06\times10^9$	$8,85\times10^{-7}$	7,09%	$1,28\times10^{-13}$	
210blackpr22kf1	$4,64\times10^9$	$1,35\times10^{-6}$	2,36%	$1,34\times10^{-13}$	0,76%
220blackpr22kf1	$3,36\times10^9$	$1,86\times10^{-6}$	1,90%	$1,43\times10^{-13}$	0,75%
230blackpr22kf1	$2,45\times10^9$	$2,55\times10^{-6}$	3,81%	$1,51\times10^{-13}$	0,65%
240blackpr22kf1	$1,67\times10^9$	$3,74\times10^{-6}$	4,45%	$1,58\times10^{-13}$	0,20%
250blackpr22kf1	$1,14\times10^9$	$5,51\times10^{-6}$	1,45%	$1,64\times10^{-13}$	0,49%
260blackpr22kf1	$8,20\times10^8$	$7,62\times10^{-6}$	0,96%	$1,72\times10^{-13}$	0,39%
270blackpr22kf1	$3,93\times10^8$	$1,59\times10^{-5}$	1,70%	$1,68\times10^{-13}$	0,53%
280blackpr22kf1	$2,69\times10^8$	$2,32\times10^{-5}$	2,72%	$1,70\times10^{-13}$	0,51%
290blackpr22kf1	$2,28\times10^8$	$2,74\times10^{-5}$	1,97%	$1,81\times10^{-13}$	0,87%
300blackpr22kf1	$2,26\times10^8$	$2,77\times10^{-5}$	2,15%	$1,96\times10^{-13}$	0,58%
310blackpr22kf1	$1,34\times10^8$	$4,66\times10^{-5}$	4,41%	$1,93\times10^{-13}$	0,72%
320blackpr22kf1	$9,86\times10^7$	$6,34\times10^{-5}$	4,33%	$1,98\times10^{-13}$	1,10%
330blackpr22kf1	$6,12\times10^7$	$1,02\times10^{-4}$	3,53%	$1,95\times10^{-13}$	1,83%
340blackpr22kf1	$4,27\times10^7$	$1,46\times10^{-4}$	1,77%	$1,94\times10^{-13}$	1,51%
350blackpr22kf1	$2,90\times10^7$	$2,16\times10^{-4}$	4,07%	$1,92\times10^{-13}$	1,56%

Da hier der Frequenzbereich so gewählt worden ist, dass ausschließlich der Bulk-Halbkreis im Spektrum zu sehen ist, ist es auch nicht notwendig mit einer Ersatzschaltung von zwei seriellen RQ-Gliedern die Ergebnisse zu fitten, da ein RQ-Glied ausreicht.

5.4 Morphologie des gefärbten Bereiches



(a) nach Färbung (b) 5 Minuten

(c) 25 Minuten (d) 50 Minuten

Abbildung 5.6: Relaxation der Färbung

Die Färbung, die sich während der elektrochemischen Reduktion in stabilisierten Zirconium-Proben ausbildet, wurde hinsichtlich ihrer Morphologie [2] und Farbe [2] bereits diskutiert. Es wurde teils von einer instabilen Front berichtet [2], die fingerähnliche Strukturen aufweist und sich in inhomoger Weise von der Kathode bis zur Anode durch

das Material bewegt. Abbildung 5.6a entspricht dem Zustand unmittelbar nach einer Färbung. Man erkennt, dass die Färbung unter den in 4.4.3 erwähnten Bedingungen, eine stabile Front ausbildet. Diese entwickelt sich sofort mit dem Anlegen der Spannung und bedeckt bis zum Ablauf der 40 Sekunden Färbezeit die Probe zumindest zur Hälfte. Dies wurde ausnahmslos bei allen Reduktionen beobachtet. Sobald man die Spannung wieder abschaltet, weicht die Färbung langsam zurück, wobei die Geschwindigkeit des Rückganges von der Temperatur abhängt und problemlos ohne zusätzliche Geräte beobachtet werden kann. Je tiefer die Temperatur während dem Rückgang ist, desto langsamer relaxiert die Färbung. Nimmt man die Probe unmittelbar nach dem Anlegen der Spannung vom Ofen, so „friert“ die Färbung für Monate ein.

5.5 Impedanz des Färbezentrums bei 350°C

Die Messamplitude wurde bewußt höher als bei den ungefärbten Proben gewählt, da unmittelbar nach der Färbung durch die entstandene Differenz am chemischen Potential (siehe Gleichung (3.34)) vermutlich eine Spannung an der Probe anliegt [2]. Diese verhindert die Kleinsignalmessung, sodass als Amplitude 1 V gewählt worden ist. Dennoch bilden die ersten Spektren keine Halbkreise aus.

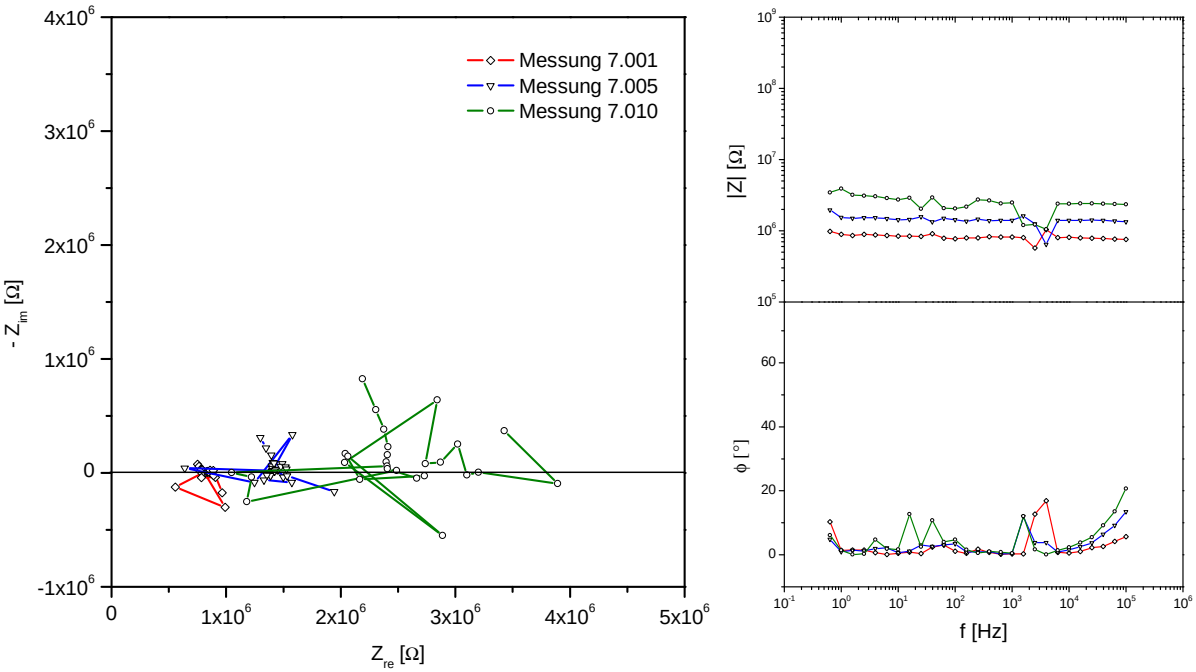


Abbildung 5.7: Spektren des Färbezentrum zu $t = 66s$, $t = 218s$ und $t = 408s$

Bis auf wenige Messungen (siehe Tabelle 4.6) wurden alle in einem Frequenzbereich von $10^5 - 0,5$ Hz durchgeführt. Eventuelle Veränderungen des Elektroden-Halbkreises bzw. des von 5000-0,5 Hz ersichtlichen Kreisbogens, sollten dadurch zu sehen sein. Die Spektren sind trotz der Berücksichtigung des Elektroden-Kreisbogens nicht vom ersten Spektrum an durch zwei serielle RC-Glieder, sondern nur durch ein RQ-Glied gefittet worden. In Abbildung 5.7 erkennt man sofort, dass zwei RQ-Glieder keinen Sinn machen würden. Nach jeder Färbung brechen die Halbkreise auf Punkte zusammen, die man bei sehr viel kleineren Impedanzwerten als bei ungefärbten Proben anfindet. Erst nach einiger Zeit formieren diese Punkte wieder Halbkreise. Zuerst jedoch befinden sie sich alle knapp oberhalb der Impedanz-Realachse und weisen somit auf ein annähernd ohmsches Verhalten der YSZ-Probe hin, wie man auch dem Bode-Diagramm in Abbildung 5.7 entnehmen kann. Beginnend bei hohen Frequenzen, ist ein Ansatz des Bulk-Halbkreises beispielsweise bereits bei Spektrum Nr. 5 der Messung 350blackpr21pocv7 ersichtlich.

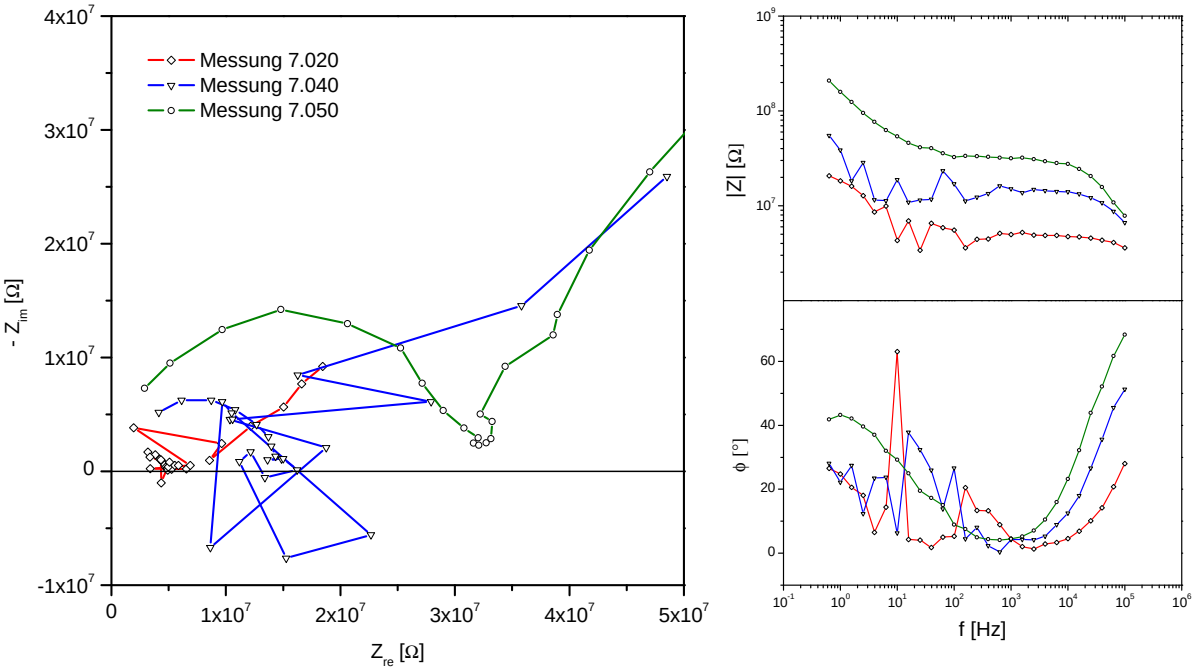


Abbildung 5.8: Spektren des Färbezentrum zu $t = 788s$, $t = 1548s$ und $t = 1928s$

Hier ist das Fitten mit nur einem RQ-Glied für den Bulk-Halbkreis sinnvoll. Im Frequenzbereich unterhalb von 5000 Hz reissen jedoch die Punkte aus dem halbkreisförmigen Spektrum zunächst aus Dies ist die Frequenz, die dem rechten Schnittpunkt des Bulk-Halbkreises mit der Realachse entspricht. Wie man in Abbildung 5.8 sieht, ist bei Spektrum Nr. 40 der Bulk-Halbkreis bereits stark ausgebildet, der Schnittpunkt mit

der Realachse verschiebt sich jedoch zu größeren Impedanzwerten bis Spektrum Nr. 50. Gleichzeitig beginnt sich der Elektroden-Kreisbogen rasch zu stabilisieren (bis zum Spektrum Nr. 45 nicht erkenntlich(!)) und nimmt innerhalb der nächsten 70 Spektren zunehmend größere Radien an, siehe Abbildung 5.9.

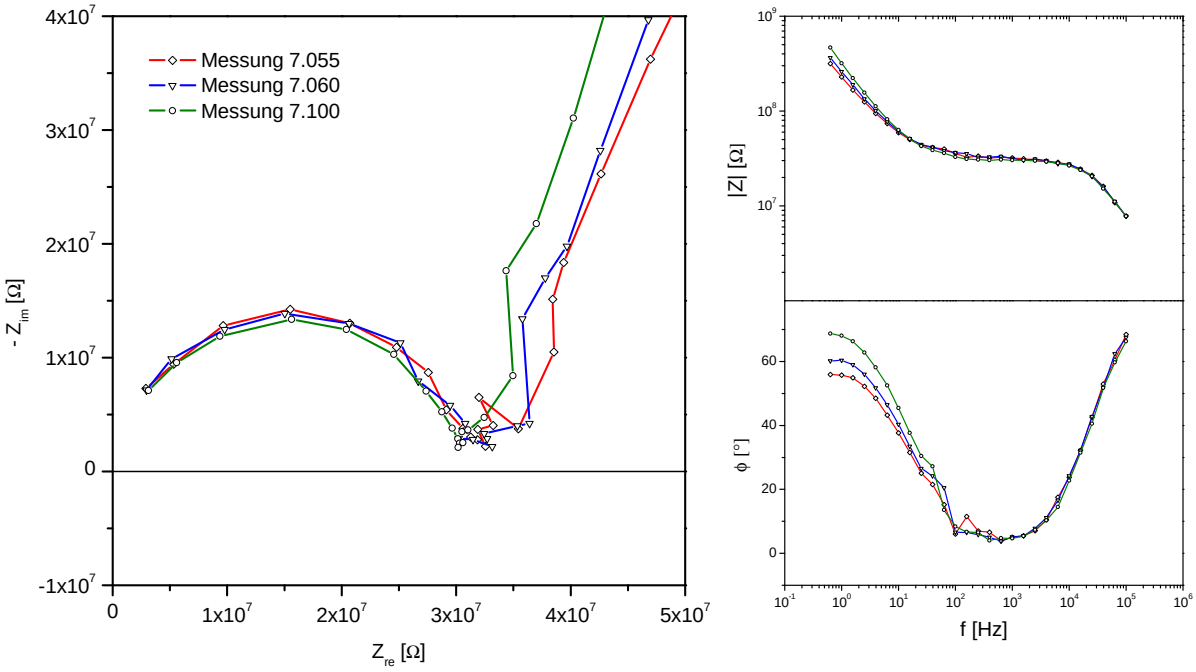


Abbildung 5.9: Spektren des Färbezentrums zu $t = 2118s$, $t = 2308s$ und $t = 3828s$

Zwischen den Spektren vergehen nur 38 Sekunden, das heisst, dass innerhalb der Spektren Nr. 46 - 49 bzw. innerhalb von ca. zwei Minuten sich der Elektrodenwiderstand um ein Vielfaches ändert. Bis zum Spektrum Nr.119 ist es nur noch der Elektroden-Halbkreis, der Veränderungen unterliegt. Der Bulk-Halbkreis variiert nicht mehr.

Relaxation des Widerstandes des Elektroden-Kreisbogens und des Bulk-Halbkreises

Die zeitliche Änderung des Mittelwertes der gefitteten Bulk-Halbkreise und Elektroden-Kreisbögen sämtlicher Spektren der Messungen 350blackpr21pocv1-21 wurden einerseits in die Abbildung 5.10, andererseits in die Abbildung 5.11 aufgetragen. Sie stellen den Mittelwert aus 21 Einzelmessungen, bestehend aus jeweils bis zu 120 Spektren dar. Um die Übersichtlichkeit zu bewahren, wurde in der Tabelle 5.3 nur der Widerstands-Mittelwert des ersten Spektrums nach der Färbung eingetragen. Wie oben

bereits erwähnt, regeneriert sich der Elektroden-Kreisbogen wesentlich später als der Bulk-Halbkreis. Es wurde beobachtet, dass er sich bei einigen Messungen bereits ab dem Spektrum Nr. 25 zeigte, bei anderen hingegen erst ab Spektrum Nr. 46. Darüber hinaus weichen die gefitteten Elektroden-Widerstandswerte sehr stark voneinander ab, ganz im Gegensatz zu den Werten der Bulk-Halbkreise.

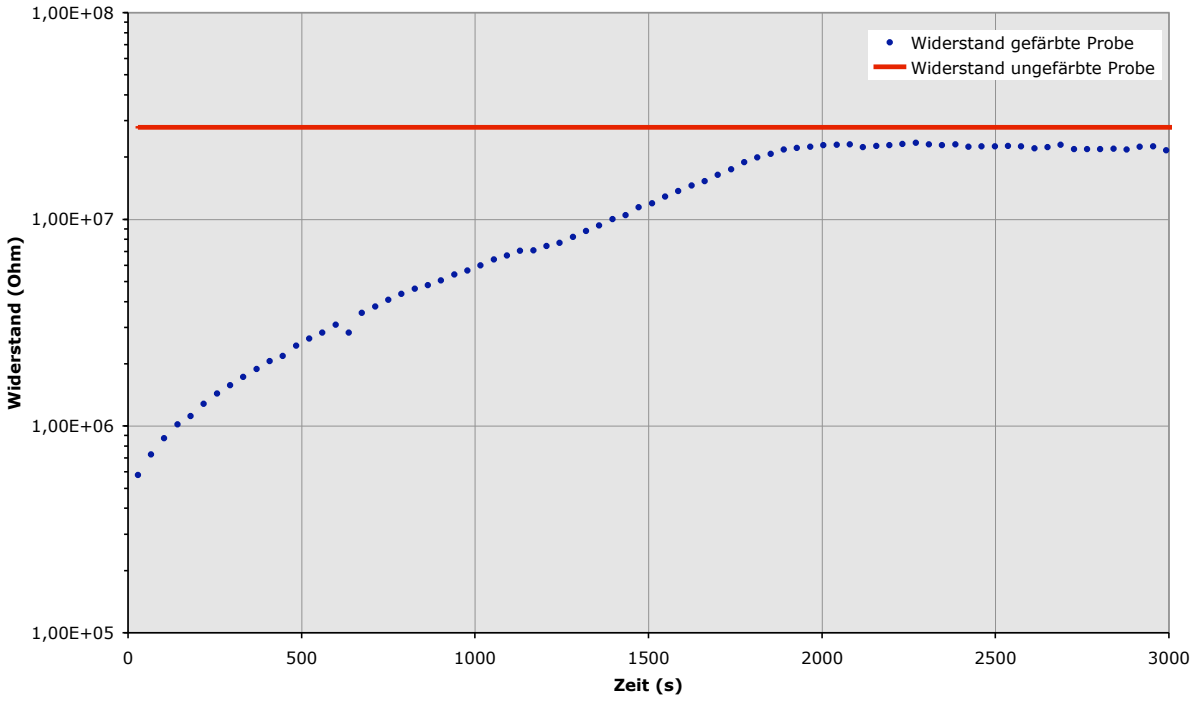


Abbildung 5.10: Relaxation des Bulk-Widerstand-Mittelwertes bei 350°C

Relaxation der Kapazitat des Bulk-Halbkreises

Die Abbildung 5.12 stellt die zeitliche Änderung des Mittelwertes der Bulk-Kapazität aus Tabelle 5.3 dar. Um einen Vergleich darzustellen, wurde der Kapazitätswert der ungefärbten Probe aus Tabelle 5.1 als Horizontale hinzugefügt. Einen Unterschied gibt es kaum zu erkennen. Die zwei Kurven gehen nach 2000 Sekunden ineinander über, dies trifft zeitlich mit der Ausbildung des Plateaus des Bulk-Widerstandes aus Abbildung 5.10 überein. Die Kapazitätswerte aus Tabelle 5.3 sind nicht diejenigen des ersten aufgenommenen Spektrums, sondern diejenigen nach 400 Sekunden. Unmittelbar nach der Färbung zeigten die Auswertung mit „Z-View“ zu hohe Abweichungen.

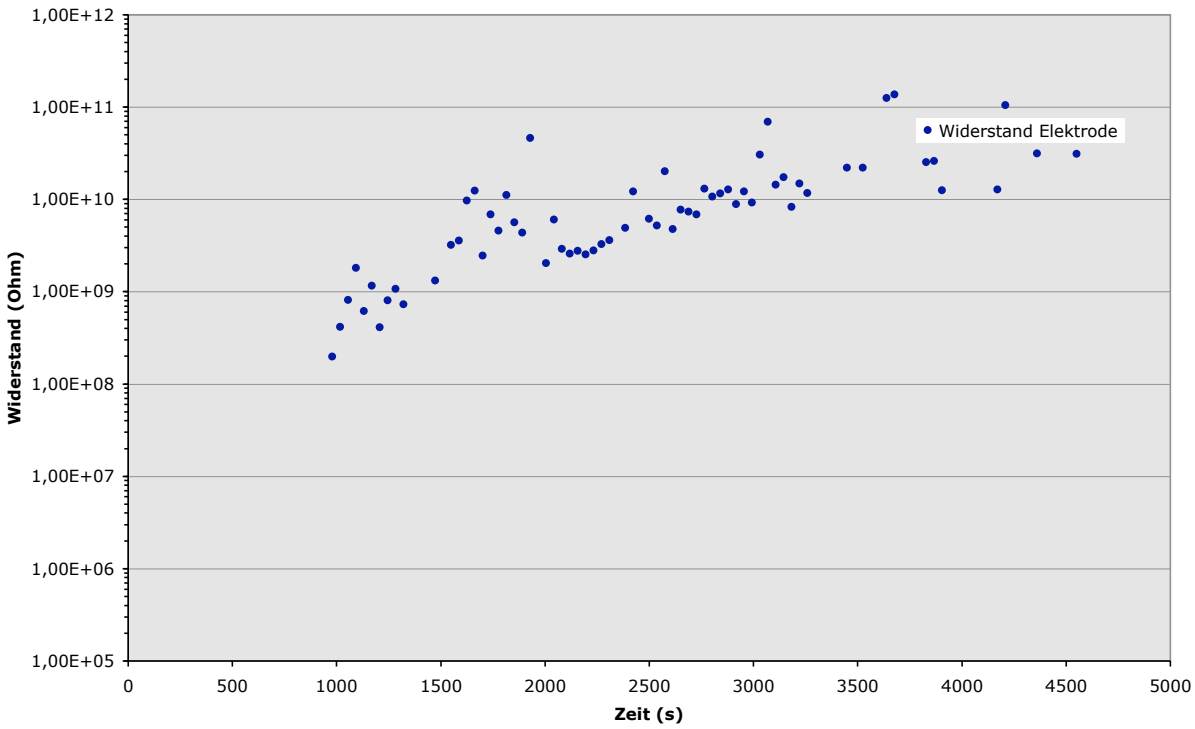


Abbildung 5.11: Relaxation des Elektroden-Kreisbogens bei 350°C

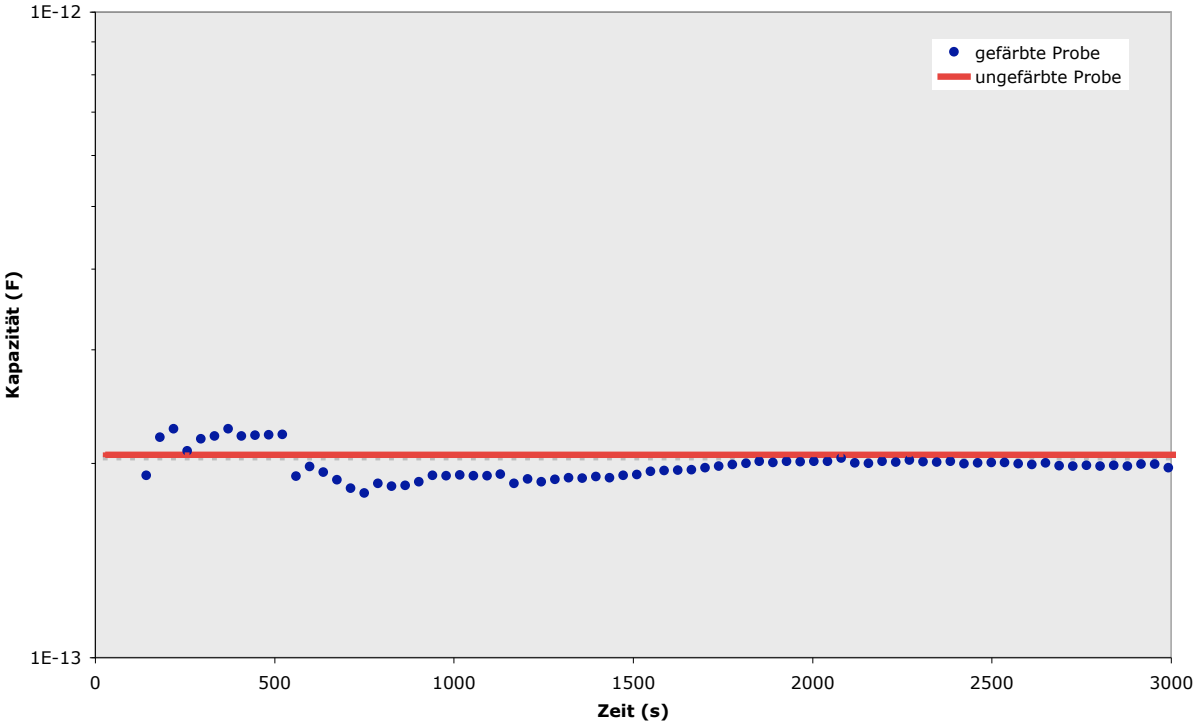


Abbildung 5.12: Relaxation der Kapazität des Bulk-Halbkreises bei 350°C

5.5.1 Leitfähigkeit des Färbezentrums

Tabelle 5.3: Spezifische Leitfähigkeit der gefärbten Probe bei 350°C

Messung	$\overline{\mathrm{R}}\,[\Omega]$	$\overline{\sigma}\,[1/(\Omega\mathrm{m})]$	$\sqrt{\mathrm{Var(R)}}$	$\overline{\mathrm{C}}\,[\mathrm{F}]$	$\sqrt{\mathrm{Var(C)}}$
350blackpr21pocv1-cv2	$5,61 \times 10^5$	$1,12 \times 10^{-2}$		$2,52 \times 10^{-13}$	
350blackpr21pocv5-cv17	$5,71 \times 10^5$	$1,10 \times 10^{-2}$	6,43%	$2,35 \times 10^{-13}$	14,97%
350blackpr21pocv18-cv20	$6,99 \times 10^5$	$0,90 \times 10^{-2}$		$1,25 \times 10^{-13}$	
350blackpr21pocv21	$5,09 \times 10^5$	$1,23 \times 10^{-2}$		$2,86 \times 10^{-13}$	
Gesamte Messreihe	$5,87 \times 10^5$	$1,08 \times 10^{-2}$	11,2%	$2,20 \times 10^{-13}$	25,66%

Die gefitteten Widerstandswerte der Bulk-Halbkreise werden gemäß Gleichung (3.39) in spezifische Leitfähigkeitswerte umgerechnet. Der Mittelwert des ersten Spektrums unmittelbar nach der Färbung wird in Tabelle 5.3 angegeben. Er zeigt eine Standardabweichung von umgerechnet 10,1%, siehe Tabelle 5.3. Dies ist ein Wert der sogar niedriger ist als bei den ungefärbten Proben (siehe Tabelle 5.1). Ein weiterer Vergleich zeigt, dass das YSZ eine spezifische Leitfähigkeit aufweist, die um einen Faktor 48 höher ist als die Leitfähigkeit der ungefärbten Probe. Durch die winzigen Abmessungen der Mikroelektroden spiegeln diese Messungen das Verhalten der Probe in einem Bereich sehr nah an der Mikroelektrode wieder, siehe Kapitel 3.2. Da die erste Messung nur nach einer Verzögerung aufgenommen werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass die spezifische Leitfähigkeit nach Abschalten der Gleichspannung kurzfristig einen noch höheren Wert angenommen hat. Die Messungen 350blackpr21pocv18-350blackpr21pocv20 zeigen die größte Abweichung vom Mittelwert. Dies sind die Messungen, die in einem zu hohen Frequenzbereich (7×10^5 Hz) durchgeführt worden sind.

5.5.2 Zeitliche Relaxation der Leitfähigkeit im Färbezentrum

Der zeitliche Verlauf des in Tabelle 5.3 ermittelten Leitfähigkeits-Mittelwertes weist ein Plateau auf, dass nach ungefähr 2000 Sekunden erreicht wird, siehe Abbildung 5.15. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, verläuft dieses Plateau parallel zu dem Mittelwert (Horizontale) von $2,79 \times 10^7\,\Omega$ der ungefärbten Probe aus Tabelle 5.1.

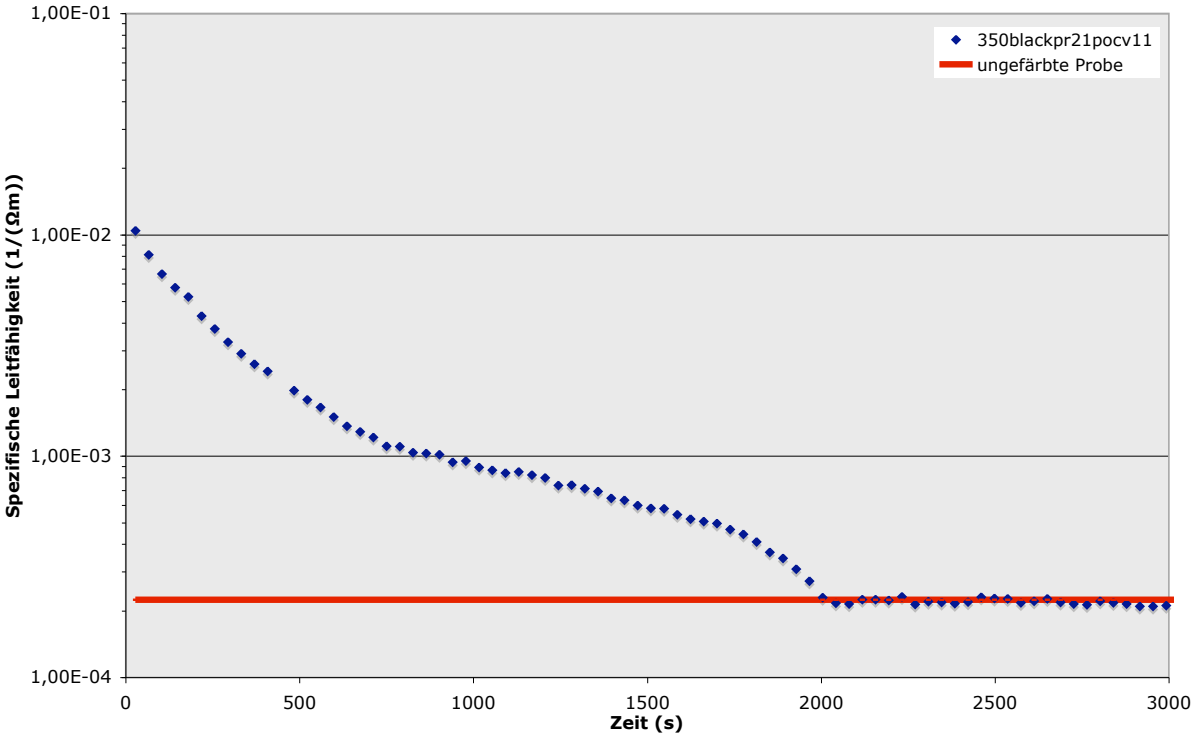


Abbildung 5.13: Relaxation des spezifischen Bulk-Leitwertes der Messung 11

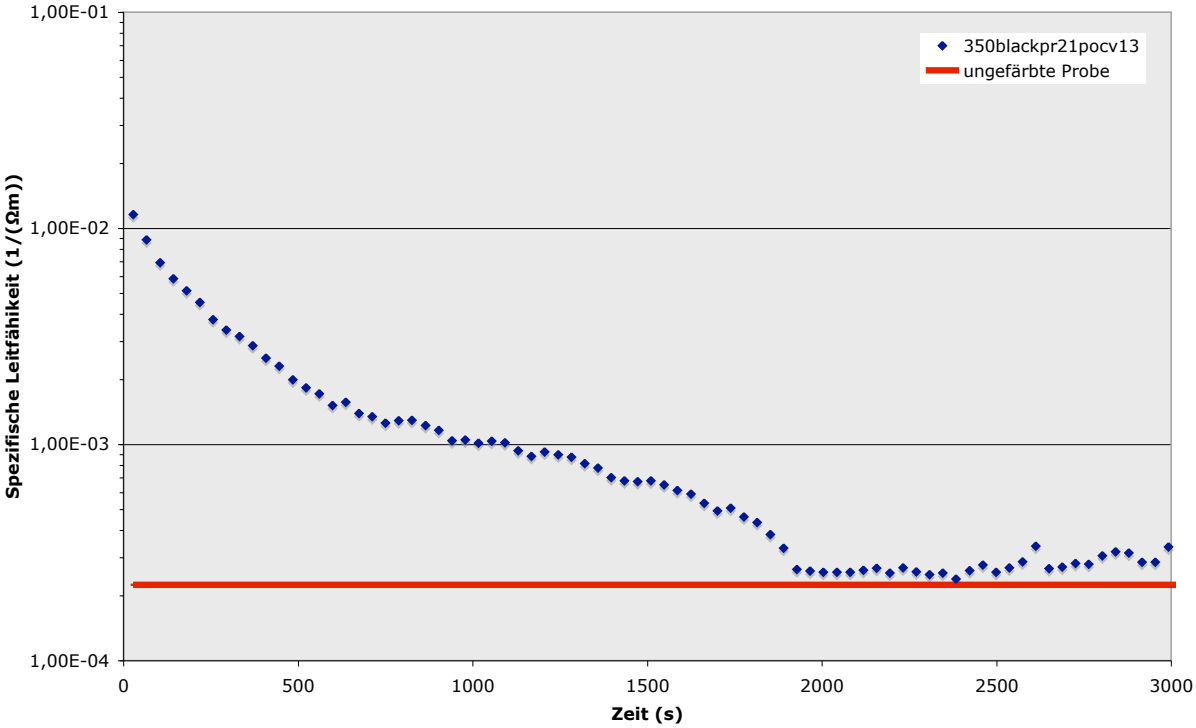


Abbildung 5.14: Relaxation des spezifischen Bulk-Leitwertes der Messung 13

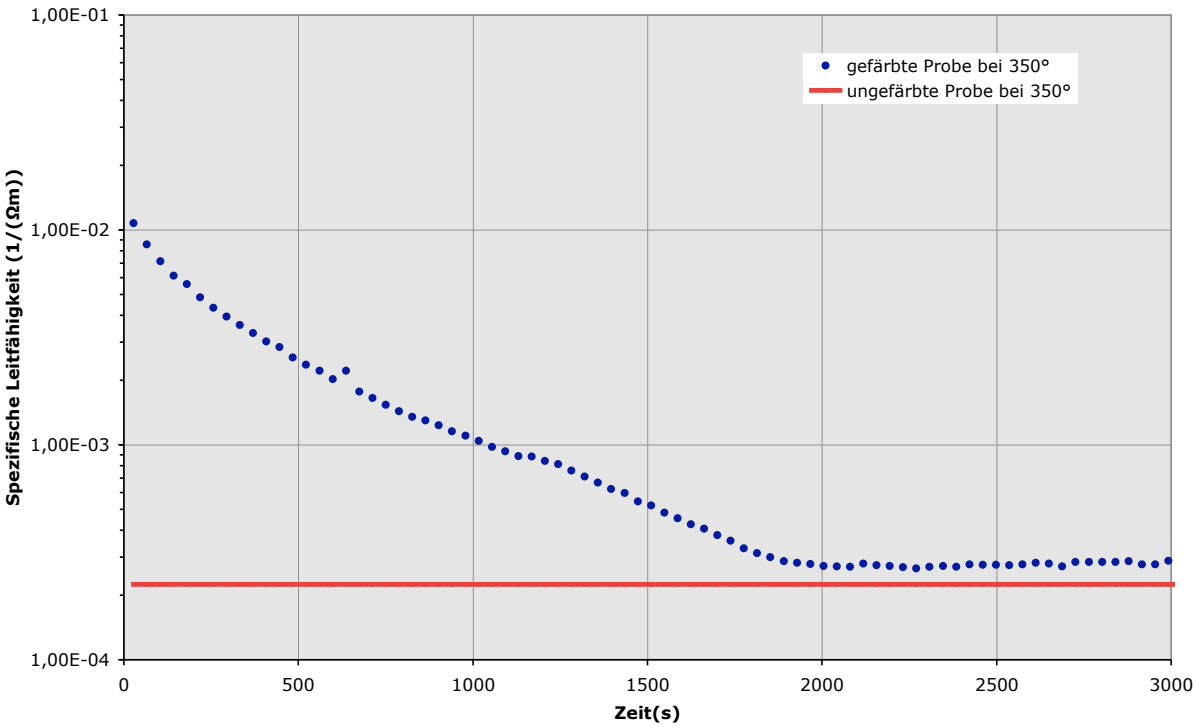


Abbildung 5.15: Die über 21 Messungen gemittelte Relaxation der spezifischen Leitfähigkeit im Färbezentrum

5.5.3 Räumliche Verteilung der Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der in Kapitel 5.3 beschriebenen impedanzspektroskopischen Abtastung der gefärbten Zone sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Mikroelektroden sind nicht nur 80μm groß, sie sind auch ebenso weit voneinander entfernt.

Tabelle 5.4: Leitfähigkeitsprofil der gefärbten Probe bei 350°C

Messung	$\overline{\mathrm{R}}\,[\Omega]$	$\overline{\sigma}\,[1/(\Omega\mathrm{m})]$	$\sqrt{\mathrm{Var(R)}}$	$\overline{\mathrm{C}}\,[\mathrm{F}]$	$\sqrt{\mathrm{Var(C)}}$
350blackpr21po1v1-1v4	$1,15 \times 10^{7}$	$5,51 \times 10^{-4}$	13,4%	$1,57 \times 10^{-12}$	30%
350blackpr21po2v1-2v3	$1,11 \times 10^{7}$	$5,80 \times 10^{-4}$		$3,08 \times 10^{-12}$	
350blackpr21po3v2-3v3	$1,58 \times 10^{7}$	$4,03 \times 10^{-4}$		$1,16 \times 10^{-12}$	
350blackpr21po4v2	$1,44 \times 10^{7}$	$4,35 \times 10^{-4}$		$1,36 \times 10^{-12}$	
350blackpr21po6v1-6v2	$1,58 \times 10^{7}$	$4,05 \times 10^{-4}$		$4,37 \times 10^{-13}$	
350blackpr21po7v2	$1,75 \times 10^{7}$	$3,58 \times 10^{-4}$		$1,01 \times 10^{-12}$	
350blackpr21po9v3	$1,44 \times 10^{7}$	$4,34 \times 10^{-4}$		$1,15 \times 10^{-12}$	

Die Mittelwerte aus Tabelle 5.4 wurden den Mittelpunkten der Mikroelektroden zugeteilt, sodass die nächstgelegene Impedanzmessung in der Abbildung 5.16 in einem Abstand von 160μm von der Kathode entfernt aufgetragen wurde. Während den Messungen schrumpfte die Färbung zwar zusammen, der abzutastende Bereich (Tabelle 5.4) blieb jedoch zur Gänze im gefärbten Bereich. Zusätzlich wurde als Vergleichswert in Abbildung 5.16 auch der Mittelwert der Leitfähigkeit der ungefärbten Probe eingezeichnet. Folgendes lässt sich sofort erkennen: Die spezifische Leitfähigkeit des gefärbten Bereiches ist nicht homogen. Den mit Abstand höchsten Wert weist die Mikroelektrode auf, die als Kathode geschaltet war. Die erste benachbarte Mikroelektrode zeigt bereits eine Leitfähigkeit, die um einen Faktor 18 kleiner ist. Das restliche Feld zeigt keine großen Unterschiede, was die Leitfähigkeit betrifft. Ab einem Abstand von 350μm zeigt sich keine wesentliche Veränderung mehr. In der Tabelle 5.4 wurde von den jeweiligen Messungen bzw. deren Mittelwerten nur der erste nach der Färbung eingetragen. In der Abbildung 5.17 wurden zusätzlich das Leitfähigkeitsprofil zum Zeitpunkt $t = 560s$, und in Abbildung 5.18 zum Zeitpunkt $t = 1130s$ veranschaulicht.

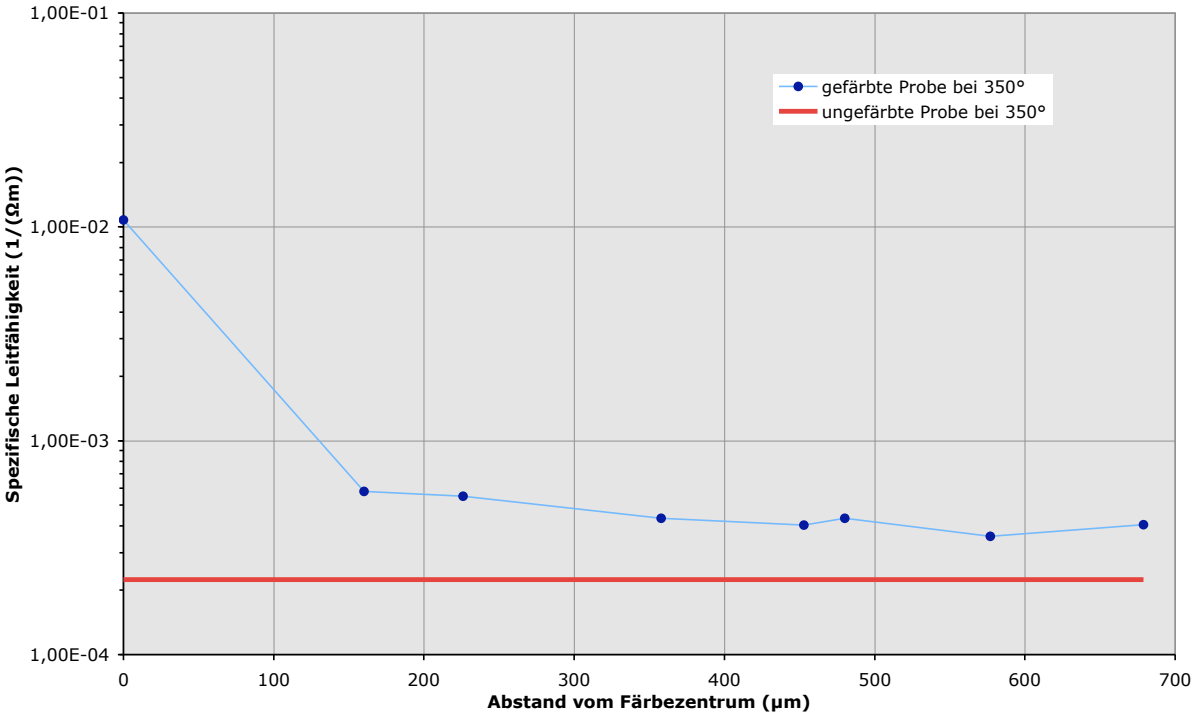


Abbildung 5.16: Ortsaufgelöste Impedanzspektroskopie der gefärbten Zone

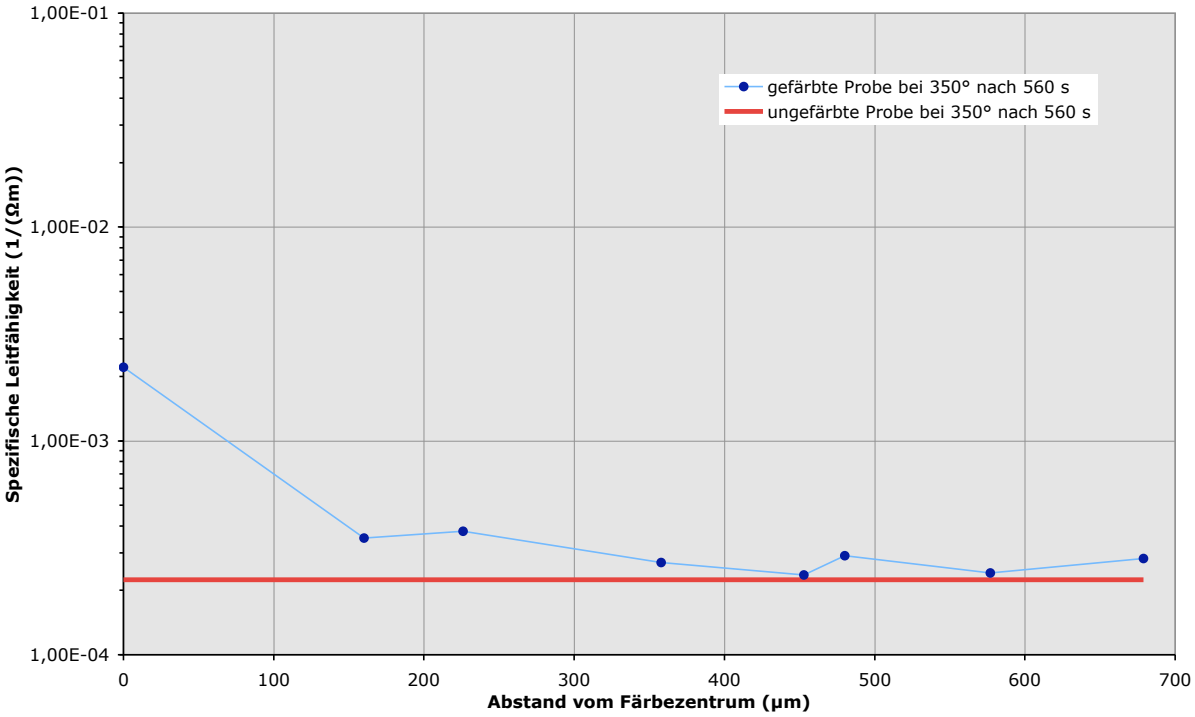


Abbildung 5.17: Ortsaufgelöste Impedanzspektroskopie der gefärbten Zone nach 560 s

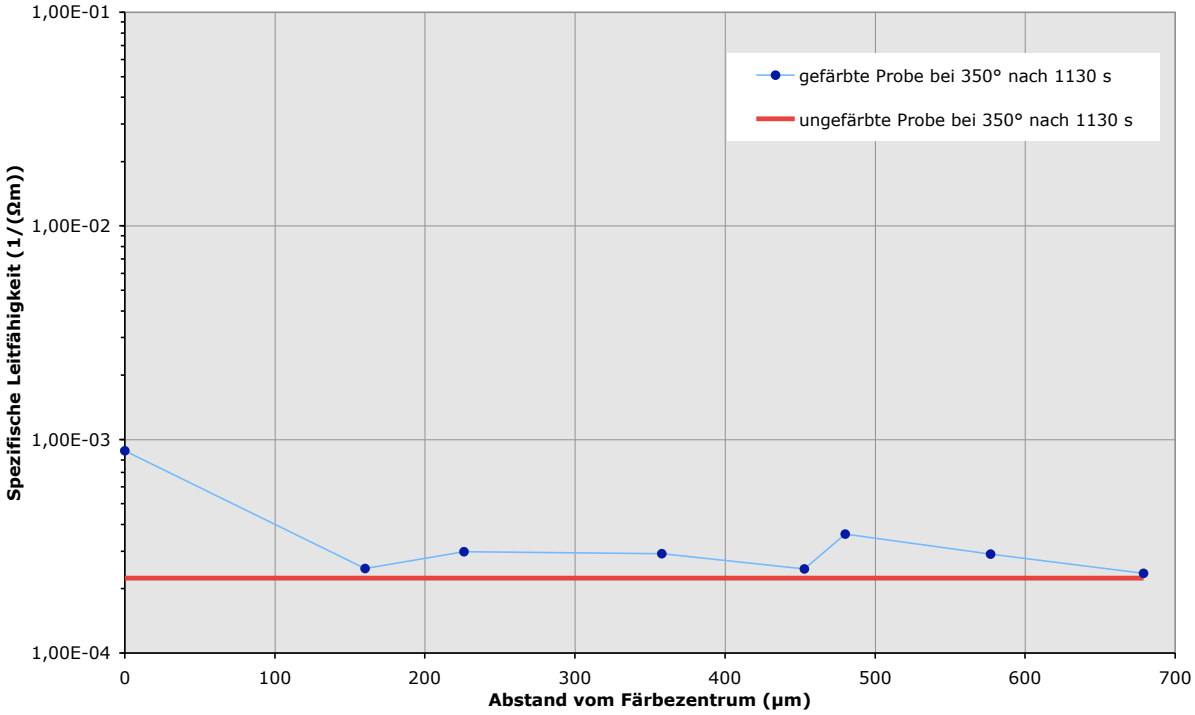


Abbildung 5.18: Ortsaufgelöste Impedanzspektroskopie der gefärbten Zone nach 1130 s

5.6 Impedanzwerte des Färbezentrums bei 200°C - 350°C

Wie in Kapitel 4.4.3 bereits beschrieben, wurde bei Temperaturen zwischen 200 und 350°C die Leitfähigkeit des Färbezentrums ermittelt. Die Mittelwerte sind in Tabelle 5.5 samt ihren Standardabweichungen dargestellt.

Tabelle 5.5: Spezifische Leitfähigkeit der gefärbten Probe zwischen 200°C - 350°C

Messung	$\overline{\mathrm{R}}\,[\Omega]$	$\overline{\sigma}\,[1/(\Omega\mathrm{m})]$	$\sqrt{\mathrm{Var(R)}}$	$\overline{\mathrm{C}}\,[\mathrm{F}]$	$\sqrt{\mathrm{Var(C)}}$
200blackpr22poc	$9,46 \times 10^{7}$	$6,61 \times 10^{-5}$	1,20%	$1,54 \times 10^{-13}$	0,62%
210blackpr22poc	$5,85 \times 10^{7}$	$1,07 \times 10^{-4}$	1,47%	$1,53 \times 10^{-13}$	0,32%
220blackpr22poc	$3,93 \times 10^{7}$	$1,59 \times 10^{-4}$	0,80%	$1,50 \times 10^{-13}$	0,50%
230blackpr22poc	$2,62 \times 10^{7}$	$2,39 \times 10^{-4}$	0,53%	$1,47 \times 10^{-13}$	0,43%
240blackpr22poc	$1,80 \times 10^{7}$	$3,47 \times 10^{-4}$	1,83%	$1,42 \times 10^{-13}$	0,62%
250blackpr22poc	$1,22 \times 10^{7}$	$5,11 \times 10^{-4}$	1,33%	$1,41 \times 10^{-13}$	0,70%
260blackpr22poc	$8,71 \times 10^{6}$	$7,18 \times 10^{-4}$	0,78%	$1,37 \times 10^{-13}$	0,49%
270blackpr22poc	$6,28 \times 10^{6}$	$9,96 \times 10^{-4}$	1,25%	$1,35 \times 10^{-13}$	0,88%
280blackpr22poc	$4,62 \times 10^{6}$	$1,35 \times 10^{-3}$	1,30%	$1,33 \times 10^{-13}$	0,96%
290blackpr22poc	$3,56 \times 10^{6}$	$1,76 \times 10^{-3}$	1,05%	$1,30 \times 10^{-13}$	0,67%
300blackpr22poc	$2,78 \times 10^{6}$	$2,25 \times 10^{-3}$	2,30%	$1,28 \times 10^{-13}$	4,19%
310blackpr22poc	$2,31 \times 10^{6}$	$2,71 \times 10^{-3}$	2,90%	$1,26 \times 10^{-13}$	1,86%
320blackpr22poc	$1,93 \times 10^{6}$	$3,23 \times 10^{-3}$	3,46%	$1,32 \times 10^{-13}$	4,52%
330blackpr22poc	$1,66 \times 10^{6}$	$3,76 \times 10^{-3}$	2,13%	$1,37 \times 10^{-13}$	4,69%
340blackpr22poc	$1,38 \times 10^{6}$	$4,53 \times 10^{-3}$	3,30%	$1,44 \times 10^{-13}$	2,82%
350blackpr22poc	$1,17 \times 10^{6}$	$5,36 \times 10^{-3}$	3,94%	$1,46 \times 10^{-13}$	10,92%

In Tabelle 5.1 zeigte sich bereits dass diese einen sehr niedrigen Wert annehmen, vorausgesetzt man führt die Spektren auf ein und derselben Mikroelektrode durch. In Abbildung 5.19 ist das Spektrum Nr. 1 von 210blackpr22poc mit dem Spektrum Nr. 1 von 210blackpr22kf1 zusammen dargestellt. In der linken Hälfte der Abildung lässt sich der Größenunterschied der Impedanzen nur erahnen, weshalb eine Vergrößerung vorgenommen worden ist. Anders als bei 350° C zeigt das Spektrum der gefärbten Probe bereits knapp nach dem Abschalten der Spannung einen schönen Bulk-Halbkreis. Da bei der Messung der Frequenzbereich 5000 Hz als untere Grenze eingestellt worden ist, gibt es keinen Elektroden-Kreisbogen zu beachten und als Ersatzschaltbild zum Fitten wird ein einzelnes RQ-Glied verwendet.

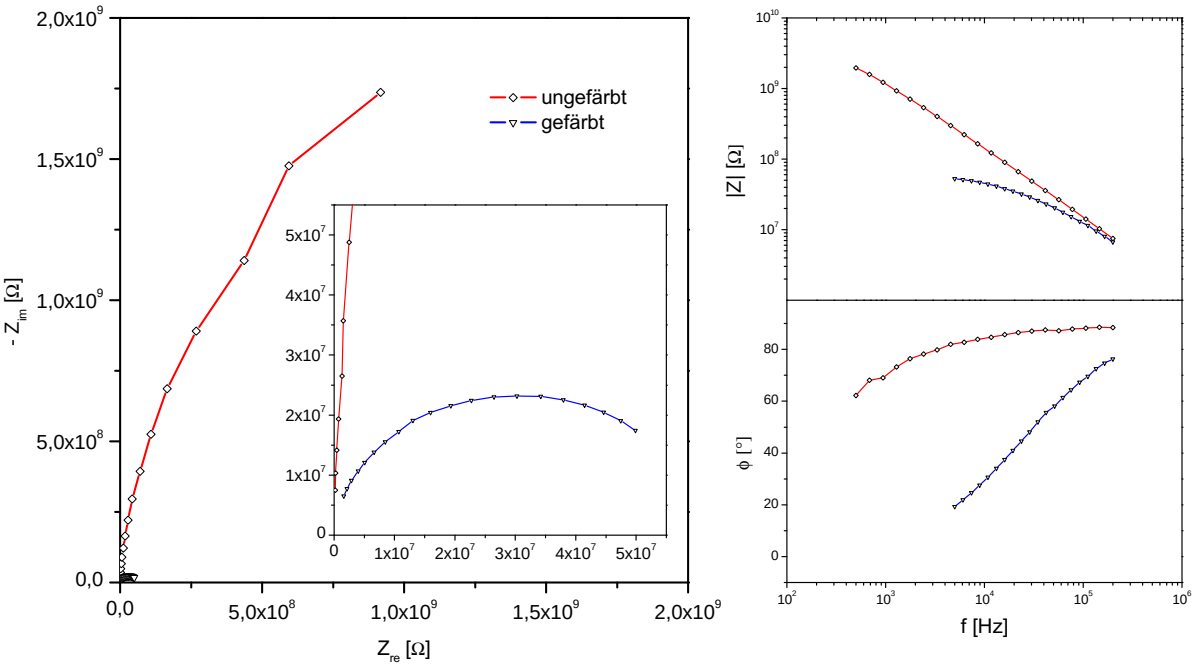


Abbildung 5.19: Vergleich des Bulk-Halbkreises der gefärbten und ungefärbten Probe bei 210°C

5.6.1 Impedanz des Färbezentrums bei 280°C

In Kapitel 5.4 wurde bereits festgestellt, dass die Färbung umso langsamer abnimmt je tiefer die Temperatur bei diesem Rückgang ist. Ob und wie stark sich diese optisch beobachtbare Änderung auch impedanzspektroskopisch bemerkbar macht, wurde bei einer Temperatur von 280°C ermittelt. Für den Frequenzbereich wurde hier im gefärbten Bereich 5000 Hz als untere Grenze gewählt, im ungefärbten Bereich 500 Hz (siehe Kapitel 4.4.2). Eine messbare Elektrodenimpedanz konnte bei dieser (relativ) niedrigen Temperatur nicht erwartet werden. In Abbildung 5.21 wurde die zeitliche Änderung des spezifischen Bulk-Leitwertes mit dem Leitwert bei 280°C der ungefärbten Probe aus Tabelle 5.2 zum Vergleich aufgetragen. Man erkennt, dass die Werte nach ca. 22000 Sekunden in ein Plateau münden, das nicht ganz so eindeutig ausgeprägt ist wie in Abbildung 5.15. Anders ist dies bei der zeitlichen Änderung der dazugehörigen Kapazität. In Abbildung 5.21 mündet die Kurve viel schneller in einen konstanten Wert. Wenn man die Messung mit Abbildung 5.12 vergleicht, so sieht man, dass hier zusätzlich der Anstieg der Kapazität festgehalten werden konnte. Das erste Spektrum dieser Messung weist einen Wert auf, der unterhalb des Vergleichswertes der ungefärbten Probe aus Tabelle 5.2 liegt.

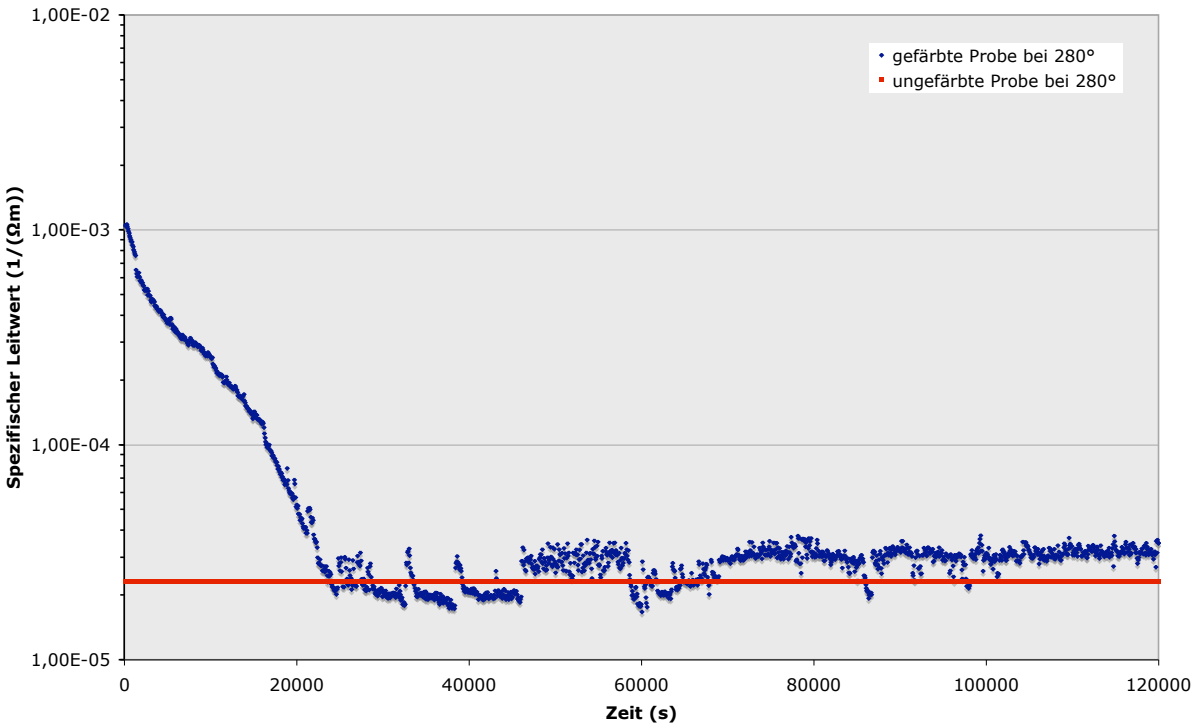


Abbildung 5.20: Relaxation der spezifischen Leitfähigkeit bei 280°C

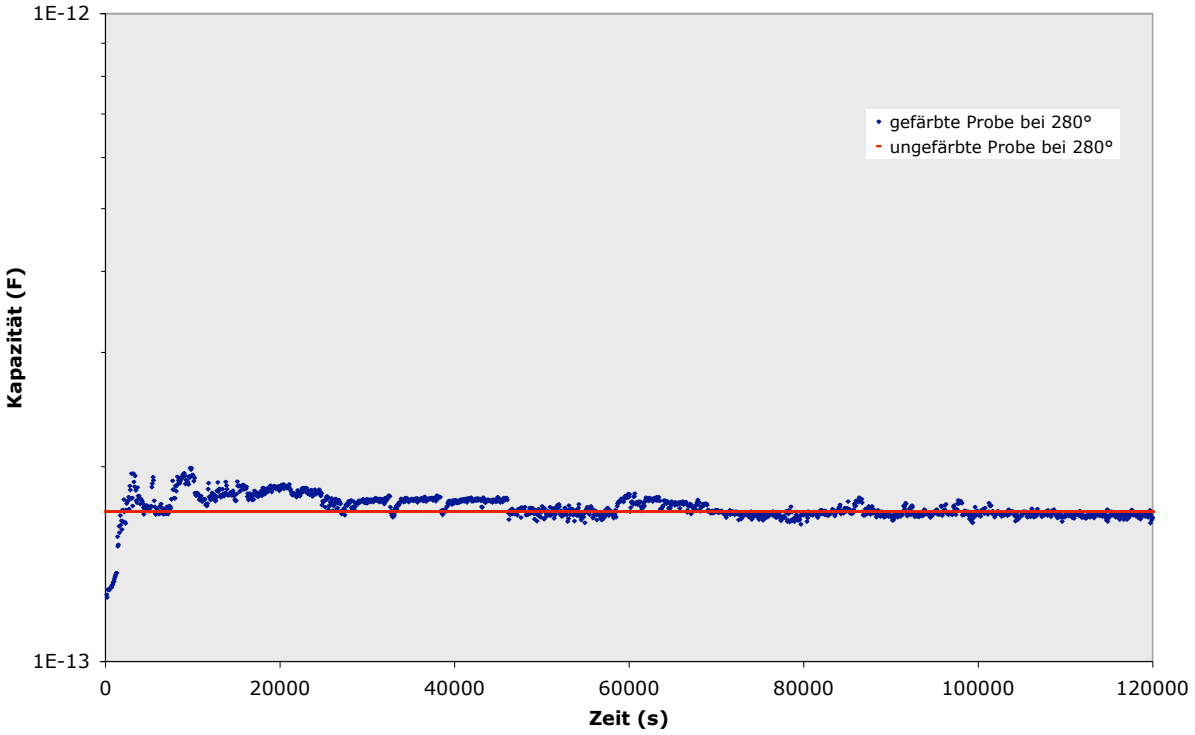


Abbildung 5.21: Relaxation der Kapazität bei 280°C

Er beträgt $1,27 \times 10^{-13}$ Farad und ist um einen Faktor 1,34 kleiner als der Wert der ungefärbten Probe. Obwohl der Unterschied gering ist, konnte er beobachtet werden. Dies liegt an der Verlangsamung der Relaxation bei niedrigeren Temperaturen.

6 Diskussion und Interpretation

6.1 Elektronische und Ionische Aktivierungsenergien bei 200°C - 350°C

Die Werte der spezifischen Leitfähigkeit aus Tabelle 5.2 (ungefärbte Probe) und Tabelle 5.5 (gefärbte Probe) werden in der Abbildung 6.1 miteinander verglichen.

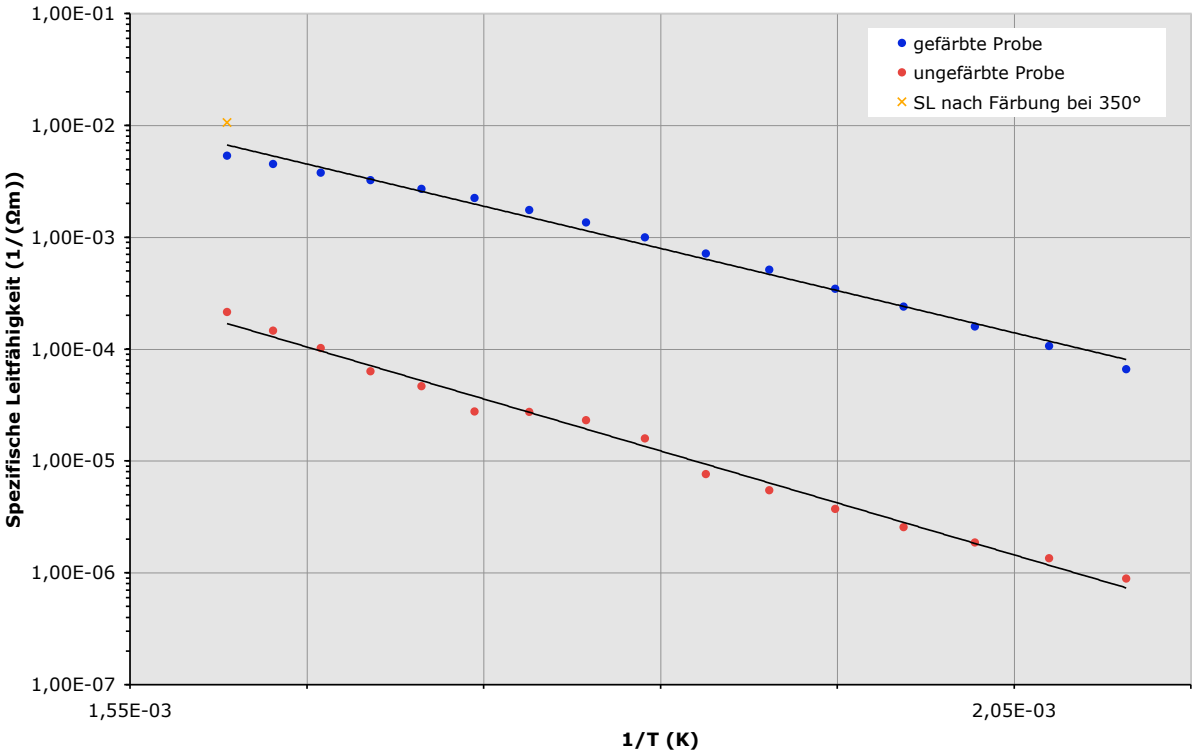
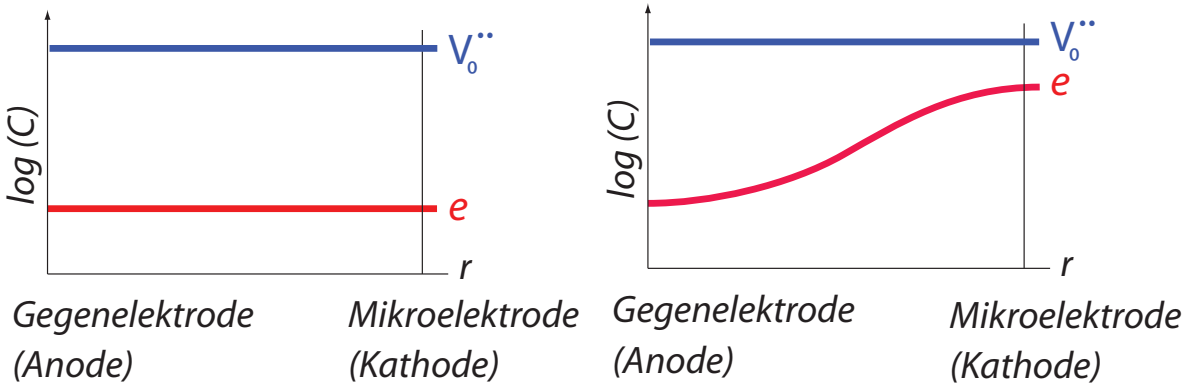


Abbildung 6.1: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten der gefärbten und ungefärbten Probe bei 200°C - 350°C

In der logarithmischen Darstellung weisen diese Werte ein annähernd lineares Verhalten in Abhängigkeit von $(1/T(K))$ auf. Um eine gemittelte Steigung dieser Kurven zu

erhalten, wurden sie durch Geraden interpoliert. Die Funktion dieser Geraden für die gefärbte Probe lautet $\sigma = 7,53 \cdot 10^3 \times \exp(\frac{-8683,4K}{T})(\Omega m)^{-1}$, die von der ungefärbten Probe $\sigma = 4,88 \cdot 10^3 \times \exp(\frac{-10702K}{T})(\Omega m)^{-1}$. Verbindet man den Wert der gefärbten Probe bei 200° nur mit dem Wert bei 350° unmittelbar nach der Färbung, erhält man eine Gerade, auf der im linearen Fall alle Punkte von 210° − 340° liegen müssten. Ihre Gleichung lautet $\sigma = 66,21 \cdot 10^3 \times \exp(\frac{-9812,5}{T})(\Omega m)^{-1}$. Von Bedeutung sind hier zunächst die Ausdrücke in den Potenzen der Exponentialfunktionen, denn aus ihnen lassen sich in weiterer Folge die Aktivierungsenergien der ionischen und gemischt ionisch-elektronischen Leitfähigkeit ablesen [17]. Wie im Kapitel 3.4 bereits erwähnt ist die Probe im ungefärbten Zustand ein Ionenleiter. Eine Elektronenleitfähigkeit weist sie ebenfalls auf, doch ist die Konzentration der Löcher im Valenzband und der Elektronen im Leitungsband im YSZ bei Normaldruck so gering, dass ihr Beitrag an der Gesamtleitfähigkeit des YSZ-Einkristalles verschwindend gering ist. Durch die in dieser Arbeit durchgeführte spannungsinduzierte Reduktion, wird die Leitfähigkeit lokal zumindest um einen Faktor 48 erhöht. Dies bedeutet aber keinen Anstieg der ionischen, sondern ausschließlich der elektronischen Leitfähigkeit, wie folgende Überlegung zeigen soll: Laut Gleichung (3.34) ist das Anlegen einer Spannung an den Elektroden gleichbedeutend mit einer Änderung des Sauerstoff-Partialdrucks.



(a) Konzentrationsprofil vor der Färbung (b) Konzentrationsprofil nach der Färbung

Abbildung 6.2: Schema der radialen Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration

An der Anode (Gegenelektrode) tritt nun Sauerstoff aus der Probe aus, ohne dass über die Kathode (Mikroelektrode) im gleichen Ausmaß Sauerstoff eingebaut wird. Laut Gleichung (3.8) werden dabei Sauerstoff-Leerstellen und Elektronen in der Probe „zurückgelassen“. Die Differenz, die die absolute Sauerstoff-Leerstellen - und Elektronenkonzentration durch die Reduktion erfährt, wirkt sich unterschiedlich stark auf die Gesamt-

leitfähigkeit aus. Die verwendeten YSZ-Einkristalle weisen eine Dotierung von 9,5 mol% Y_2O_3 auf. Die Konzentration der Sauerstoff-Leerstellen ist dadurch auf 3,975 mol% festgelegt. Eine nunmehrige Änderung dieser Konzentration, die bloß im Promille-Bereich liegt [1], wird sehr wenig an den ursprünglichen 3,975 mol% der Sauerstoff-Leerstellen ändern (siehe Abbildung 6.2). Auswirken wird sich dies sehr wohl bei der zuvor nahezu nicht vorhandenen Elektronenkonzentration im Leitungsband. Unter diesen stark reduzierenden Bedingungen findet lokal ein Übergang aus dem Regime IIb in das Regime IIa aus Abbildung 6.3 statt. Die Reduktion erzwingt eine so starke Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit, dass der Anteil der ursprünglichen Ionenleitfähigkeit nicht mehr der dominierende in der Gesamtleitfähigkeit ist.

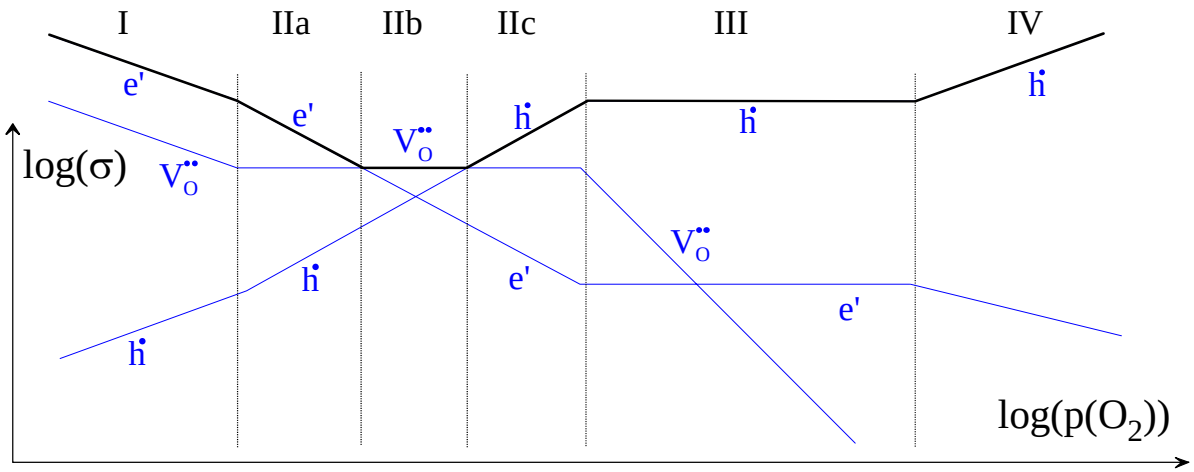


Abbildung 6.3: Durch Reduktion erzwungener Übergang von Leitfähigkeits-Regime IIb in IIa

In der Abbildung 6.1 wurde die Leitfähigkeit dieses gemischt ionisch-elektronischen Leitfähigkeitsregimes abgebildet und bis jetzt nur als „Färbezentrum“ bezeichnet. Der Anteil, den die elektronische Leitfähigkeit nach der Reduktion an der Gesamtleitfähigkeit stellt, kann nun folgendermaßen berechnet werden: Die Gesamtleitfähigkeit wird durch ein Ersatzschaltbild repräsentiert, in dem der elektronische Widerstand R_{el} parallel zum ionischen Widerstand R_{ion} geschaltet ist. Dies soll klarstellen, dass der Ladungstransport entweder/oder über Elektronen bzw. Ionen erfolgt. Bekanntermaßen setzen sich die Widerstände in einer Parallelschaltung auf folgende Weise zusammen:

[1] Eine zu starke Erhöhung würde die Kristallstruktur verändern, was nach Kenntnis des Autors bis jetzt nicht nachgewiesen werden konnte.

$$\frac{1}{R_{ges}} = \frac{1}{R_{el}} + \frac{1}{R_{ion}} \tag{6.1}$$

Elementare Umformung ergibt

$$R_{el} = \frac{R_{ion} \cdot R_{ges}}{R_{ion} - R_{ges}} \tag{6.2}$$

Der Anteil, den der elektronische Widerstand am Gesamtwiderstand im reduzierten Zustand hat, kann somit anhand der Werte aus Tabelle 5.2 und Tabelle 5.5 berechnet werden. Die daraus resultierenden spezifischen Leitfähigkeitswerte werden interpoliert und geben in diesem Temperaturbereich die elektronische Leitfähigkeit an. Sie wird in Abbildung 6.4 zusammen mit den Werten der ungefärbten Probe aufgetragen, die aus oben genannten Gründen die ionische Leitfähigkeit darstellen.

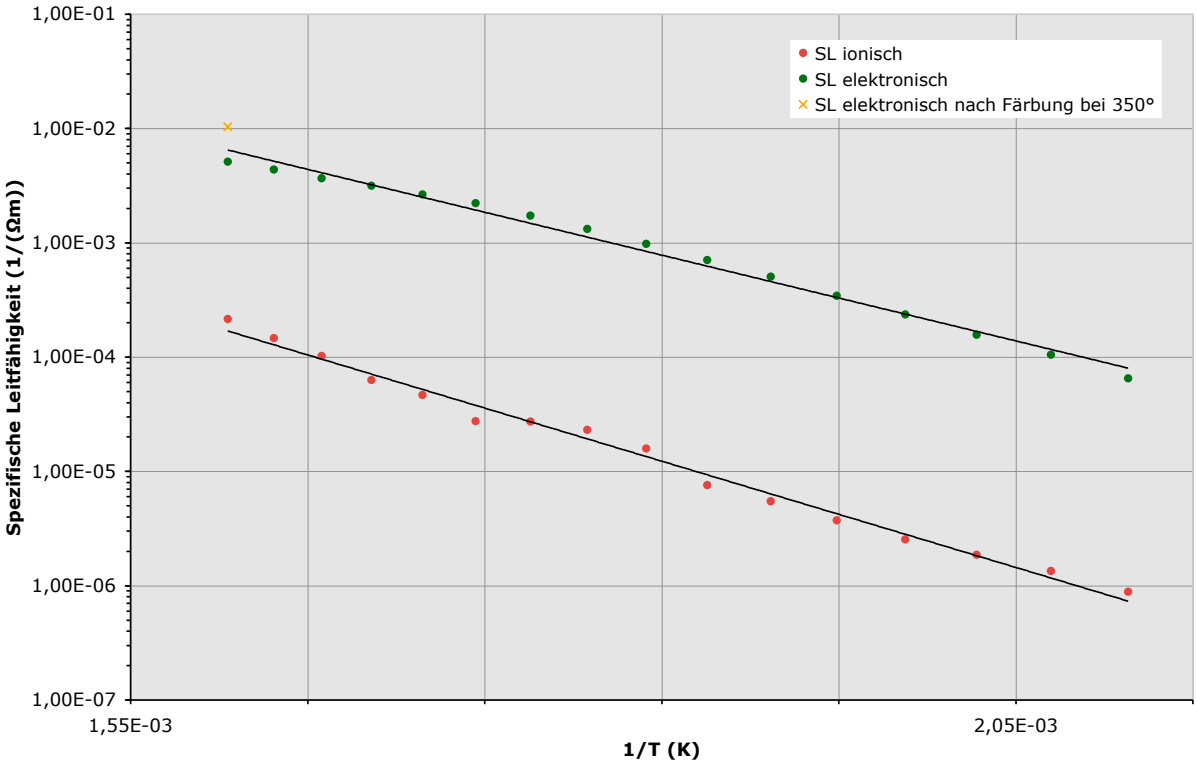


Abbildung 6.4: Vergleich der ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten bei 200°C - 350°C

Ein Vergleich der berechneten elektronischen Leitfähigkeitsgerade aus Abbildung 6.4 mit der gemessenen Gerade aus Abbildung 6.1, die den gemischt ionisch-elektronischen Zustand darstellt, zeigt, dass sie fast identisch sind. Weiters wurde in die Abbildung 6.1

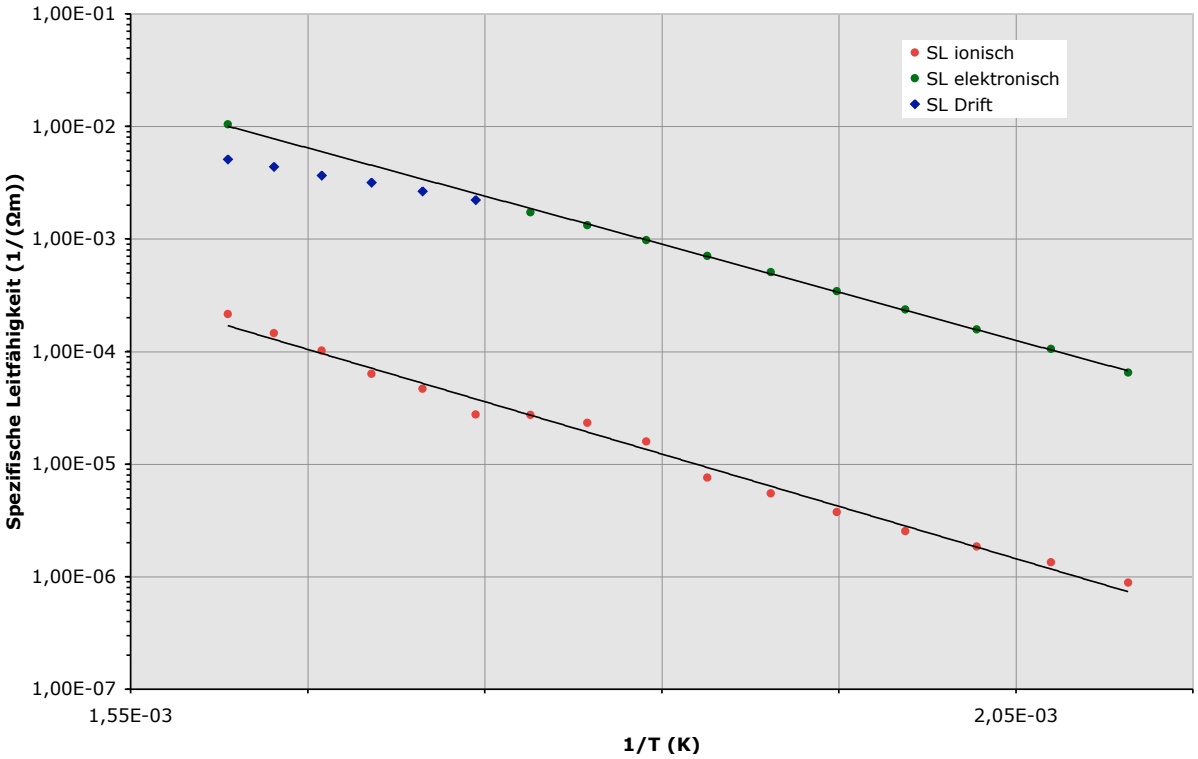


Abbildung 6.5: Vergleich der ionischen mit der driftbereinigten elektronischen Leitfähigkeit bei 200°C - 350°C

der spezifische Leitfähigkeits-Mittelwert bei 350°C aus Tabelle 5.3 eingetragen ($1,08 \times 10^{-2}/(\Omega m)$). Dadurch, dass bei der Messung der Leitfähigkeit bei 200°C - 350°C nur einmal gefärbt und die Temperatur in 10°C Schritten kontinuierlich erhöht worden ist, entwickelt sich zwangsläufig eine Drift aufgrund der Relaxation. Wenn man bedenkt, dass der letzte Messpunkt (350blackpr22poc, siehe Kapitel 4.4.3) eine halbe Stunde nach der Färbung aufgenommen wurde, so ist der Unterschied mit $5,44 \times 10^{-3}/(\Omega m)$ überraschend klein.

Verglichen mit dem Faktor 48 zwischen gefärbter und ungefärbter Probe ist dieser Abfall der Leitfähigkeit auf den halben Wert sehr gering. In Abbildung 6.4 wurden die Werte ebenfalls interpoliert, die elektronische Interpolationsgerade hat die Gleichung $\sigma = 6,84 \cdot 10^3 \times \exp(\frac{-8640,7K}{T})(\Omega m)^{-1}$. Ein Blick in Tabelle 5.5 zeigt, dass die letzten sechs aufgenommen Werte eine viel höhere Standardabweichung zeigen. Bei diesen letzten Punkten hat sich die Form der Spektren aufgrund der erhöhten Temperatur während der Messung stärker geändert als bei niedrigen Temperaturen. Man beobachtet hier ein gewisses „Davonlaufen“ der Färbung, aber auch eine Verformung der halbkreisförmigen

Tabelle 6.1: Aktivierungsenergien bei 200°C - 350°C

Regime	Geradengleichung ($1/(\Omega m)$)	Aktivierungsenergie (eV)
ionisch	$\sigma = 4,88 \cdot 10^3 \times \exp(\frac{-10702K}{T})$	0,92
ionisch-elektronisch	$\sigma = 7,53 \cdot 10^3 \times \exp(\frac{-8683,4K}{T})$	0,75
elektronisch	$\sigma = 6,84 \cdot 10^3 \times \exp(\frac{-8640,7K}{T})$	0,74
elektronisch, abzüglich Drift	$\sigma = 72,55 \cdot 10^3 \times \exp(\frac{-9841,1K}{T})$	0,848
elektronisch, linear	$\sigma = 66,21 \cdot 10^3 \times \exp(\frac{-9812,5K}{T})$	0,845

Spektren. Wenn man die letzten sechs Punkte aus der Interpolation exkludiert und die ersten zehn Punkte stattdessen mit dem Punkt verbindet, der das erste Spektrum der gefärbten Probe bei 350°C repräsentiert, erhält man eine Drift-bereinigte Gerade. Diese Interpolationsgerade hat die Gleichung $\sigma = 72,55 \cdot 10^3 \times \exp(\frac{-9841,1K}{T})(\Omega m)^{-1}$. Alle Aktivierungsenergien können durch einen Vergleich mit $\sigma = const \times \exp(\frac{-E_{akt}(eV)}{kT})$ ermittelt werden [17]. In Tabelle 6.1 sind die Aktivierungsenergien für die jeweiligen Leitfähigkeitsregime aufgelistet. Die elektronische, Drift-bereinigte Aktivierungsenergie entspricht also in guter Näherung der elektronischen Aktivierungsenergie $E_{Akt,el} \approx 0,85eV$ die sich durch die Verbindung der Punkte bei 200°C und 350°C ergibt. Sie spiegelt die Lage der Energieniveaus in der Bandlücke wider, von denen aus die Elektronen durch thermische Anregung ins Leitungsband gelangen. Durch die Reduktion selbst erhöht sich die Zahl der Elektronen in den „Traps“ [3], [4] stark, was sich letztendlich in der erhöhten Elektronenleitung widerspiegelt. Nach Kenntnis des Autors wurde in der vorliegenden Arbeit der Energieunterschied zwischen Leitungsband und „Trap“ zum ersten Mal berechnet.

6.2 Zusammenhang zwischen Färbung und Leitfähigkeit

In 5.4 wurde erwähnt, dass die Färbungen der YSZ-Proben im Vergleich zu früher durchgeführten Arbeiten wesentliche Unterschiede in der Morphologie [2] aufweisen. Bezüglich der Farbe [3] konnten andererseits deutliche Übereinstimmungen gefunden werden. Anstatt eine Front zu beobachten, die fingerähnliche Strukturen aufweist und zeitlich instabil ist, wurden ausschließlich Färbungen mit stabilen Fronten vorgefunden. Auf den Abbildungen 5.6 sind scheibenförmige Färbungen zu erkennen, in deren Mittelpunkten sich die kontaktierte Mikroelektrode befindet. Ein weiterer Unterschied ist die nicht

immer scharfe Grenze zwischen dem ungefärbten und dem gefärbten Bereich, wie in Abbildung 5.6 zu erkennen ist. Betrachtet man das Bild, das sich unmittelbar nach der elektrochemischen Reduktion ergibt, so sieht man in der Mitte der gefärbten Zone einen dunkelbraunen Bereich, der sich von der restlichen Färbung stark abgrenzt. An diesen schließt ein Bereich an, der braun ist und gegen den Rand kontinuierlich orange-gelblich wird. Dieser weist keine weiteren farblichen Sprünge auf. Lässt man einige Minuten verstreichen, so kann man beobachten, dass die Färbung am Rand schneller an Intensität verliert bzw. verschwindet (siehe Abbildung 5.6b und 5.6c) als der dunkelbraune Kern. Die Messungen innerhalb dieser Arbeit zeigen, dass eine bedeutende Erhöhung der Leitfähigkeit nur im Färbezentrum messbar ist. Obwohl die Intensität der Färbung bei den benachbarten Mikroelektroden gleich hoch war (optischer Befund), konnte man keine analoge Erhöhung der Leitfähigkeit messen. Folgende Aussagen lassen sich aus den Messungen schließen:

- Es ist die Leitfähigkeit nicht in allen Bereichen erhöht, in denen es eine Färbung gibt.
- Die Intensität der Färbung lässt keine Rückschlüsse auf das Ausmaß der Leitfähigkeitserhöhung zu.

6.3 Relaxation der Leitfähigkeit

Berechnungen der Relaxation der erhöhten Elektronenleitfähigkeit wurden bereits für den gemischt ionisch-elektronischen Leiter Cu_2S erstellt [13]. Innerhalb dieses Modells wird Cu_2S durch Anlegen einer sehr geringen Spannung minimal aus dem Gleichgewicht gebracht. Die nachfolgende Relaxation von $\frac{R(t)-R(0)}{R(\infty)-R(0)}$ zeigt in der logarithmischen Darstellung ein lineares Verhalten von $\frac{1}{\sqrt{t}}$. Mittels der Steigung in jener Darstellung wird die chemische Diffusionskonstante berechnet. In Abbildung 6.6 ist ersichtlich, dass die in dieser Arbeit gemessene Relaxation des Färbezentrums vor dem Erreichen des Plateaus zwei unterschiedliche Bereiche ausbildet, die ebenfalls ein lineares Verhalten von $\frac{1}{\sqrt{t}}$ in der logarithmischen Darstellung aufweisen. Die Ordinate ist hier jedoch nur $R(t)$ und nicht $\frac{R(t)-R(0)}{R(\infty)-R(0)}$. Um ihnen jeweils eine Interpolationsgerade zuzuordnen, sind sie in zwei Bereich unterteilt worden und in Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8 dargestellt.

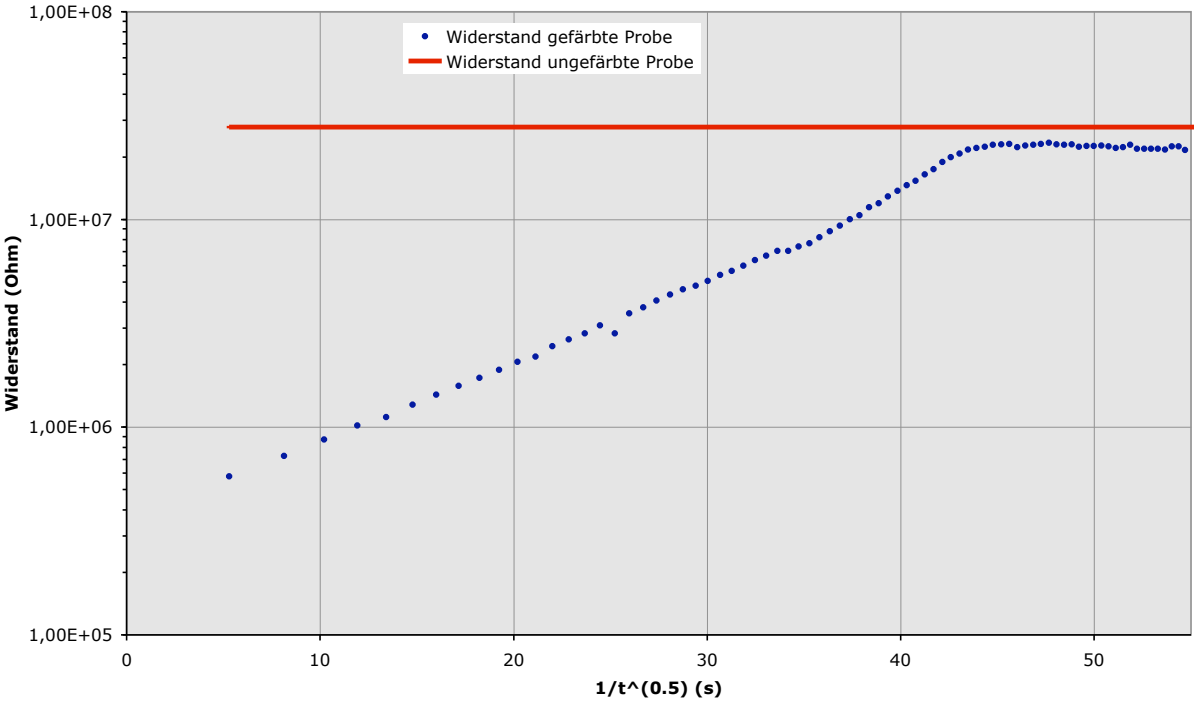


Abbildung 6.6: Relaxation des Färbezentrums bei 350°C

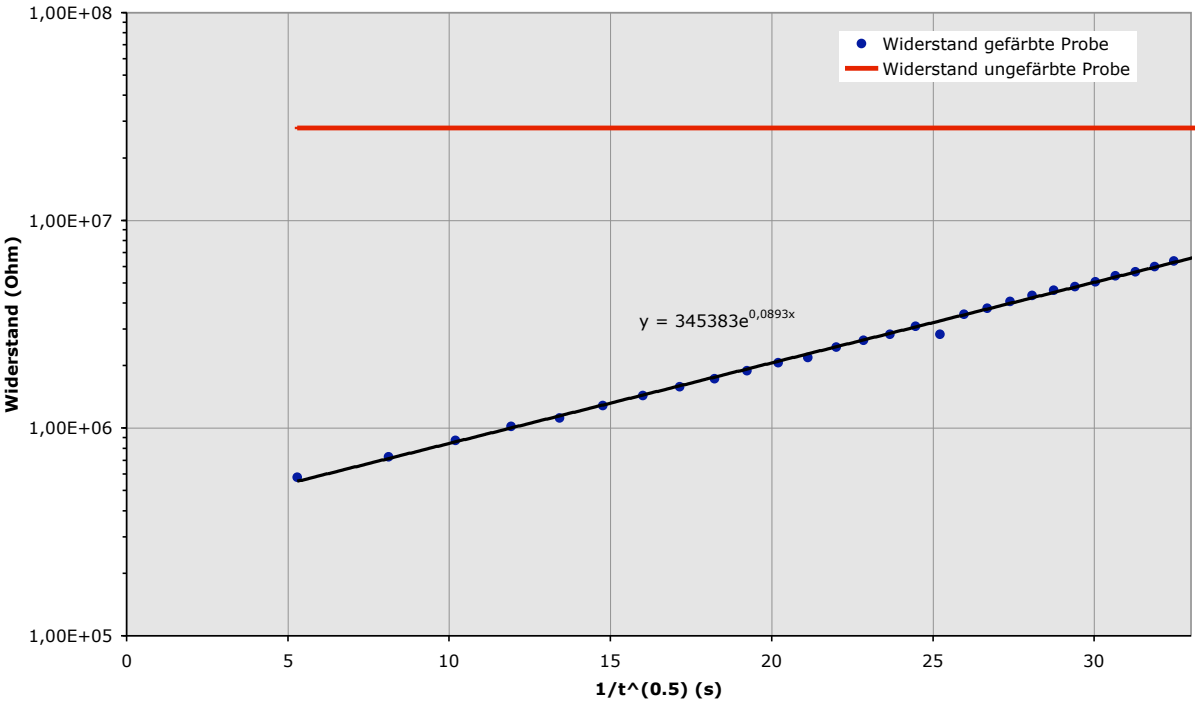


Abbildung 6.7: Erster Zweig der Relaxation bei 350°C

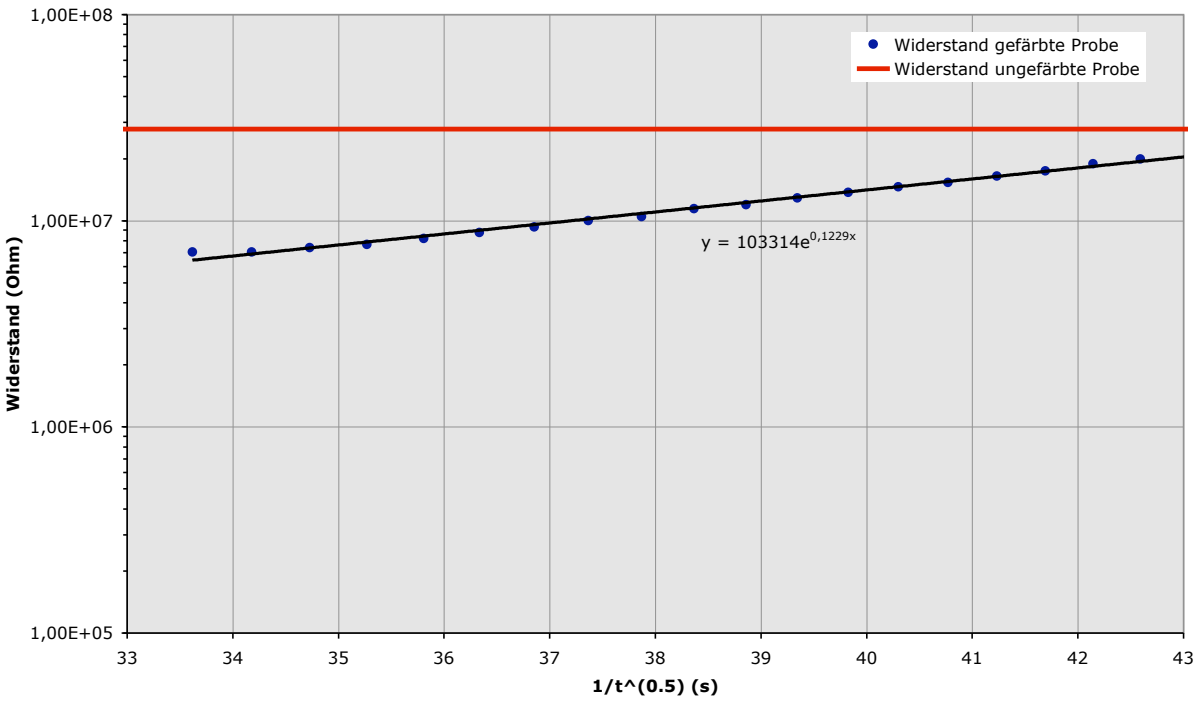


Abbildung 6.8: Zweiter Zweig der Relaxation bei 350°C

Ob man aus ihnen die Chemische Diffusionskonstante erhalten kann, ist noch unklar, da die Voraussetzungen die dem Modell zugrunde liegen, nur bedingt gegeben sind. In unserem Fall haben wir es mit einer stärkeren Auslenkung aus dem Gleichgewicht zu tun.

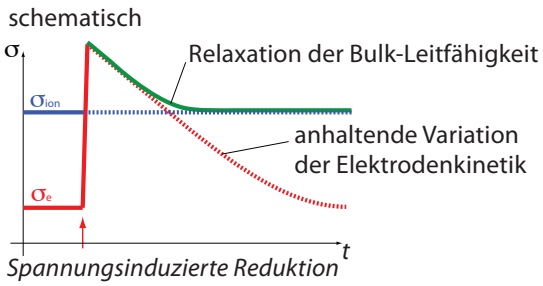


Abbildung 6.9: Schema der Relaxation der Leitfähigkeit

Darüber hinaus besitzt YSZ anfangs eine Elektronenleitfähigkeit, die weit unter der Ionenleitfähigkeit liegt. Erwähnenswert ist dieses Verhalten trotzdem, eine Anpassung des Modells an einen reinen Ionenleiter mit einer stärkeren Auslenkung aus dem Gleichgewicht könnte Aufschluß bringen. In den ortsaufgelösten Messungen (Kapitel 5.5.3) wurde beobachtet, dass die Leitfähigkeit innerhalb der Färbung unterschiedlich stark angehoben wird und auch unterschiedlich schnell relaxiert. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich die Relaxation um Größenordnungen verlangsamt sobald man die Temperatur erniedrigt. Die

Relaxation der Leitfähigkeit des Färbezentrums aus Kapitel 5.5.2 auf das ursprüngliche Niveau der ungefärbten Probe dauert im Durchschnitt 1900 Sekunden an. Diese Zeit ist jedoch nicht diejenige, die eine Relaxation der elektronischen Leitfähigkeit auf ihr ursprüngliches Niveau charakterisiert. Dieses ist der Messung auf diese Weise nicht zugänglich. Dies wird anhand der Abbildung 6.9 verdeutlicht. Sobald die elektronische Leitfähigkeit auf das Niveau der ionischen zurückfällt, kann ihre weitere zeitliche Entwicklung nicht mehr verfolgt werden. In den Impedanzspektren entspricht dies der Bildung des ursprünglichen Bulk-Halbkreises. Gleichzeitig wird aber noch eine fortwährende Änderung des Elektroden-Kreisbogens beobachtet. Diese Elektrodenimpedanz entspricht der O_2-Einbaureaktion und beinhaltet einen Elektronentransfer auf O-Atome, hängt also auch von der Elektronenleitfähigkeit in YSZ ab. Die noch nicht abgeschlossene Änderung der Elektrodenimpedanz ist also ein Hinweis auf die noch anhaltende Relaxation der elektronischen Leitfähigkeit auf ihr ursprüngliches Niveau.

6.4 Ausblick

Wie gezeigt werden konnte, wurde mit der Messung der elektronischen Aktivierungsenergie Information über die Bandstruktur des YSZ eingeholt. Dass die spannungsinduzierte Färbung, deren Erforschung schlussendlich die Motivation dieser Arbeit war, nicht unbedingt ein Indikator über das Ausmaß der Leitfähigkeitserhöhung ist, sollte die Neugier verstärken. Es ist sehr gut möglich, dass man mit der Methode der Impedanzspektroskopie weiteren „Traps“ die Aktivierungsenergie zuteilen kann. Ein Indiz dafür, dass in der Bandlücke weitere Energieniveaus eine Rolle spielen könnten, sind Versuche mittels optischer Absorptionsspektroskopie [3]. Eine Möglichkeit wäre es zum Beispiel, nicht nur die Bulk-Leitfähigkeit unmittelbar nach der Färbung als Funktion der Temperatur miteinander zu vergleichen, sondern die vollständigen Relaxationskurven als Funktion der Temperatur. Solche Messungen könnten auch weitere Information zur exakten Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in YSZ liefern.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die spannungsinduzierte Reduktion von Yttrium stabilisiertem Zirconiumdioxid (YSZ) untersucht. YSZ ist ein wichtiger fester Ionenleiter für Sauerstoffionen und wird in vielen kommerziellen Anwendungen (Festoxidbrennstoffzelle, Sauerstoffsensoren) zum Einsatz gebracht. Durch die Dotierung wird nicht nur die Hochtemperatur-Modifikation bei Raumtemperatur stabilisiert, sondern vor allem eine starke Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration und damit eine Ionenleitfähigkeit bewirkt. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein Anlegen von einer relativ großen Spannung (mehrere 10 V) zu einer Schwarzfärbung führt. Diese Färbung wurde oft mit einer erhöhten Elektronenleitfähigkeit in Verbindung gebracht. Wie stark diese die Gesamtleitfähigkeit unmittelbar nach der Färbung beeinflusst, wurde in dieser Arbeit impedanzspektroskopisch untersucht.
Zu diesem Zweck wurden die YSZ-Einkristalle mit Platin als Elektrodenmaterial besputtert. Über optische Lithografie und anschließendes Ätzen wurde die Platinschicht mikrostrukturiert. Der große Vorteil von Mikroelektroden liegt in der Möglichkeit, die elektrischen Eigenschaften ortsaufgelöst zu messen. Die Färbung wurde über das Anlegen einer Spannung von 110 Volt realisiert. Die Mikroelektrode wird hierbei als Kathode kontaktiert, während eine im Vergleich große Gegenelektrode als Anode fungiert. Die Farbfront breitet sich von der Kathode ausgehend über das YSZ aus. Optisch ist ein dunkelbraunes Färbezentrum mit orange-gelblichem Randbereich auszumachen. Durch Impedanzmessungen des Färbezentrums und der benachbarten Mikroelektroden ist eine inhomogene Leitfähigkeitsverteilung gemessen worden. Im Färbezentrum ist die Leitfähigkeit bei 350°C um einen Faktor 48 höher als bei ungefärbten Vergleichsproben. Bereits die erste Nachbarelektrode in einem Abstand von 160μm zeigt eine wesentlich schwächere Leitfähigkeitserhöhung. Diese nimmt innerhalb der Färbung mit steigendem Radius ab und erreicht bald den Wert der Leitfähigkeit von ungefärbten YSZ. Dieses Phänomen der stark ortsabhängigen Leitfähigkeitserhöhung trotz homogener optischer Färbung wurde bis jetzt noch nicht beobachtet.
Zusätzlich war zu sehen, dass die Leitfähigkeitserhöhung, und damit auch die Schwarzfär-

bung, nach dem Abschalten der Spannung relaxieren. Die elektrische Charakterisierung dieses Vorganges spiegelt die Kinetik der chemische Diffusion von Sauerstoff in YSZ wider.
Die Leitfähigkeit des Färbezentrums wurde in einem Temperaturbereich von 200°C - 350°C mit dem der ungefärbten Probe verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die Gesamtleitfähigkeit der gefärbten Probe sehr stark elektronisch dominiert ist. In diesem Temperaturbereich weist die elektronische Leitfähigkeit ein lineares Verhalten in der logarithmischen Darstellung gegen die reziproke Temperatur auf. Über dieses Verhalten konnte eine elektronische Aktivierungsenergie von 0,85eV für YSZ berechnet werden. Diese Aktivierungsenergie bestimmt die Lage der Energieniveaus in der Bandlücke, die für die Elektronenleitung verantwortlich sind.

Literaturverzeichnis

[1] R. E. W. Casselton. Blackening in yttria stabilized zirconia due to cathodic processes at solid platinum electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 4:25–48, 1974.

[2] J. Janek and C. Korte. Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia-morphological instability of the moving reaction front. *Solid State Ionics*, 116:181–195, 1999.

[3] T. He, K. D. Becker, and D. S. Tannhauser. An optical in-situ study of the reoxidation kinetics of calcia-stabilized zirconia. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 99(4):658–666, 1995.

[4] M. Levy, J. Fouletier, and M. Kleitz. Model for the electrical conductivity of reduced stabilized zirconia. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(6):1584–1589, 1988.

[5] J. G. L. Fierro, editor. *Defect Chemistry and Transport in Metal Oxides*, chapter 3, pages 55–85. Taylor & Francis, 2006.

[6] A. R. West. *Grundlagen der Festkörperchemie.* VCH-Verl.-Ges., 1992.

[7] L. Heyne. Electrochemistry of mixed ionic-electronic conductors. *Topics in Applied Physics*, pages 169–221, 1977.

[8] J. Fleig. Electrical and electrochemical investigations of inhomogeneities in solid state ionics, 2002.

[9] H. Schmalzried. *Chemical Kinetics of Solids*, page 79. VCH Weinheim, 1995.

[10] J. Maier. *Physical Chemistry of Ionic Materials.* John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

[11] J. E. Bauerle. Solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30:2657, 1969.

[12] Erwin Riedel. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, 2002.

[13] H. Rickert and H. D. Wiemhoefer. Measurements of chemical diffusion coefficients of mixed conducting solids using point electrodes-investigations on Cu_2S. *Solid State Ionics*, 11(3):257–268, 1983.

[14] G. Beck, H. Fischer, E. Mutoro, V. Srot, K. Petrikowski, E. Tchernychova, M. Wuttig, M. Rühle, B. Luerßen, and J. Janek. Epitaxial pt (111) thin film electrodes on ysz (111) and ysz (100) - preparation and characterisation. *Solid State Ionics*, 178:327–337, 2007.

[15] Jürgen Fleig. The grain boundary impedance of random microstructures: numerical simulations and implications for the analysis of experimental data. *Solid State Ionics*, 150:181–193, 2002.

[16] Alexander Karl Opitz. Die kinetik der O_2-reduktion an mikrostrukturierten platinschichten auf yttrium-stabilisiertem ZrO_2. Master's thesis, University of Technology Vienna, 2008.

[17] Jong-Hee Park and Robert N. Blumenthal. Electronic transport in 8 mole percent $Y_2O_3 - ZrO_2$. *Journal of the Electrochemical Society*, 136(10):2867–2876, 1989.

Abbildungsverzeichnis

3.1 Vergleich der Schottky - mit der Frenkel - Fehlordnung 5
3.2 Brouwer-Diagramm eines reinen Metalloxides [8] 10
3.3 Brouwer-Diagramm eines akzeptor-dotierten Metalloxides [8] 11
3.4 Brouwer-Diagramm eines akzeptor-dotierten Metalloxides unter Berücksichtigung der Ladungsträgermobilität [8] 12
3.5 Ausschnitt des Brouwer-Diagramms von YSZ [2] 15
3.6 Mögliche stattfindende Reaktionen während der elektrochemischen Reduktion [2] 16
3.7 Impedanzspektrum eine RC-Gliedes 20
3.8 Impedanzspektrum einer Serienschaltung von zwei RC-Gliedern 21
3.9 Elementarzelle der kubischen Hochtemperaturmodifikation des ZrO_2. Die Zr-Atome (silberfarben) weisen eine fcc-Struktur auf, die O-Atome (grünlich) besetzen innerhalb dieser alle Tetraederlücken. 22

4.1 Herstellung der Mikroelektroden nach dem Lift-Off Verfahren 26
4.2 Kontaktierung der Probe 28
4.3 Abtastung der YSZ-Oberfläche 31
4.4 Messung des Leitfähigkeitsprofil 31

5.1 REM-Aufnahmen der Mikroelektroden 34
5.2 Weißlichtinterferometrie-Aufnahme 35
5.3 XRD-Auswertung 36
5.4 Impedanzspektrum der ungefärbten Probe 38
5.5 Mehrere Impedanzspektren der ungefärbten Probe von einer einzigen Mikroelektrode 39
5.6 Relaxation der Färbung 41
5.7 Spektren des Färbezentrum zu $t = 66s$, $t = 218s$ und $t = 408s$ 42
5.8 Spektren des Färbezentrum zu $t = 788s$, $t = 1548s$ und $t = 1928s$ 43
5.9 Spektren des Färbezentrums zu $t = 2118s$, $t = 2308s$ und $t = 3828s$ . . . 44

5.10 Relaxation des Bulk-Widerstand-Mittelwertes bei 350°C 45
5.11 Relaxation des Elektroden-Kreisbogens bei 350°C 46
5.12 Relaxation der Kapazität des Bulk-Halbkreises bei 350°C 46
5.13 Relaxation des spezifischen Bulk-Leitwertes der Messung 11 48
5.14 Relaxation des spezifischen Bulk-Leitwertes der Messung 13 48
5.15 Die über 21 Messungen gemittelte Relaxation der spezifischen Leitfähigkeit im Färbezentrum 49
5.16 Ortsaufgelöste Impedanzspektroskopie der gefärbten Zone 50
5.17 Ortsaufgelöste Impedanzspektroskopie der gefärbten Zone nach 560 s . . 51
5.18 Ortsaufgelöste Impedanzspektroskopie der gefärbten Zone nach 1130 s . . 51
5.19 Vergleich des Bulk-Halbkreises der gefärbten und ungefärbten Probe bei 210°C 53
5.20 Relaxation der spezifischen Leitfähigkeit bei 280°C 54
5.21 Relaxation der Kapazität bei 280°C 54

6.1 Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten der gefärbten und ungefärbten Probe bei 200°C - 350°C 56
6.2 Schema der radialen Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration . . . 57
6.3 Durch Reduktion erzwungener Übergang von Leitfähigkeits-Regime IIb in IIa 58
6.4 Vergleich der ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten bei 200°C - 350°C 59
6.5 Vergleich der ionischen mit der driftbereinigten elektronischen Leitfähigkeit bei 200°C - 350°C 60
6.6 Relaxation des Färbezentrums bei 350°C 63
6.7 Erster Zweig der Relaxation bei 350°C 63
6.8 Zweiter Zweig der Relaxation bei 350°C 64
6.9 Schema der Relaxation der Leitfähigkeit 64

Tabellenverzeichnis

3.1 Leitfähigkeits-Regime 8
3.2 Lösung der vereinfachten Neutralitätsbedingung (Brouwer-Annäherung) . 9
3.3 Abhängigkeit der Ladungsträger- und Defektkonzentrationen vom Sauerstoff-Partialdruck p_{O_2} 9

4.1 Verwendete Geräte 24
4.2 Verwendete Substanzen 25
4.3 Sputterparameter 25
4.4 Spezifikationen der Probe 27
4.5 Messreihe der ungefärbten Probe 21 bei 350°C 29
4.6 Messreihe der gefärbten Probe bei 350°C 30
4.7 Messreihe zu der Erstellung eines Leitfähigkeitsprofils 32

5.1 Realteil des Bulk-Halbkreises 38
5.2 Spezifische Leitfähigkeit der ungefärbten Probe bei 200°C - 350°C 40
5.3 Spezifische Leitfähigkeit der gefärbten Probe bei 350°C 47
5.4 Leitfähigkeitsprofil der gefärbten Probe bei 350°C 49
5.5 Spezifische Leitfähigkeit der gefärbten Probe zwischen 200°C - 350°C . . . 52

6.1 Aktivierungsenergien bei 200°C - 350°C 61