



## DIPLOMARBEIT

# Elektrochemische Charakterisierung von $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ Dünnschichtelektroden mittels van der Pauw Methode und Impedanzspektroskopie

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

unter Anleitung von Univ. Prof. Dipl.-Phys. Dr. Jürgen Fleig  
und Dipl.-Ing. Sandra Kogler

durch  
Gerhard Fritscher

am  
28. April 2014



## Kurzfassung

Um den globalen Energiebedarf zu decken, wird zunehmend versucht, weg von fossilen Energieträgern und hin zu alternativen Energiesystemen zu kommen. Eine zukunftssträchtige Technologie sind Brennstoffzellen, die aufgrund eines hohen erreichbaren Wirkungsgrades hohe Effizienz versprechen. Eine der aussichtsreichen Technologien sind die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) und ihr Analogon die Festoxidelektrolysezelle (SOEC), die bei hohen Temperaturen arbeiten und dadurch einen noch höheren Wirkungsgrad erreichen. Allerdings stellen dieser Temperaturbereich und der zyklische Betrieb unter den gewünschten Gasatmosphären enorme Ansprüche an die verwendeten Materialien. Dadurch kommt es sowohl an Anoden als auch an Kathoden oft zur Degradation. Derzeit werden zum Beispiel Ni/YSZ-Anoden verwendet, die jedoch mit wesentlichen Problemen zu kämpfen haben. Somit gibt es in diesen Bereich noch ein großes Potential zur Erforschung neuer Materialien, die unter diesen Bedingungen gute Ergebnisse erzielen. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.706}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (LST27) als mögliches Anodenmaterial untersucht. Dieses Material weist eine Perowskit-Struktur ( $\text{ABO}_3$ ) mit A-Gitterplatz-Leerstellen auf. Es verfügt im Gegensatz zu den meisten anderen SOF/EC-relevanten Elektrodenmaterialien über eine Leitfähigkeit vom n-Typ und unter oxidierenden Bedingungen sogar einen leichten Sauerstoffüberschuss.

Für die Charakterisierung des Materials wurden zunächst dünne Schichten mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) abgeschieden. Um die zur Messung notwendigen Mikroelektroden zu erhalten, wurden die Schichten mit Hilfe lithographischer Methoden und Ionenstrahlätzen strukturiert. Eine anschließende Vorkonditionierung in reduzierender Atmosphäre sorgt für einen definierten Ausgangszustand.

Die Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der Mikroelektroden erfolgte mithilfe von Impedanzspektroskopie. Zusätzlich wurde im Laufe dieser Arbeit eine van-der-Pauw-Messapparatur entworfen und anschließend aufgebaut. Diese ermöglicht eine Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit dünner Schichten unabhängig von der Probengeometrie. Durch das spezielle Design des Messstandes ist es weiter möglich, die Leitfähigkeit unter verschiedenen Atmosphären bei unterschiedlichen Temperaturen zu messen.

Die van-der-Pauw-Messungen liefern eine hohe elektrische Leitfähigkeit in reduzierender Atmosphäre die mit Literaturwerten für Bulk-Proben gut übereinstimmt. Außerdem ist eine langsame Leitfähigkeitsänderung, abhängig von der Messatmosphäre, erkennbar. Langzeit-Impedanzmessungen und periodische Temperaturdurchläufe verursachen signifikante Änderungen des Polarisationswiderstandes (teilweise Verbesserungen), welche als Änderung der Defektchemie

diskutiert werden. Die Form des Spektrums lässt vermuten, dass der Polarisationswiderstand von Transportvorgängen beeinflusst wird.  $^{18}\text{O}$ -Tracer Experimente deuten auf eine schlechte Sauerstoffleitfähigkeit und demzufolge eine Reaktion an der Dreiphasengrenze der LST-Elektrode hin.

## Abstract

In order to meet the global energy demand increasing efforts are made to shift from fossil fuels to renewable forms of energy. Due to their high efficiency, fuel cells are a promising technology for this purpose. Amongst the different types, solid oxide fuel cells (SOFC) as well as the analog solid oxide electrolysis cells (SOEC) exhibit very high efficiencies due to their high operating temperature. Thus materials in SOF/ECs have to meet high requirements as they have to show a sufficient conductivity and stability at high temperatures and in oxidizing as well as reducing conditions. Currently used Ni/YSZ-anodes suffer from serious problems, hence offering a broad field for material research. The objective of this work is the characterization of  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.706}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (LST27) as a potential alternative to Ni/YSZ. In contrast to most other SOF/EC-relevant electrode materials it exhibits n-type conductivity and oxygen excess under oxidizing conditions.

The material characterization is done on thin films prepared by pulsed laser deposition (PLD). Well defined microelectrodes necessary for specific measurements are fabricated by micro-patterning of this film. A defined initial state of the samples is established by pre-annealing in reducing atmosphere. The electrochemical characterization of the microelectrodes is done by impedance spectroscopy. In addition, a van der Pauw measurement setup was designed and assembled during this work, enabling electrical conductivity measurements of thin films irrespective of the film geometry. Further, the sophisticated design of this setup allows the alteration of atmosphere and temperature present at the sample.

Using the van der Pauw method high electronic conductivity in reducing atmosphere could be measured. Thin film conductivity was found to be similar to literature data on bulk samples. In addition, a slow change of the conductivity, depending on the measuring atmosphere, can be observed. Long time measurements and temperature cycling cause significant changes of the polarization resistance (partly an improvement) and those are discussed in terms of defect chemical changes. The observed transmission-line-like behavior of the electrode impedance indicates transport as a rate limiting step of the electrode reaction.  $^{18}\text{O}$  tracer experiments show low oxygen ion conductivities indicating a dependence of the LST electrode reaction on the three phase boundary.



# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	3
Abstract .....	5
1 Einleitung.....	1
1.1 Warum Brennstoffzellen? .....	1
1.1.1 Motivation 1: Energiewende .....	1
1.1.2 Motivation 2: Hoher Wirkungsgrad.....	2
1.2 Warum LST?.....	4
1.2.1 Gegenwärtig verwendete BSZ-Materialien .....	4
1.2.2 LST.....	4
1.3 Warum Van-der-Pauw?.....	5
1.4 Ziele der Diplomarbeit.....	5
2 Grundlagen .....	6
2.1 Ladungstransport im Festkörper .....	6
2.2 Elektrodenmaterial: LST .....	7
2.2.1 Defektchemie von stöchiometrischen LST .....	7
2.2.2 Defektchemie von unterstöchiometrischen LST <sub>27</sub> .....	8
2.3 Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle .....	9
2.3.1 Mikroelektroden.....	10
2.3.2 Oberflächen- und Volumenpfad.....	10
2.4 Impedanzspektroskopie .....	11
2.4.1 Impedanzspektroskopie an Mikroelektroden .....	14
2.5 Van-der-Pauw – Messmethode.....	15
2.5.1 Van-der-Pauw – Theorem .....	15
2.5.2 8-R-Test.....	18
2.6 <sup>18</sup> O-Tracer Versuche .....	19
2.7 Chemische Kinetik .....	20
2.8 Arrhenius-Plot und Geometrieabhängigkeit .....	21
2.9 Grundlagen der Probenherstellung.....	22
2.9.1 Pulsed Laser Deposition (PLD).....	22
2.9.2 Fotolithographie .....	23
2.9.3 Ionenstrahlätzen.....	24
2.9.4 Magnetronspütern.....	24

2.9.5	Vorkonditionierung im Ofen.....	25
3	Experiment .....	26
3.1	Probenherstellung.....	26
3.1.1	Target-Material-Synthese.....	26
3.1.2	PLD.....	26
3.1.3	Fotolithographie.....	27
3.1.4	Ionenstrahlätzen.....	27
3.1.5	Sputtern.....	28
3.1.6	Optische Überprüfung.....	28
3.1.7	Vorkonditionierung im Ofen.....	28
3.1.8	Probenvorbereitung für Tracer-Experimente.....	29
3.1.9	Probenbrechen & Gegenelektrode .....	29
3.2	Aufbau einer van-der-Pauw Messapparatur .....	30
3.3	Messung von Mikroelektroden .....	34
3.3.1	Reale Temperatur.....	36
3.4	Rasterelektronenmikroskop (REM) .....	37
4	Ergebnisse und Diskussion .....	38
4.1	Probenherstellung.....	38
4.1.1	Vorkonditionierung .....	38
4.2	REM Messungen.....	38
4.2.1	Bestimmung der Schichtdicke .....	40
4.3	van-der -Pauw Messergebnisse.....	41
4.3.1	8-R-Test.....	41
4.3.2	Ermittlung eines geeigneten Messstroms.....	42
4.3.3	Offset-Problematik .....	43
4.3.4	Spezifische Leitfähigkeit von LST .....	44
4.3.5	Spezifische Leitfähigkeit abhängig von der Atmosphäre .....	46
4.4	Mikroelektroden Messergebnisse.....	50
4.4.1	Überlegung eines Metallgitters.....	50
4.4.2	Ergebnisse mit zusätzlichen Metallgitter .....	51
4.4.3	Vorkonditionierung im Ofen.....	54
4.4.4	Langzeitverhalten .....	55
4.4.5	Effekt des Sinterns auf das Langzeitverhalten .....	58
4.4.6	Auswirkungen eines periodischen Temperaturdurchlaufes .....	59
4.4.7	Ortsabhängigkeit der Elektroden und Vergleich mit/ohne Gitter.....	61

4.4.8	Typisches Spektrum und mögliches Ersatzschaltbild .....	65
4.4.9	REM-Analyse der Ortsabhängigkeit.....	67
4.5	<sup>18</sup> O-Tracer Versuch .....	68
	Zusammenfassung.....	70
	Danksagungen .....	72
	Anhang .....	74
	A.1 van-der-Pauw-Verkabelung .....	74
	A.2 van-der-Pauw-Gebrauchsanleitung .....	75
	Literaturverzeichnis.....	77
	Abbildungsverzeichnis.....	80
	Tabellenverzeichnis .....	83

# 1 Einleitung

## 1.1 Warum Brennstoffzellen?

### 1.1.1 Motivation 1: Energiewende

Der weltweite Energiebedarf stieg im Jahr 2012 um 1.8% und erreichte somit einen neuen Höhepunkt [1]. Dieser Trend wird sich laut Prognosen in den nächsten Jahren fortsetzen [2] [3].

Der Großteil dieser Energie wird nicht nachhaltig, sondern durch fossile Energieträger bereitgestellt. Diese sind nicht nur begrenzt, sondern setzen auch zusätzliches CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre frei. Dieser Anstieg an emittierten Treibhausgasen, welcher mit der Erhöhung der Durchschnittstemperatur der Erde zusammenhängt, wird dabei als Globale Erwärmung bezeichnet. Dadurch kommt es zum Abschmelzen der Eisflächen an den Polkappen, was ein Steigen des Meeresspiegels zur Folge hat, von dem vor allem Küstenabschnitte bedroht sind. Zusätzlich kann es zu einer Verschiebung der Vegetationszonen sowie zu einem häufigeren Auftreten von Wetterextremen kommen.

Um die Auswirkungen des Treibhauseffektes zu minimieren und die endenden fossilen Brennstoffe zu ersetzen muss die Energiebereitstellung auf erneuerbare Formen der Energieumwandlung umgestaltet werden. Diese erneuerbaren Energieträger (z.B. Wind, Solar) haben aber den entscheidenden Nachteil, dass sie sehr stark von den äußeren Bedingungen (Windstärke, Dunkelheit) abhängig sind. Um dieses fluktuierende Angebot elektrischer Energie vom Bedarf an elektrischer Energie zu entkoppeln, benötigt man Energiespeicher [4]. Ein wichtiges Kriterium dabei ist der Wirkungsgrad der Speicherung. Die derzeit wichtigste Speichertechnologie in Österreich sind Pumpspeicherkraftwerke. Diese Speicherart bietet aber aufgrund der Notwendigkeit von gebirgiger Landschaft und einem begrenztes Ausbaupotential durch negative Auswirkungen auf das Landschaftsbild und Fauna und Flora nur eine begrenzte Lösung. Daher sind für die Umstellung auf erneuerbare Energieträger alternative Speicherprinzipien notwendig. Neben dem Prinzip der potentiellen Energiespeicherung wie es bei Pumpspeicherkraftwerken angewandt wird, gibt es noch die Möglichkeit die Energie kinetisch, thermisch, elektrostatisch sowie elektrodynamisch zu speichern [4].

Eine vielversprechende Technologie sind elektrochemische Speicher. Hierbei wird der überschüssige Strom verwendet um mittels Elektrolyseur Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff aufzuspalten. Der dabei entstehende Wasserstoff ist dann gut als Gas in Druckbehältern speicherbar und kann bei Bedarf wieder mit einer Brennstoffzelle in Strom rückgewandelt werden. Der Vorteil hierbei ist die Umwandlung mit einem guten Wirkungsgrad und die verglichen mit Batterien, erheblich höheren Energiedichten.

## 1.1.2 Motivation 2: Hoher Wirkungsgrad

Brennstoffzellen (BSZ) haben im Unterschied zur konventionellen Stromerzeugung den Vorteil, dass chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann, ohne dass man dabei den Umweg über thermische und mechanische Energie gehen muss (siehe Abbildung 1)

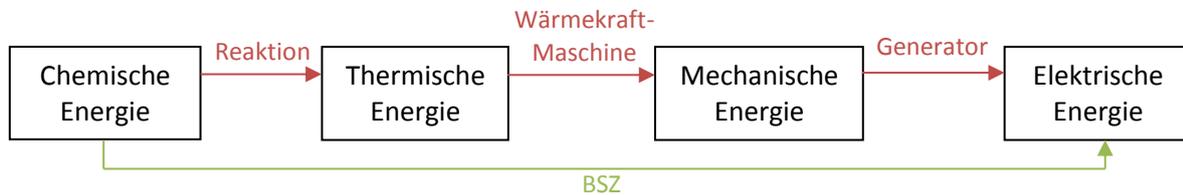


Abbildung 1 Energieumwandlung über Carnot-Prozess (oberer Pfad) und mittels BSZ (unterer Pfad)

Der theoretische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist gegeben als Verhältnis der geleisteten elektrischen Arbeit  $W$  zur Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  der Zellreaktion [5]:

$$\eta_{th} = \frac{W}{-\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad \text{Formel 1}$$

Somit ist der Wirkungsgrad abhängig von der Reaktionsentropie  $\Delta S$ , Reaktionsenthalpie  $\Delta R$  und der Temperatur  $T$ .

Die elektrische Arbeit  $W$  berechnet sich dabei aus der Zellspannung  $U$  und der geflossenen Ladung  $Q$ , welche sich ihrerseits aus dem Produkt der Zahl der übertragenen Elektronen pro Formeleinheit  $\nu$  und der Faraday-Konstante  $F$  zusammensetzt:

$$W = U \cdot Q = -\frac{\Delta G}{\nu \cdot F} \cdot \nu \cdot F = -\Delta G \quad \text{Formel 2}$$

Läuft die Reaktion freiwillig ab, ist  $\Delta G$  negativ. Für alle relevanten Reaktionen ist auch  $\Delta H$  negativ, was einer exothermen Reaktion entspricht. Man kann aus der obigen Formel erkennen, dass für  $\Delta S > 0$  ein Wirkungsgrad größer als 1 möglich wäre! Dies ist kein Widerspruch zu den Gesetzen der Thermodynamik sondern vielmehr durch ein Abkühlen der Umgebung möglich [5].

Für die grundsätzlich üblichen Reaktionen wie etwa der Wasserstoffoxidation ist der Wirkungsgrad kleiner als 1. Verglichen mit denen des Carnot-Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen der bei ca. 40% liegt, erreicht man dagegen mit heutigen Brennstoffzellen bereits Wirkungsgrade bis 60% [6].

Aus Vergleich des Carnot-Wirkungsgrades (abhängig von der unteren  $T_u$  und oberen Temperatur  $T_o$  des Carnot-Prozesses)

$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{T_u}{T_o} \quad \text{Formel 3}$$

mit dem Wirkungsgrad der BSZ (Formel 1) ist ersichtlich, dass bei der mit Wasserstoff betriebenen BSZ der Wirkungsgrad mit höheren Temperaturen abnimmt, und somit im Gegensatz zum Carnot-

Wirkungsgrad steht (siehe Abbildung 2). Weiter kann man sehen, dass im niedrigen Temperaturbereich die Energieumwandlung mittels Brennstoffzelle theoretisch wesentlich effizienter ist. Für Methan als Brennstoff ist der Wirkungsgrad wegen des kleineren  $\Delta S$ -Terms nahezu temperaturunabhängig.

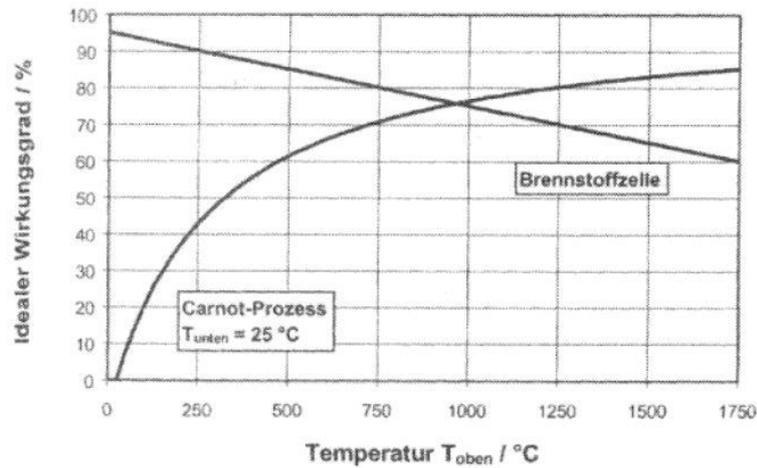


Abbildung 2 Vergleich der Wirkungsgrade von BSZ und Carnot-Prozess [7]

Um zu erkennen warum es trotzdem sinnvoll sein kann, die Brennstoffzelle bei hohen Temperaturen zu betreiben, stellt man eine Formel für den realen Wirkungsgrad auf:

$$\eta_{real} = \eta_{th} \cdot \eta_{kin} \cdot \eta_{peripherie} \cdot \eta_{gas} \quad \text{Formel 4}$$

Dieser setzt sich neben dem theoretischen, noch aus dem kinetischen Wirkungsgrad, sowie den Wirkungsgraden der Peripherie und der Gasausnutzung zusammen. Da die Kinetik bei hohen Temperaturen schneller abläuft, können die Einbußen des theoretischen durch den kinetischen Wirkungsgrad aufgehoben werden. Dies ist insbesondere bei den Festoxidbrennstoffzellen (solid oxide fuel cells (SOFC)) der Fall, die bei Temperaturen bis zu 1000°C arbeiten.

Weitere Vorteile von Brennstoffzellen gegenüber Verbrennungsmotoren sind:

- Geräuschloser Betrieb
- Sauberes Abgas. Im Falle von Wasserstoff als Brenngas entsteht nur Wasser. Unter Verwendung von Kohlenwasserstoffen entsteht natürlich  $\text{CO}_2$ , jedoch keine Stickoxide oder Ruß.

Auch gegenüber Batterien haben Brennstoffzellen Vorteile wie eine höhere Energiedichte und die Möglichkeit eines kontinuierlichen Betriebs.

## 1.2 Warum LST?

### 1.2.1 Gegenwärtig verwendete BSZ-Materialien

Die für den Betrieb einer SOFC notwendigen hohen Temperaturen in Verbindung mit der oxidierenden beziehungsweise reduzierenden Atmosphäre bereiten ein großes Problem, da sie besonders hohe Anforderungen an die Stabilität der Materialien der Anode, Kathode, Elektrolyt, Interconnect, und Gehäuse stellen wodurch folglich der Preis der BSZ steigt. Daher wird versucht die Betriebstemperatur in einen niedrigeren Temperaturbereich zu verschieben, was jedoch wieder den Nachteil mit sich bringt, dass sich die Kinetik und damit die Funktion dieser Oxide verschlechtern und der Elektrolyt schlechter leitet. Beispielweise ist YSZ als Elektrolytmaterial für tiefe Temperaturen nicht mehr einsetzbar.

Üblicherweise verwendete Materialien für Festoxidbrennstoffzellen sind yttria-stabilized zirconia (YSZ) für den Elektrolyten, sowie Sr dotiertes  $\text{LaMnO}_3$  (LSM) für die Kathode und poröse Nickel-YSZ-Cermets für die Anode [8]. Diese Materialien erfüllen ihre Aufgabe, haben jedoch auch ihre Nachteile. So zeigen Nickel-YSZ-Cermets eine Verkokung sowie ein Kornwachstum und eine damit einhergehende Degradation. Weiter oxidiert Nickel unter oxidierender Atmosphäre zu NiO und erleidet dabei strukturellen Schaden [9]. Darüber hinaus sind sie relativ intolerant gegenüber Schwefel im Brenngas. Aufgrund dieser Nachteile ist eine Suche nach neuen, besser geeigneten Materialien unerlässlich. Folglich gibt es in diesem Bereich noch ein großes Potential zur Erforschung neuer Materialien, die unter diesen Bedingungen gute Ergebnisse erzielen. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,706}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (LST27) als mögliches Anodenmaterial untersucht.

### 1.2.2 LST

Die idealen Anforderungen an ein Material für die Verwendung als SOFC-Anode sind neben der thermischen Stabilität eine gute Leitfähigkeit, katalytische Aktivität sowie mechanische und chemische Kompatibilität mit dem Elektrolyt [10]. Zusätzlich ist es notwendig, dass wie es bei häufigem Ein- und Ausschalten der Fall ist, auch unter oxidierenden Bedingungen und somit über einen weiten Sauerstoffpartialdruckbereich Stabilität gewährleistet ist. Das Finden eines passenden Materials, welches all diese Eigenschaften bestmöglich erfüllt, gestaltet sich daher sehr schwierig.

LST bietet eine mögliche Alternative zu den degradierenden Ni/YSZ-Cermets auf der Wasserstoff-Seite. Es besitzt eine hohe Redoxstabilität verglichen mit diesen [11] [12] [13] und verfügt darüber hinaus über eine hohe elektronische Leitfähigkeit [9]. Zusätzlich liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient nahe dem von YSZ, was für eine gute mechanische Kompatibilität sorgt [9]. Die Verwendung von nichtstöchiometrischem LST ermöglicht dabei eine stabilere Elektrode, die chemisch gut mit YSZ als Elektrolyten kompatibel ist und eine noch höhere Leitfähigkeit als die stöchiometrische Variante aufweist [11].

Darüber hinaus ist die Tatsache, dass LST eine elektronische Leitfähigkeit vom n-Typ aufweist und nicht wie die meisten anderen für diese Aufgabe verwendeten Materialien eine vom p-Typ. Des Weiteren kann es unter oxidierenden Bedingungen sogar zur Bildung von Sauerstoff-Interstitials kommen [11]. Diese Eigenschaften machen LST wissenschaftlich hoch interessant und ein Verständnis dieses Materials kann auch zum Verstehen anderer Materialien beitragen.

### 1.3 Warum Van-der-Pauw?

Die van-der-Pauw Messmethode erlaubt es, den spezifischen Widerstand einer Probe beliebiger Form aber konstanter Dicke zu bestimmen. Da die Defektchemie und damit auch die elektronische Leitfähigkeit einschneidend vom Sauerstoffpartialdruck abhängen, kann diese Art der Messung wertvolle mechanistische Informationen liefern. Durch Variation von Temperatur und Gasatmosphäre und der damit verbundenen Änderung der gemessenen Leitfähigkeit, kann daher auf das defektchemische Verhalten des Materials geschlossen werden. Bei Gemischtleitern erlaubt diese Methode die Messung der elektronischen Leitfähigkeit, wenn jene deutlich über der ionischen Leitfähigkeit liegt.

Bei der Charakterisierung von Perowskiten werden oft nur die Bulkeigenschaften des Materials untersucht und es ist nur wenig über das Verhalten der Dünnschichten bekannt, welches sich jedoch oft in Mikrostruktur und elektrischen Eigenschaften davon unterscheidet. Dabei ist zu beachten, dass die Leitfähigkeit mit der Schichtdicke variieren kann und das sich darunter befindende Substrat isolierend sein muss, um zusätzliche Reaktions- oder Strompfade ausschließen zu können.

Die Anwendung dieser Methode zur Messung von Dünnschichten liefert somit zusätzliche Informationen zu den Impedanzmessungen und kann die elektrische Charakterisierung des Materials stark ergänzen.

### 1.4 Ziele der Diplomarbeit

- Design und Aufbau eines van-der-Pauw-Messtandes
- Parameterwahl und anschließende Herstellung von Dünnschichtelektroden aus LST27
- Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften dieser Elektroden mittels Impedanzspektroskopie, van-der-Pauw-Messungen und Tracer-Versuchen

## 2 Grundlagen

### 2.1 Ladungstransport im Festkörper

Anschaulich lässt sich ein Festkörper mit dem Modell eines idealen Kristallgitters beschreiben. In der Realität kommt es aufgrund der begrenzten Abmessung, Oberflächeneffekte und Defekten zu Abweichungen dieses Modells. Aber gerade diese Defekte spielen eine wichtige Rolle für das chemische und physikalische Verhalten von Festkörpern [14]. So wird der Ladungstransport in ionischen Festkörpern hauptsächlich von Punktdefekten getragen.

In Festoxidbrennstoffzellen erfolgt die Ionenleitung im Elektrolyt durch Leerstellenleitung von Sauerstoffionen  $O^{2-}$ . Dabei wandern diese Ionen durch den Kristall indem sie auf die nicht besetzten Gitterplätze springen. Zur Vereinfachung, um nicht viele Sauerstoffionen zu beschreiben, kann dieser Prozess analog als Pfad einer Sauerstoffleerstelle in umgekehrter Richtung betrachtet werden (siehe Abbildung 3).

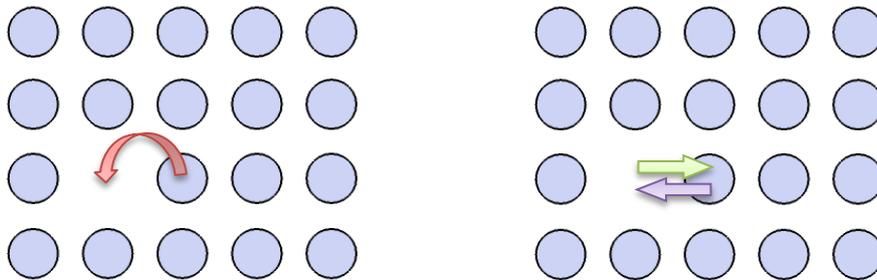


Abbildung 3 Prinzip der Sauerstoffionenleitung, Links: Sprung eines Sauerstoffsions auf die benachbarte Leerstelle, Rechts: Der Sprung des Sauerstoffsions (violett) kann analog als Sprung einer Sauerstoffleerstelle in umgekehrter Richtung betrachtet werden (grün)

#### 2.1.1 Kröger-Vink-Notation

Zur Beschreibung von Punktdefekten in Kristallen verwendet man die sogenannte Kröger-Vink-Notation. Dabei wird bei Defekten die jeweilige Ladungsdifferenz zum ideal besetzten Gitterplatz betrachtet [15].

Symbole:  $X_Y^L$  X bezeichnet die Teilchen (Ionen, Leerstellen V, Elektronen e, Löcher h)  
 Y bezeichnet die Position die von einem Teilchen besetzt wird  
 L bezeichnet die Ladungsdifferenz zum idealen Gitter

- X kein Ladungsunterschied
- positive Ladung
- ' negative Ladung

Beispiele:  $La_{Sr}^{\bullet}$  Ein Lanthan-Ion befindet sich auf dem Gitterplatz eines Sr-Ions, die effektive Ladung ist einfach positiv.

$A_i''$  interstitielles Anion, effektive Ladung zweifach negativ

## 2.2 Elektrodenmaterial: LST

Eine Alternative zu Ni/YSZ ist Lanthan-dotiertes Strontium Titanat (LST). Dieses besitzt neben einer hervorragenden Redoxstabilität und Schwefelresistenz eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Es weist eine Perowskit-Struktur  $ABO_3$  (siehe Abbildung 4), mit Lanthan und Strontium auf den A-Plätzen sowie Titan auf den B-Plätzen auf.

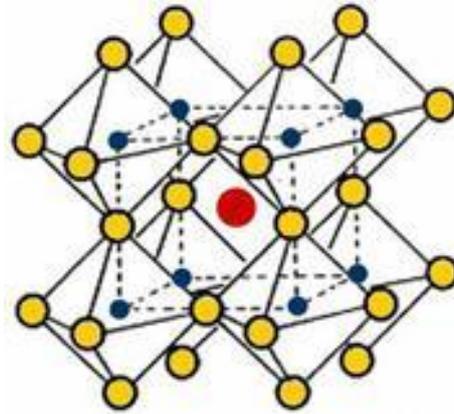


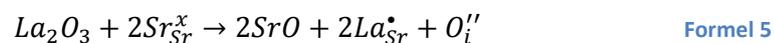
Abbildung 4 Perowskit-Struktur, A-Platz (rot), B-Plätze (blau), O-Plätze (gelb) [16]

$SrTiO_3$  nimmt das Verhalten eines Halbleiters vom n-Typ an, falls es mit einem Donator (z.B.  $La^{3+}$ ) dotiert wird und/oder einer reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt wird.  $La^{3+}$  zeichnet sich auch als optimales Dotierion aus, da es einen ähnlichen Ionenradius wie  $Sr^{2+}$  aufweist [9].

Die Defektchemie ist stark davon abhängig, ob die stöchiometrische oder unter-stöchiometrische Form des LST verwendet wird.

### 2.2.1 Defektchemie von stöchiometrischen LST

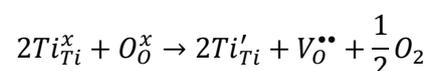
Im stöchiometrischen Fall erfolgt die Erhaltung der Ladungsneutralität in oxidierender Atmosphäre möglicherweise durch den zusätzlichen Einbau von Sauerstoffatomen in das Gitter [11]:



Daraus folgt ein hoher Anteil an Interstitial-Sauerstoff im Gitter, was ein sehr untypisches Verhalten für Perowskite ist. Die Summenformel kann daher folgendermaßen geschrieben werden [11]:



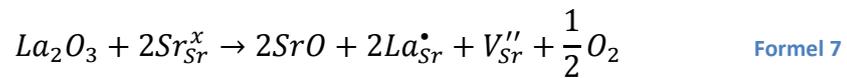
In reduzierender Atmosphäre hingegen verlässt der Sauerstoff das Gitter. Dabei bleiben die Elektronen im Material zurück, reduzieren die  $Ti^{4+}$  zu  $Ti^{3+}$  und erzeugen dadurch eine Leitfähigkeit vom n-Typ.



Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Material handelt es sich um die unterstöchiometrische Variante des LST. Dieses ist robuster und das Auftreten von A-Gitterplatz-Leerstellen kann höhere Leitfähigkeiten ermöglichen [11]. Durch die A-Gitterplatz-Leerstellen in Titanaten werden die Ti-O-Ti-Bindungen geschwächt und eine Sauerstofffreisetzung aus dem Gitter ist leichter möglich [17]. Folglich kommt es zur vermehrten Reduktion der Titan-Ionen und einer höheren elektrischen Leitfähigkeit.

## 2.2.2 Defektchemie von unterstöchiometrischen LST27

Die Defektchemie von LST27 kann veranschaulicht werden, als Dotierung eines  $\text{SrTiO}_3$  Gitters mit  $\text{La}_2\text{O}_3$ :

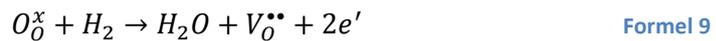


In diesem Fall wird die Ladungsneutralität durch A-Gitterplatz-Leerstellen (Sr-Leerstellen) erhalten [11] [18] [19]:



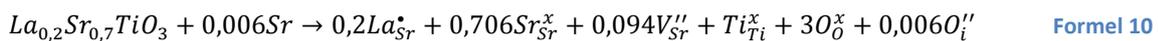
Im Falle von LST27 weist x einen Wert von 0.2 auf. Daraus ergibt sich eine nominelle Leerstellenkonzentration  $V_{\text{Sr}}''$  von 10%.

Durch anschließendes Reduzieren der Probe in wasserstoffhaltiger Atmosphäre kommt es zu folgender Reaktion:

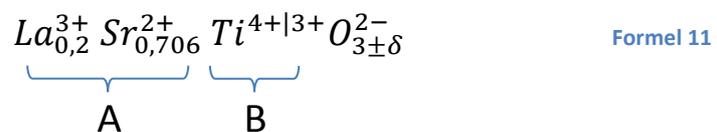


Dadurch gelangen Elektronen ins Leitungsband bzw. die  $\text{Ti}^{4+}$  werden zu  $\text{Ti}^{3+}$  reduziert, was eine elektrische Leitfähigkeit hervorruft [18].

Zusätzlich wurde noch ein leicht erhöhter Sr-Gehalt eingestellt ( $\text{Sr}_{0,706}$  statt  $\text{Sr}_{0,7}$ ) um eine bessere Phasenstabilität bei höheren Temperaturen zu gewährleisten [11]. Um den damit verbundenen positiven Ladungsüberschuss zu kompensieren, werden in oxidierender Atmosphäre möglicherweise zusätzlich Sauerstoff-Interstitials gebildet



und man kommt man auf folgende Schreibweise [11]:



In reduzierender Atmosphäre verlässt der Sauerstoff wiederum das Gitter, wobei die Elektronen zurückbleiben und eine elektrische Leitfähigkeit hervorrufen.

Die hohe elektrische Leitfähigkeit vom n-Typ und der im Material vorkommende Sauerstoffüberschuss  $O_{3+\delta}$  sind sehr ungewöhnlich für ein SOFC-relevantes Anodenmaterial mit Perowskit-Struktur und versprechen somit interessante Forschungsergebnisse.

## 2.3 Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle

Die Funktionsweise von Brennstoffzellen beruht darauf, dass Oxidation und Reduktion räumlich getrennt ablaufen.

Oxidation:  $e^-$ -Abgabe an der Anode z.B.  $H_2 + O^{2-} \rightarrow 2e^- + H_2O$

Reduktion:  $e^-$ -Aufnahme an der Kathode z.B.  $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Die dabei auftretenden Elektronen stehen im äußeren Stromkreis zur Verfügung und können elektrische Arbeit leisten. Im Elektrolyt, der sich für Elektronen blockierend verhält um einen internen Kurzschluss zu vermeiden, fließen währenddessen Ionen um den Stromkreis zu schließen. Im Falle einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) handelt es sich dabei um einen keramischen Werkstoff (solid oxide) woraus sich auch der Name ableitet. Das Funktionsprinzip einer SOFC ist in Abbildung 5 skizziert.

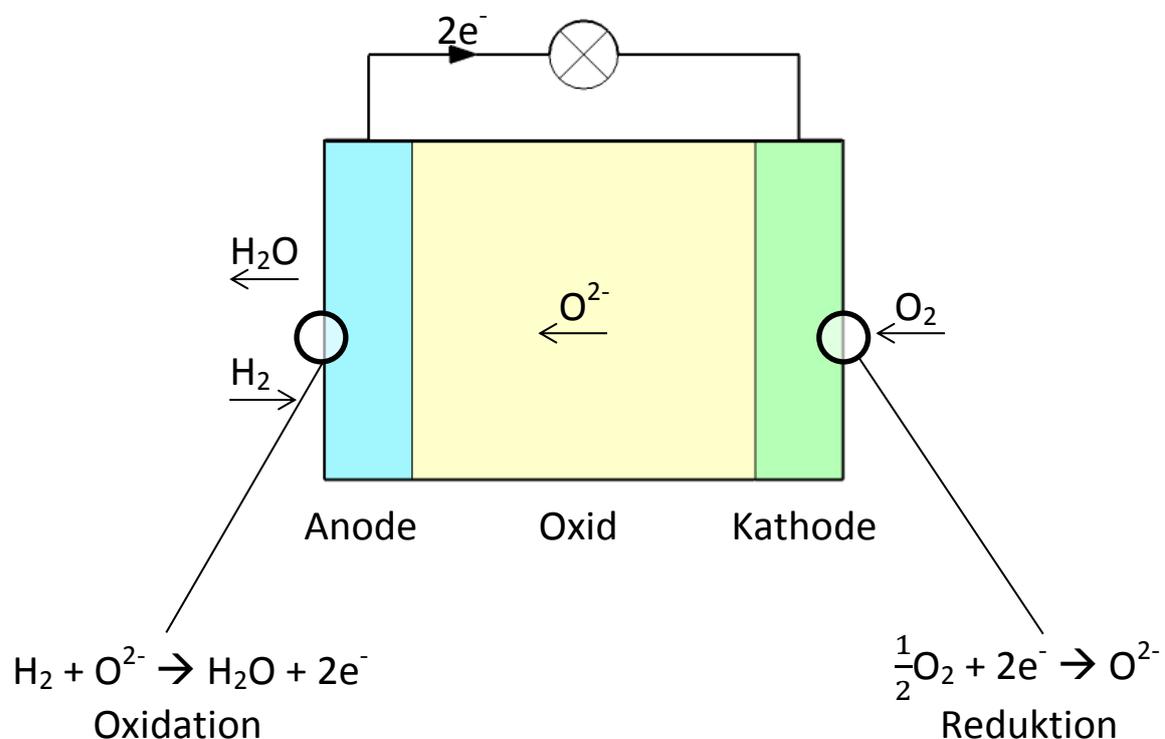


Abbildung 5 Prinzip einer Festoxidbrennstoffzelle

### 2.3.1 Mikroelektroden

Konventionelle Brennstoffzellen bestehen aus porösen Elektroden mit einer großen Oberfläche die eine einfachere Herstellung erlauben. Diese sind jedoch aufgrund der komplexen Morphologie und Struktur schwierig zu charakterisieren [20].

Eine Möglichkeit Elektrodeneigenschaften quantitativ zu bestimmen bieten sogenannte Mikroelektroden. Hierbei wird eine Vielzahl kleiner Elektroden im Bereich von 100  $\mu\text{m}$  verschiedenster Form durch Fotolithographie (siehe Abschnitt 3.1.3) hergestellt. Diese Mikroelektroden erlauben definierte geometrieabhängige Experimente und bieten die Möglichkeit einer statistischen Auswertung [20]. Die Normierung der Messergebnisse auf die Fläche bzw. den Umfang der Probe ermöglicht es, auf Reaktionspfade zu schießen, da diese mit der Oberfläche bzw. der Dreiphasengrenze korrelieren.

### 2.3.2 Oberflächen- und Volumenpfad

Wirft man einen Blick auf die ablaufende Reaktion an der Anode:



so erkennt man, dass dafür 3 Bedingungen erfüllt werden müssen. Zum einen ist es notwendig, dass  $\text{H}_2$  zugeführt wird. Zusätzlich müssen Sauerstoffionen zum und Elektronen vom Reaktionsort transportiert werden.

Grundsätzlich kann die Sauerstoffaustauschreaktion über zwei unterschiedliche Pfade ablaufen (siehe Abbildung 6):

- *Oberflächenpfad über die Dreiphasengrenze (triple phase boundary, 3PB)*  
Leitet die Elektrode nicht oder nur sehr schlecht Ionen, kann die Reaktion nur an der Dreiphasengrenze (Elektrolyt – Elektrode – Atmosphäre) stattfinden, da allein dort alle Bedingungen erfüllt werden (siehe Abbildung 6a)
- *Volumenpfad (Bulk)*  
Handelt es sich hingegen bei der Elektrode um einen Gemischtleiter (mixed ionic electronic conductor, MIEC) so kann die Reaktion auf der gesamten Elektrodenoberfläche stattfinden (siehe Abbildung 6b)

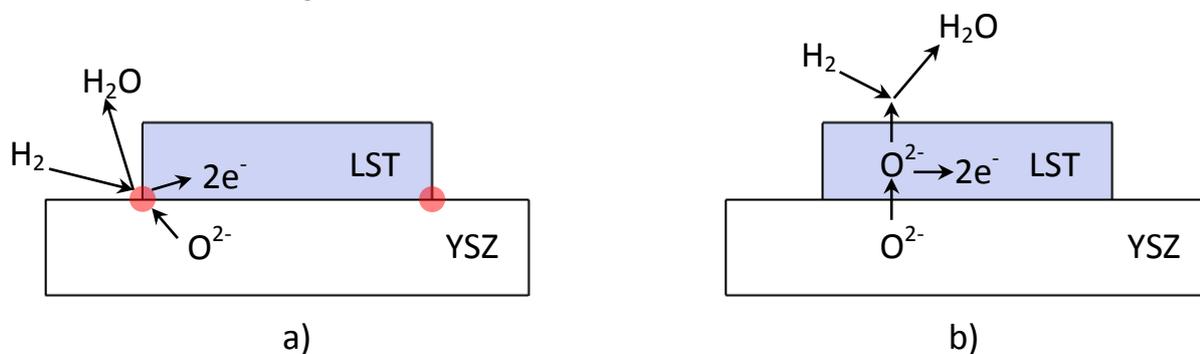


Abbildung 6 Mögliche Reaktionspfade: a) Oberflächenpfad über 3PB, b) Volumenpfad

## 2.4 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine Methode um einzelne Reaktionen an einer Elektrode aufzutrennen. Im Gegensatz zu einer Messung mit Gleichstrom, bei welcher nur der gesamte Widerstand bestimmbar ist, kann man hier die resistiven und kapazitiven Beiträge verschiedenen Prozessen zuordnen. Diese Trennung beruht dabei auf der Tatsache, dass die unterschiedlichen Zeitkonstanten der ablaufenden Reaktionen im Frequenzbereich aufgelöst werden können.

Liegt an einem Material Wechselstrom an, kann es zu zwei Arten von Stromfluss kommen:

- freie Ladungsträger: echter Teilchenstrom durch bewegliche Ladungsträger, beschrieben durch die Leitfähigkeit  $\sigma$

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A} \quad \text{Formel 13}$$

- oder durch gebundene Ladungsträger: Polarisation durch Verschiebung von Ladungsträgern gegeneinander (Verschiebestrom), beschrieben durch die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$

$$C = \epsilon \cdot \frac{A}{l} \quad \text{Formel 14}$$

Dabei stehen  $R$  und  $C$  für den Widerstand und die Kapazität und  $A$  und  $l$  für eine Fläche und eine Länge.

Für eine einfache Behandlung von Wechselstrom wird oft das Konzept der komplexen Größen verwendet. Der Wechselstromwiderstand (Impedanz) kann somit als komplexes Verhältnis von Spannung  $\tilde{U}$  zu Strom  $\tilde{I}$  berechnet werden [21].

$$Z = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} \quad \text{Formel 15}$$

Damit ergeben sich für die beiden Anteile folgende frequenzabhängige Impedanzen:

$$Z_R = R \quad \text{Formel 16}$$

$$Z_C = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C} \quad \text{Formel 17}$$

Bei der Impedanzspektroskopie misst man die Impedanz ( $Z$ ) eines Materials über einen weiten Frequenzbereich. Dabei lässt sie sich in einen Realanteil ( $Z'$ ) und einen Imaginäranteil ( $Z''$ ) aufspalten und im sogenannten Nyquist-Diagramm darstellen (siehe Abbildung 7). Diese Darstellung wird oft gewählt, da man aus ihr relativ gut mögliche Mechanismen erkennen kann. Ein perfekter Halbkreis deutet etwa auf einen durch eine einzige Aktivierungsenergie kontrollierten Prozess hin. Handelt es sich hingegen um ein vom idealen Halbkreis abweichende Form so benötigt man ein detaillierteres Modell um den Vorgang zu beschreiben [21].

Im einfachsten Fall besteht ein Material aus einer Parallelschaltung eines Widerstandes mit einer Kapazität (siehe Abbildung 7) mit der zugehörigen Impedanz:

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + i \cdot \omega \cdot R \cdot C} \quad \text{Formel 18}$$

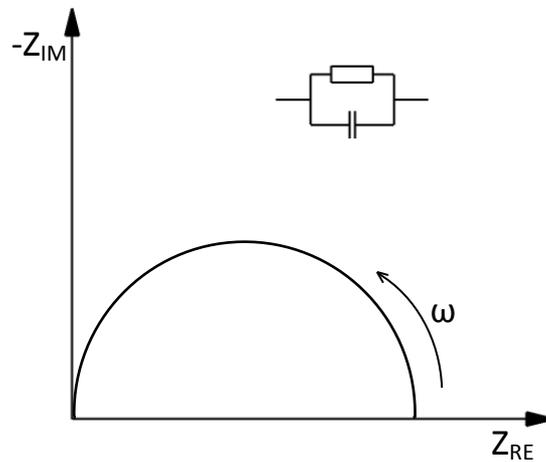


Abbildung 7 Impedanzspektrum eines RC-Glieds

Für niedrige Frequenzen (Anm.:  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ ) ist die Impedanz der Kapazität sehr hoch, d.h. der Strom fließt nur durch den Widerstand. Steigt die Frequenz, nimmt die Impedanz der Kapazität ab und der Strom teilt sich auf beide Äste auf. Bei sehr hohen Frequenzen wird die Kapazität kurzgeschlossen, die Gesamtimpedanz ist sehr gering. In diesem Beispiel lässt sich der Widerstand (rein real) als Durchmesser des Kreises bestimmen, womit dann die Kapazität berechnet werden kann.

Neben den „eigentlichen“ Widerständen (begrenzte Leitfähigkeit) und Kapazitäten können auch elektrochemische Prozesse als solche charakterisiert werden. So können z.B. auch der Ionentransport des Elektrolyten oder der elektrochemische  $O_2$ -Einbau bzw.  $O_2$ -Ausbau als Widerstände im Ersatzschaltbild betrachtet werden. In realen Materialien trägt somit eine Vielzahl an Mechanismen zur Gesamtimpedanz bei, daher werden die Ersatzschaltbilder dementsprechend komplexer. Des Weiteren bedient man sich zusätzlicher Elemente, welche bestimmte ablaufende Mechanismen mathematisch beschreiben.

Eines davon ist das durch die Verallgemeinerung von Kapazitäten erhaltene „constant phase element“  $Q$  mit der Impedanz:

$$Z_Q = \frac{1}{(i \cdot \omega)^n \cdot Q} \quad \text{Formel 19}$$

Dabei entspricht ein Wert von  $n = 1$  dem idealen Kondensator  $Q = C$ . Ist  $n < 1$  so deutet dies auf Nichtidealitäten hin (zum Beispiel einer Korngrößenverteilung). Die Kapazität lässt sich dann folgendermaßen berechnen [22]:

$$C = (R^{1-n} \cdot Q)^{1/n} \quad \text{Formel 20}$$

Um Diffusionsmechanismen zu beschreiben, verwendet man das sogenannte Warburg-Element. Dabei wird unterschieden zwischen einer am Ende kurzgeschlossenen (Warburg short,  $W_s$ ) oder offenen (Warburg open) Variante. Das Element beinhaltet die Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung eines Teilchens, die mathematisch äquivalent mit einer RC-Übertragungskette (siehe Abbildung 8) in der Leitungstheorie (finite-length RC transmission line) ist. Der Verlauf der Impedanz ist in Abbildung 8 links dargestellt und die zugehörige Formel lautet:

$$Z_{W_s} = R \cdot \frac{1}{(i \cdot \tau \cdot \omega)^n} \cdot \tanh[(i \cdot \tau \cdot \omega)^n] \quad \text{Formel 21}$$

Dabei entspricht  $\tau$  der Relaxationszeit und der Exponent  $n$  kann wieder vom idealen Wert 0,5 abweichen und Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

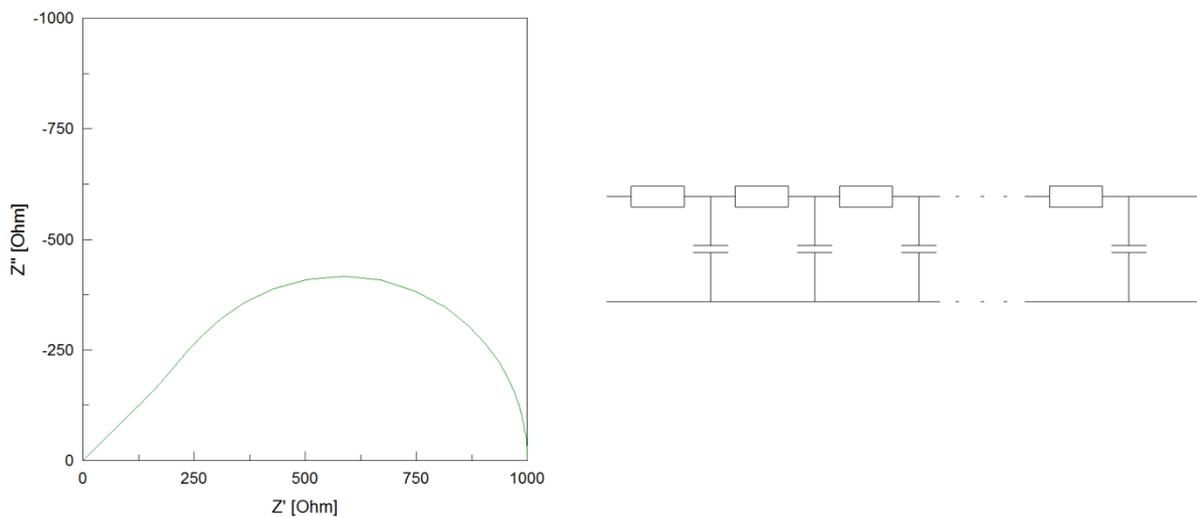


Abbildung 8 Links: Impedanzverlauf eines  $W_s$ -Elements mit  $R=1000 \Omega$ ,  $\tau=0.1 \text{ s}$ ,  $n=0.5$ ; Rechts: RC-Übertragungskette

Im Vergleich zu diesem vereinfachten Bild der Impedanzspektroskopie treten in der Realität auch einige Probleme auf, die die Deutung der Ergebnisse nicht ganz so trivial machen:

- Ein Problem ist der Frequenzbereich. Im oberen Bereich ist man durch die maximale Frequenz der Messapparatur beschränkt und kann darüber liegende Prozesse nicht mehr erkennen. Im unteren Frequenzbereich machen die dadurch verbunden langen Wartezeiten ( $t \propto 1/f$ ) eine Auswertung sehr zeitintensiv.
- Eine weitere Schwierigkeit ist die Auftrennung der Anteile in die verschiedenen zugrundeliegenden Prozesse. Einerseits kann es beim Auftreten mehrerer Halbkreise schwierig sein, den richtigen Vorgang dafür zu finden. Überdies ist eine Unterscheidung nur möglich, wenn die einzelnen Relaxionsfrequenzen  $\omega = \left(\frac{1}{R \cdot C}\right)$  deutlich verschieden sind.

- Ein Ersatzschaltbild kann außerdem trotz Umordnung der Elemente oft noch dasselbe mathematische Ergebnis liefern [23]. Dies macht es schwierig das passende Ersatzschaltbild für den zugrundeliegenden elektrochemischen Vorgang zu wählen.
- Zusätzlich muss man beachten, dass nicht zu viele Elemente im Ersatzschaltbild verwendet werden, um eine Überparametrisierung zu verhindern. Diese täuscht zwar ein gutes Ergebnis durch perfekten Fit eines jeden noch so komplizierten Spektrums vor, liefert aber schlussendlich keine eindeutigen Ergebnisse der ablaufenden Prozesse.

### 2.4.1 Impedanzspektroskopie an Mikroelektroden

Mögliche Formen für Mikroelektroden wie sie im Zuge dieser Arbeit für die Impedanzspektroskopie verwendet wurden, sind in Abbildung 9 dargestellt. Durch die ideale Kreisform kann auf Fläche und Umfang der Elektroden geschlossen werden und so eine Abhängigkeit des zugrundeliegenden Prozesses entweder der 3PB oder des Volumens zugeordnet werden.

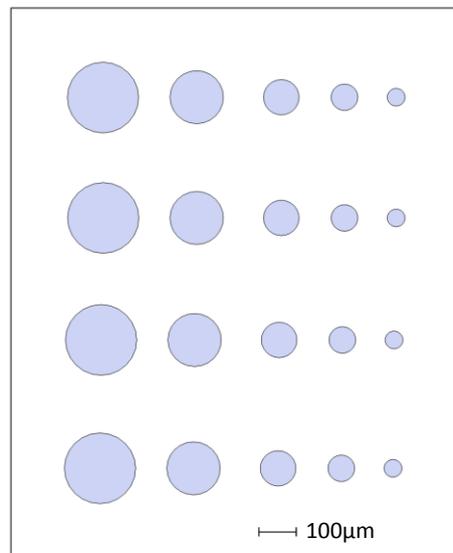


Abbildung 9 Beispiele für Mikroelektroden: Kreise mit verschiedenen Durchmessern

Da man für die Impedanz-Messung mindestens 2 Elektroden benötigt (Arbeits- und Gegenelektrode), muss man überlegen, wie man diese Gegenelektrode wählt, sodass sie keinen Einfluss auf die Messung hat. Eine Möglichkeit besteht darin, die Gegenelektrode viel größer als die Arbeitselektrode zu gestalten, wodurch der Widerstand um einige Größenordnungen kleiner als der der Mikroelektroden ist und folglich einen vernachlässigen Einfluss auf das Impedanzspektrum hat. Daher wählt man einen gegenüber den Mikroelektroden großen Streifen LST am Rand der Probe als Gegenelektrode. Um eine bessere Feldverteilung und zusätzliche Größe zu gewinnen verbindet man diese Gegenelektrode mit einer leitfähigen Metallpaste (Pt) zur ebenso komplett mit Metallpaste bestrichenen Rückseite der Probe.

## 2.5 Van-der-Pauw – Messmethode

Mit dieser Methode ist es möglich den spezifischen Widerstand einer planparallelen Probe willkürlicher Form zu bestimmen. Sie beruht dabei auf einem Theorem, welches anwendbar ist, sofern die Kontakte genügend klein sind und sich am Rand der Probe befinden. Weiter muss die Probe eine homogene Dicke aufweisen und einfach zusammenhängend sein [24].

### 2.5.1 Van-der-Pauw – Theorem

Van-der-Pauw konnte zeigen, dass für eine bestimmte Geometrie der spezifische Widerstand relativ einfach berechnet werden kann. Im Anschluss konnte er mithilfe der Theorie der konformen Abbildung zeigen, dass die hergeleiteten Formeln nicht nur für eine einfache Geometrie sondern für jede beliebige Probenform Gültigkeit besitzen [24].

Der spezifische Widerstand einer beliebig geformten Probe kann nach [25] hergeleitet werden:

Ein Strom der Stärke  $2i$  fließt im Punkt M in eine unendlich ausgedehnte Fläche mit der Dicke  $d$  und dem spezifischen Widerstand  $\rho$  (siehe Abbildung 10)

Dabei ergibt sich folgende Stromdichte:

$$J = \frac{2 \cdot i}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot d} \quad \text{Formel 22}$$

Gemäß dem Ohm'schen Gesetz ergibt sich dadurch ein radial orientiertes elektrisches Feld:

$$E = \rho \cdot J = \frac{\rho \cdot i}{\pi \cdot r \cdot d} \quad \text{Formel 23}$$

Betrachtet man zwei Punkte O und P, die in einer Linie mit M liegen, so ergibt sich für diese eine Potentialdifferenz:

$$V_P - V_O = \int_P^O E \, dr = \frac{\rho \cdot i}{\pi \cdot r} \int_P^O \frac{dr}{r} = -\frac{\rho \cdot i}{\pi \cdot r} \cdot \ln\left(\frac{a+b+c}{a+b}\right) \quad \text{Formel 24}$$

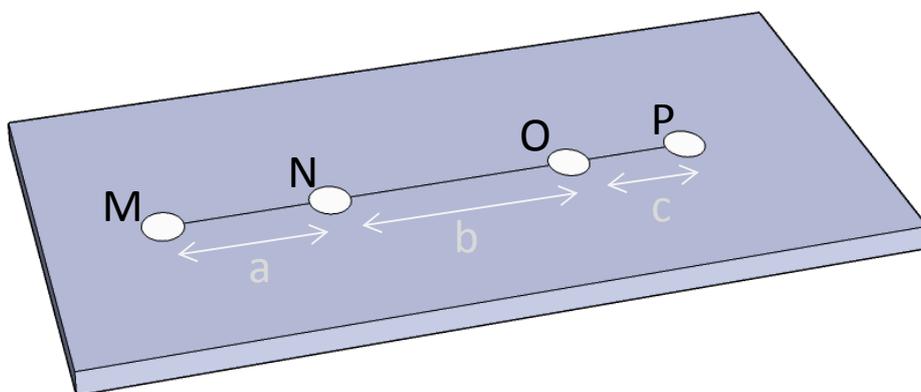


Abbildung 10 Herleitung des van-der-Pauw – Theorems: Probe der Dicke  $d$  und mit spezifischem Widerstand  $\rho$

Unter der Annahme, dass kein Strom senkrecht zur betrachteten Linie fließt, bleibt das Ergebnis auch gültig, wenn man an eine unendliche Halbfäche – an deren Kante jetzt die Punkte liegen – den halben Strom (der Stärke  $i$ ) anlegt.

Nun betrachtet man einen weiteren Punkt N der ebenfalls auf einer Linie mit O und P liegt. Aus diesem fließt nun der Strom heraus. Dadurch wird wieder eine Potentialdifferenz erzeugt:

$$V_P - V_O = \frac{\rho \cdot i}{\pi \cdot r} \cdot \ln\left(\frac{b+c}{b}\right) \quad \text{Formel 25}$$

Superposition von Formel 24 und Formel 25 sowie Division des Ergebnisses durch  $i$  ergibt:

$$R_{MN,OP} = \frac{\rho}{\pi \cdot d} \cdot \ln\left(\frac{(a+b) \cdot (b+c)}{(a+b+c) \cdot b}\right) \quad \text{Formel 26}$$

und nach umformen:

$$\frac{(a+b+c) \cdot b}{(a+b) \cdot (b+c)} = e^{-\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_{MN,OP}} \quad \text{Formel 27}$$

Mithilfe der Theorie der konformen Abbildung kann gezeigt werden, dass die zur einfachen Herleitung gewählte Probengeometrie auf jede beliebige Probenform, wie etwa eine quadratische Probe mit Kontakten an den Eckpunkten (siehe Abbildung 11), abgebildet werden kann und das Ergebnis daher allgemeine Gültigkeit besitzt [24].

Vertauscht man den Stromanschlusses an die Punkte O und N wie in Abbildung 11 gezeigt,

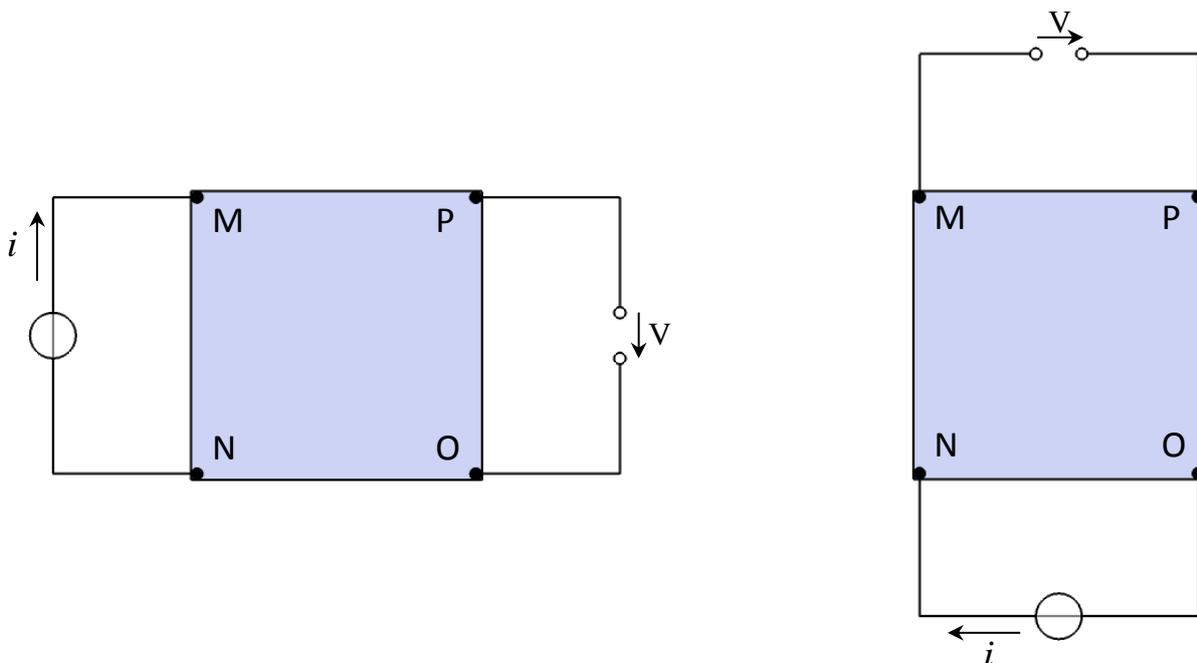


Abbildung 11 Messung der zwei unterschiedlichen Widerstände nach zyklischer Vertauschung der Kontakte.

kommt man in gleicher Weise auf:

$$\frac{a \cdot c}{(a + b) \cdot (b + c)} = e^{-\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_{NO,PM}} \quad \text{Formel 28}$$

Durch Addition von Formel 27 und Formel 28 ergibt sich schließlich die van-der-Pauw-Gleichung:

$$e^{-\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_{MN,OP}} + e^{-\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_{NO,PM}} = 1 \quad \text{Formel 29}$$

Sind im einfachsten Fall die beiden Widerstände gleich ( $R_{MN,OP} = R_{NO,PM}$ ), so bekommt man durch einfaches umformen:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln(2)} \cdot R_{MN,OP} \quad \text{Formel 30}$$

Für den allgemeinen Fall kann die Lösung mithilfe des Korrekturfaktors  $f$  geschrieben werden als:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln(2)} \cdot \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} \cdot f \quad \text{Formel 31}$$

Dabei ist der Faktor  $f$  abhängig vom Verhältnis der beiden Widerstände und kann grafisch dargestellt werden siehe Abbildung 12.

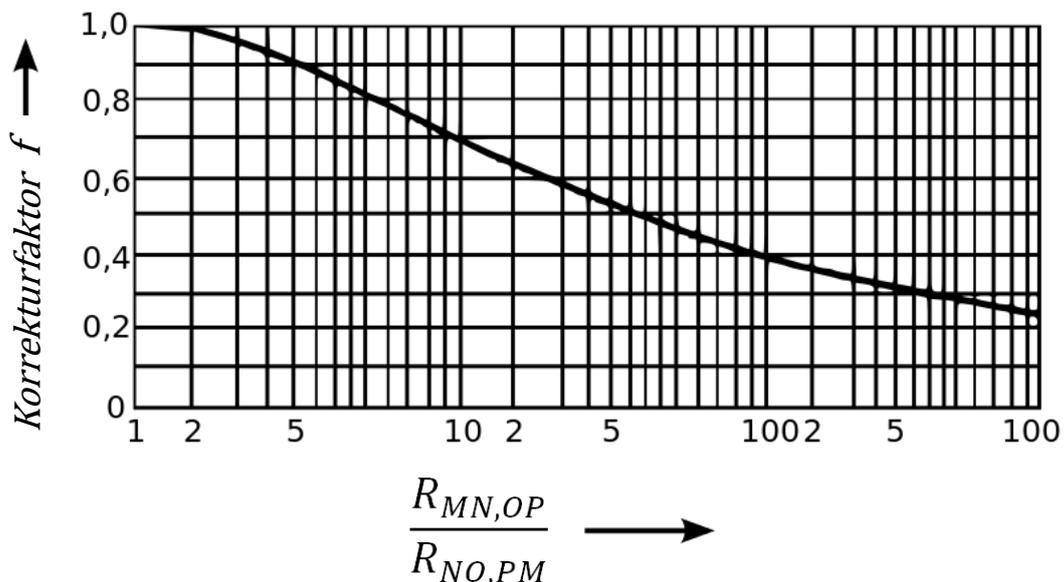


Abbildung 12 Korrekturfaktor für die allgemeine van-der-Pauw-Gleichung [26]

Wenn die beiden Widerstände ähnlich sind, kann der Korrekturfaktor durch folgende Näherungsformel approximiert werden:

$$f \approx 1 - \left( \frac{R_{MN,OP} - R_{NO,PM}}{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}} \right)^2 \cdot \frac{\ln 2}{2} - \left( \frac{R_{MN,OP} - R_{NO,PM}}{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}} \right)^4 \cdot \left( \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right) \quad \text{Formel 32}$$

Die abgeleiteten Formeln sind unter der Bedingung hergeleitet, dass die Kontakte zur Probe unendlich klein sind und sich genau am Rand der Probe befinden. Bei einer realen Messung kann dies jedoch nie erfüllt werden. Es kann jedoch gezeigt werden, dass bei einer Verwendung spezieller Probenformen die daraus resultierenden Messfehler stark reduziert werden können [27].

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen werden quadratische Proben verwendet, die möglichst nah an den Ecken kontaktiert werden und somit solch einer speziellen Probenform entsprechen.

## 2.5.2 8-R-Test

Um zu überprüfen ob die gewählte Probenstruktur die Anwendung des van-der-Pauw-Theorems zulässt, kann ein sogenannter 8-R-Test durchgeführt werden. Dabei sollen einzelne Widerstände durch bestimmtes Vertauschen der Anschlussleitungen eine maximale Abweichung voneinander nicht überschreiten.

Im Idealfall sollte sich der Widerstand durch umpolen der Stromrichtung nicht ändern:

$$R_{MN,OP} = R_{NM,OP} \quad \text{Formel 33}$$

Weiter besagt das Reziprozitätstheorem passiver Vierpole [24], das der Widerstand bei Vertauschen von Strom- und Spannungs-Anschlüssen denselben Wert ergeben muss:

$$R_{MN,OP} = R_{OP,MN} \quad \text{Formel 34}$$

Für den Idealfall, dass die 4 Kontaktspitzen ein Quadrat bilden, stimmen alle 8 Widerstände genau überein. Unterscheiden sich die Widerstände, was bei einer nicht idealen quadratischen Kontaktierung leicht vorkommen kann, ist dies noch kein Problem solange der Korrekturfaktor berücksichtigt wird.

## 2.6 $^{18}\text{O}$ -Tracer Versuche

Zusätzliche Informationen über Sauerstofftransportphänomene und damit auch über die Ionenleitfähigkeit lassen sich aus Tracer-Versuche erhalten. Das Prinzip dabei beruht auf der Tatsache, dass Sauerstoff neben dem häufigsten Isotop  $^{16}\text{O}$ , auch noch zwei weitere stabile Isotope  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  besitzt, die sich chemisch fast identisch verhalten. Damit ist eine Verwendung dieser als Tracer möglich, da sie an denselben Transportphänomenen teilnehmen, jedoch anschließend durch ein Massenspektrometer unterschieden werden können. Um Aussagen über die Sauerstofftransportphänomene machen zu können, wird die Probe einer  $^{18}\text{O}$ -Atmosphäre ausgesetzt, wodurch es zum Einbau dieses Isotops ins Elektrodenmaterial kommt. Die nachfolgende Massenspektrometrie liefert das gesuchte  $^{18}\text{O}$ -Konzentrationsprofil, aus welchen auf den Pfad, über den der Einbau stattfindet, geschlossen werden kann.

## 2.7 Chemische Kinetik

Um beliebige chemische Reaktionen beschreiben zu können, definiert man die so genannte Reaktionsrate:

$$\text{Reaktionsrate } r = \frac{\text{abgelaufene Reaktionen}}{\text{pro Zeit und Volumen}}$$

Diese ist natürlich abhängig von der Konzentration  $c$  der beteiligten Teilchen (oder auch Leerstellen). Mit der Reaktionsratenkonstante  $k$  erhält man für eine einfache Reaktion erster Ordnung:  $B \rightarrow C + D$ :

$$r = k \cdot c_B \quad \text{Formel 35}$$

Damit eine Reaktion stattfinden kann muss die Aktivierungsenergie  $E_A$  überwunden werden.

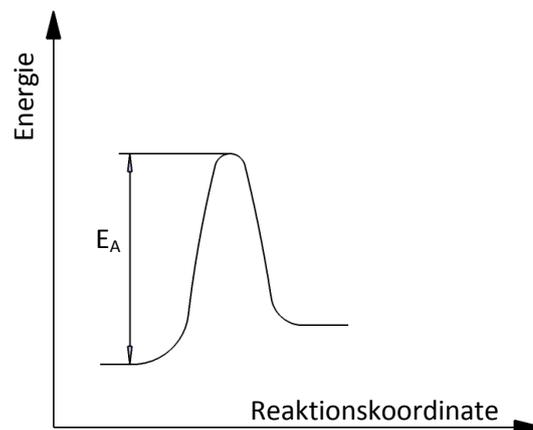


Abbildung 13 Anschauliche Darstellung der Aktivierungsenergie

Diese Aktivierung bedingt, dass jede chemische Reaktion stark temperaturabhängig ist. Es ergibt sich die Reaktionsrate nach der Arrhenius-Gleichung zu:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}} \quad \text{Formel 36}$$

Die meisten Reaktionen bestehen aus mehreren Teilschritten. Mögliche solche Teilreaktionen sind Diffusion, Adsorption, Dissoziation, Elektronen- oder Ionentransfer.

Dabei wird jener Schritt, welcher die höchste Aktivierungsenergie hat, als ratenbestimmender Schritt (rbs) bezeichnet. Dieser läuft von allen Elementarschritten am langsamsten ab und limitiert so die Reaktion. Daher kann vereinfacht angenommen werden, dass die Gesamtreaktion kinetisch allein durch diesen einen Schritt beschrieben wird, da alle anderen im Gleichgewicht sind.

## 2.8 Arrhenius-Plot und Geometrieabhängigkeit

Für die Auswertung von Messwerten zu thermisch aktivierten Prozessen werden sogenannte Arrhenius-Plots verwendet. Daraus lässt sich die Aktivierungsenergie der Prozesse bestimmen.

Die Leitfähigkeit ist definiert als:

$$\sigma_{ion} = z \cdot e \cdot u \cdot n \quad \text{Formel 37}$$

Dabei ist  $z$  die Ladungszahl,  $e$  die Elementarladung,  $u$  die Beweglichkeit und  $n$  die Konzentration der frei beweglichen Ladungsträger. Die Leitfähigkeit ist sehr stark von der Temperatur abhängig und kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}} \quad \text{Formel 38}$$

Durch logarithmieren dieser Gleichung erhält man:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_A}{k \cdot T} \quad \text{Formel 39}$$

Trägt man nun  $\ln(\sigma)$  gegen  $1000 K/T$  auf, lässt sich die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Geraden ablesen (siehe Abbildung 14). Der Faktor 1000 dient zur Übersichtlichkeit, da dadurch weniger Nachkommastellen auftreten.

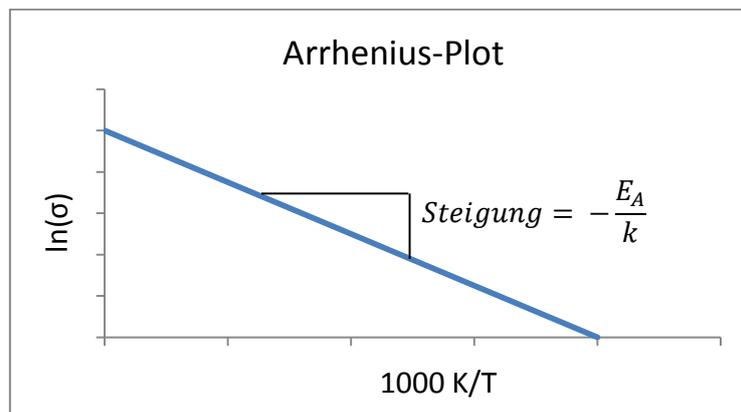


Abbildung 14 Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie

Zusätzlich erlaubt diese Darstellungsform die Geometrieabhängigkeit der Reaktion zu bestimmen, wenn man den auf die Fläche ( $\Omega\text{cm}^2$ ) beziehungsweise Umfang ( $\Omega\text{cm}$ ) bezogenen Widerstand aufträgt. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man während der Messung die Geometrie variiert und anschließend für beide Fälle einen Arrhenius-Plot zeichnet. Durch anschließendes Vergleichen der beiden Diagramme kann die Reaktion einer Geometrie zugeordnet werden. Diese Information,

ob es sich um eine Dreiphasen- oder Volumenreaktion handelt, ist für das Verständnis der ablaufenden Prozesse von besonderem Interesse.

Im Fall kreisförmiger Mikroelektroden lässt sich die Geometrieabhängigkeit folgendermaßen bestimmen: Die Ersatzschaltbild-Widerstände werden zunächst auf die Fläche und den Umfang normiert. Unter anschließender Kehrwertbildung wird daraus ein spezifischer Leitwert berechnet. Als nächstes trägt man den Logarithmus dieses Leitwerts über die reziproke Temperatur auf. Zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Elektrodengrößen werden Ausgleichsgeraden hinzugefügt. Je nachdem ob die Reaktion flächen- oder umfangsabhängig ist, fallen die entsprechenden Geraden nun übereinander.

## 2.9 Grundlagen der Probenherstellung

### 2.9.1 Pulsed Laser Deposition (PLD)

Um dünne Schichten aus dem zu untersuchenden Material herzustellen, wird ein Verfahren namens gepulste Laserabscheidung (pulsed laser deposition, PLD) verwendet. Dabei trifft ein gepulster Laserstrahl mit sehr hoher Energie auf ein LST-Target, welches dadurch verdampft wird. Dieses abgedampfte Material lagert sich anschließend auf dem darunterliegenden geheizten Substrat (z.B. YSZ) ab (siehe Abbildung 15). Der Vorteil dabei ist, dass die Stöchiometrie im allgemeinen über die gesamte Schichtdicke der des Targets entspricht.

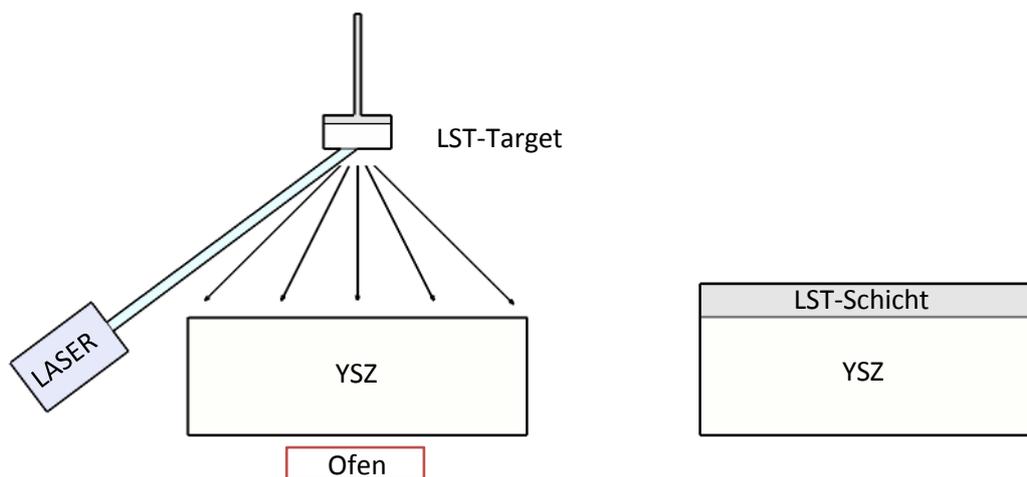


Abbildung 15 PLD-Verfahren

## 2.9.2 Fotolithographie

Die gewünschten Mikrostrukturen werden mithilfe von Fotolithographie hergestellt (siehe Abbildung 16). Die LST-Schicht wird zuerst unter Reinraumumgebung sorgfältig gereinigt. Anschließend wird auf die Probe gleichmäßig Fotolack aufgebracht und danach ausgehärtet.

Um das gewünschte Elektrodenmuster auf die Probe zu übertragen, wird die gewünschte Maske so über der Probe positioniert, dass diese genau aufliegt. Dies ist notwendig, um das Auftreten von Streueffekten zu verhindern, welche eine Abweichung der Elektrodenform zur Folge hätten. Anschließend wird die Probe unter UV-Licht belichtet, wodurch der dem UV-Licht ausgesetzte Fotolack polymerisiert. Danach kommt die Probe zum Entwickeln in eine Entwicklerflüssigkeit, wo sie für eine gewisse Zeit bleibt. Um den Entwicklungsvorgang zu stoppen wird die Probe anschließend in deionisiertes Wasser gelegt. Die übrigbleibenden Strukturen aus Fotolack bilden nun dort eine Schutzschicht, wo im nachfolgenden Ätzvorgang die LST-Schicht zurückbleiben soll.

Während des gesamten lithographischen Prozesses ist auf sauberes Arbeiten zu achten, da es sich auf die Qualität der erzeugten Elektroden auswirkt.

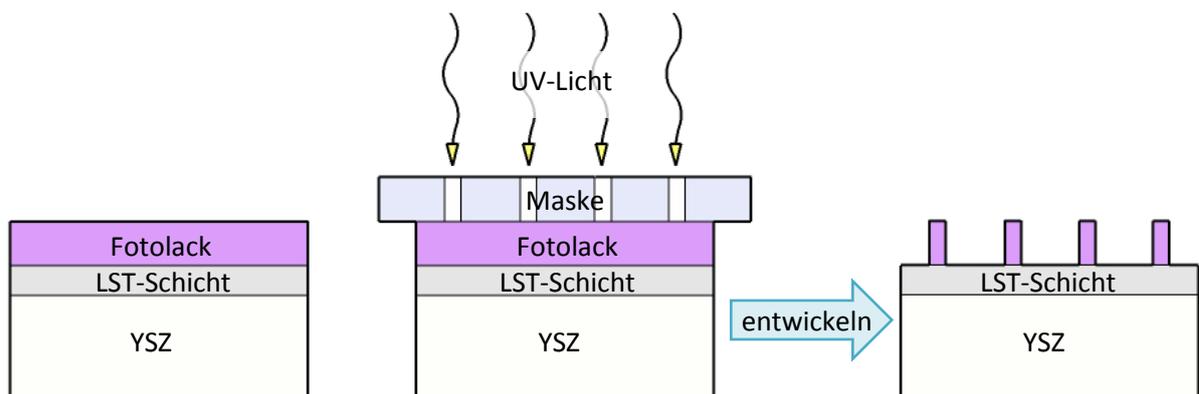


Abbildung 16 Prinzip der Fotolithographie

### 2.9.3 Ionenstrahlätzen

Die eigentliche LST-Elektrodenform wird durch Ionenstrahlätzen erzeugt. Hierbei wird die Probe in einer Vakuumapparatur unter Zuhilfenahme einer Wärmeleitpaste auf einen gekühlten Probenstisch positioniert. Mittels Ionenkanone werden geladene Argon-Ionen auf die Probe beschleunigt und verursachen so ein Abtragen der Oberfläche. Dort wo sich eine schützende Fotolack-Schicht befindet, wird diese zuerst entfernt, während das darunter liegende LST geschützt bleibt. An allen anderen Stellen wird bereits das LST abgetragen (siehe Abbildung 17).

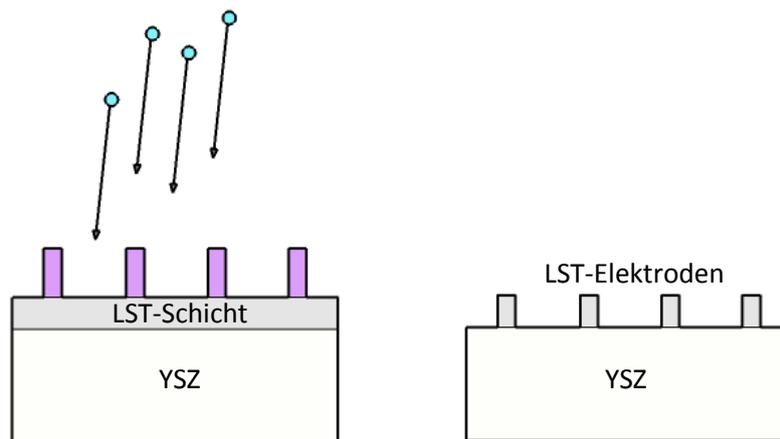


Abbildung 17 Prinzip des Ionenstrahlätzens

Ein Problem dieses Verfahrens sind die stets variierenden Probenpositionen und Strahlcharakteristika (auch bei an sich gleichen Einstellungen), was es schwierig macht, eine einheitliche Prozedur zu entwickeln und daher mögliche Unterschiede der einzelnen Proben erklären kann. Deshalb muss dieser Vorgang stets als möglicher Einflussfaktor auf das Messergebnis beachtet werden.

### 2.9.4 Magnetronspattern

Für manche Untersuchungen ist es notwendig einen Stromsammler in Form eines Metallgitters auf die Probe aufzubringen. Dies geschieht mittels Sputteranlage. Dabei werden energiereiche Argon-Ionen auf ein Metalltarget geschossen. Diese lösen dabei Metallatome heraus, welche sich anschließend auf der Probe ablagern.

### 2.9.4.1 Metallgitter

Die anschließende Erzeugung des Gittermusters aus der vollständig besputterten Fläche entsteht wieder durch Lithographie sowie Ionenstrahlätzen.

Eine weitere Möglichkeit ein Metallgitter zu erzeugen ist das sogenannte „Lift-Off“-Verfahren. Dabei wird zunächst eine Fotolack-Negativform der gewünschten Struktur lithographisch erzeugt. Anschließend wird eine Metallschicht darüber gesputtert. Um nun die Struktur zu erhalten, kommt die Probe für einige Sekunden in ein mit Ethanol p.a. gefülltes Becherglas ins Ultraschallbad. Dadurch löst sich der Fotolack auf und reißt die darüber liegende Metallschicht mit, sodass nur die gewünschte Struktur übrig bleibt. Dem Vorteil der einfacheren Herstellung solcher Gitter (man spart sich das längere und „gefühlvolle“ Arbeiten an der Ionenstrahlätze) steht der Nachteil gegenüber, dass sich dabei an den Rändern der Struktur aufragende metallische Kanten bilden, welche das gleichmäßige Aufwachsen einer Schicht darüber behindern können (siehe Abbildung 18). Aus diesem Grund wurde dieses Verfahren nur bei den ersten Proben angewendet.

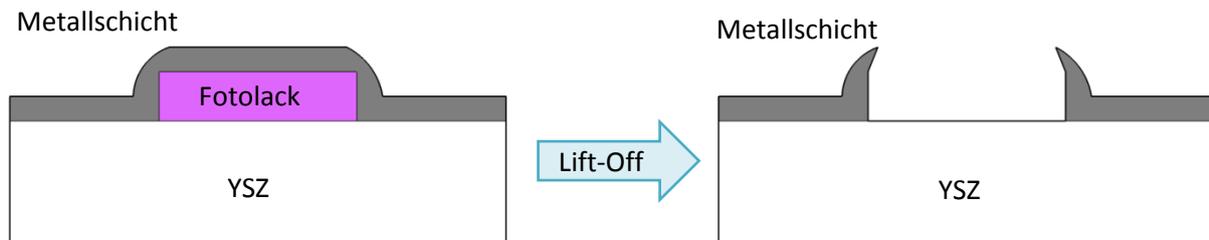


Abbildung 18 Lift-Off-Verfahren.

### 2.9.5 Vorkonditionierung im Ofen

Um einerseits einen definierten Ausgangszustand zu bekommen und andererseits Auswirkungen verschiedener Vorbehandlungen zu untersuchen, werden die Proben vor der Messung unter bestimmten Bedingungen in einem Ofen vorkonditioniert. Durch die unterschiedliche Atmosphäre und den damit verbundenen Partialdruckunterschieden lassen sich verschiedenen Leerstellenkonfigurationen einstellen.

## 3 Experiment

### 3.1 Probenherstellung

#### 3.1.1 Target-Material-Synthese

Das verwendete LST-Target-Material wurde im Rahmen einer Kooperation von Empa (Dübendorf, Schweiz) bezogen. Bei der Herstellung wurde ein neues Verfahren namens „nanoparticle-based spray pyrolysis“ angewendet. Hierzu wird eine Ausgangslösung aus Nitratsalzen und Titan-Nanopartikel erzeugt, welche anschließend als Aerosol in einen Reaktor gelangt, um dort das gewünschte Oxidpulver zu formen. Die genaue Synthese ist in [11] beschrieben.

#### 3.1.2 PLD

Für die Herstellung der LST-Schichten wird ein KrF excimer Laser (Lambda COMPex Pro 205F, Coherent Inc., USA) verwendet. Bei den verwendeten Substraten handelt es sich um YSZ oder MgO (Crystec, Deutschland). Die Temperatur auf der Probenoberfläche des Substrats wird dabei mit einem Pyrometer (Heitronics, Deutschland) gemessen.

Einer Beschichtung mit 10 Hz und 40 min konnte unter dem Rasterelektronenmikroskop eine Dicke von 1  $\mu\text{m}$  zugewiesen werden. Daraus errechnet sich für 5 Hz eine mittlere Abscheiderate von 12,5 nm/min.

Um eine Schichtdicke von ungefähr 250 nm zu erhalten wurden folgende PLD-Parameter gewählt:

PLD-Parameter	
Dauer	20 min
Repetitionsrate	5 Hz
Energie pro Puls	400 mJ
Temperatur	630-650°C
Druck	$1 \cdot 10^{-2}$ mbar
Prozessgas	O <sub>2</sub>

Tabelle 1 Parameter für die Herstellung einer 250 nm LST-Schicht mittels PLD

### 3.1.3 Fotolithographie

Für das Aufbringen des Fotolack wird die Probe auf einem Spincoater (Schaefer Technologie, Deutschland) positioniert und mithilfe einer Vakuumpumpe darauf fixiert. Nun wird auf die sich drehende Probe mit einer Pipette gleichmäßig Fotolack (ma-N 1420 Negativ Photoresist von Micro Resist Techn., Deutschland) aufgebracht und abschließend auf einem Ofen ausgehärtet. Nach der Belichtung unter UV-Licht (Ushio, Japan) wird die Probe in einer Entwicklerflüssigkeit (Developer ma-D 533S von Micro Resist Techn., Deutschland). Die Entwicklungsdauer wird dabei bestimmt, indem man wartet bis die mit der Zeit erscheinenden Schlieren (hervorgerufen durch Interferenz der sich verdünnenden Fotolack-Schicht) wieder verschwinden.

Alle notwendigen Parameter für die Fotolithografie sind in Tabelle 2 aufgelistet

<b>Fotolithographie-Parameter</b>	
Spincoater	60 rps/30 s
Aushärten	2 min/100°C
Belichtungsdauer	40 s
Entwicklungsdauer	35-50 s
Druck	$1 \cdot 10^{-2}$ mbar
Prozessgas	O <sub>2</sub>

Tabelle 2 Parameter für die Fotolithografie

### 3.1.4 Ionenstrahlätzen

Um den Ätzprozess der Ionenkanone (tectra, Deutschland) im richtigen Moment zu stoppen wird neben die eigentliche Probe ein Referenzplättchen aus YSZ gelegt. Unter Ionenbeschuss leuchtet dieses in einer rosa Farbe. Beginnt nun nach einiger Zeit auch die Probe in dieser Farbe zu leuchten, kann man daraus schließen, dass man die ungeschützte LST-Schicht bereits bis zum YSZ durchgeätzt hat. Die gewählten Parameter für die unterschiedlichen Proben sind Tabelle 3 zu entnehmen.

<b>Ionenstrahlätzparameter</b>	
Dauer - für LST (250nm)	30 – 90 min
Dauer - für Ti/Pt-Gitter	13 min
Druck	$0,9 - 1,2 \cdot 10^{-4}$ mbar
Beam-Spannung	3 – 5 kV
Extractor-Spannung	2,5 – 4 kV
Multimeterstrom	1 – 2 mA

Tabelle 3 Richtwerte für das Ionenstrahlätzen einer 250 nm LST-Schicht

Die Parameter liegen in einem relativ weiten Bereich, was daran liegt, dass der Ätzprozess neben der Dauer auch noch über die Fokussierung des Ionenstrahls beeinflussen wird. Durch geeignete Wahl des Drucks, sowie der Beam- und Extractorspannung lässt sich der Strahl mehr oder weniger stark fokussieren.

### 3.1.5 Sputtern

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Metallgitter bestehen aus einer Doppelschicht aus 20 nm Titan und 200 nm Platin (Ti/Pt 20/200). Das Titan dient dabei als Haftvermittler, damit das Platin überhaupt erst auf der Probe haften kann.

Die gewünschte Dicke der Metallschichten wird über folgende Parameter der Sputteranlage BAL-TEC 020 Coating System (BAL-TEC, Deutschland) eingestellt:

Titan		Platin	
Strom	100 mA	Strom	100 mA
Druck	$7 \cdot 10^{-3}$ mbar	Druck	$2 \cdot 10^{-2}$ mbar
Zeit	166 s	Zeit	150 s
Abstand	6 cm	Abstand	6 cm

Tabelle 4 Parameter für das Aufbringen eines Ti/Pt-Gitters

### 3.1.6 Optische Überprüfung

Um die Richtigkeit der Strukturen zu kontrollieren, etwaige Besonderheiten genauer zu untersuchen und Aufnahmen zu machen, wird das Lichtmikroskop Axio Imager.M1m (Zeiss, Deutschland) mit zugehöriger Software AxioVision Rel. 4.8 verwendet. Damit lassen sich auch exakte Bemessungen der Mikroelektroden oder Gitterabstände durchführen.

### 3.1.7 Vorkonditionierung im Ofen

Die Vorkonditionierung der Proben erfolgt im Rohröfen CTF18/300 (Carbolite, Großbritannien). Um eine reduzierende Atmosphäre einzustellen, wird der Ofen mit 2,5% H<sub>2</sub> / 97,5% Ar (ARCAL™ 10, Air Liquide, Frankreich) im Durchfluss betrieben.

Die gewählten Parameter für die Vorkonditionierung sind:

Vorkonditionierung	
Dauer	6 h
Temperatur	1000°C
Aufheiz-/Abkühlrate	6,5°C/min
Atmosphäre	2.5% H <sub>2</sub> trocken/feucht
Sauerstoffpartialdruck trocken Annahme 0,1% H <sub>2</sub> O	$4,5 \cdot 10^{-18}$ bar
Sauerstoffpartialdruck feucht lt. Barin [28]	$2,75 \cdot 10^{-15}$ bar
Druck	1 bar, Durchfluss

Tabelle 5 Parameter für die Vorkonditionierung

### 3.1.8 Probenvorbereitung für Tracer-Experimente

Zur Messung des Sauerstoffkonzentrationsprofils von LST muss die Probe zunächst vorbereitet werden. Dazu wird sie im Mikromessstand platziert und anschließend einer  $^{18}\text{O}$ -Gasatmosphäre ausgesetzt. Die gewählten Parameter für den Tracer Austausch sind:

<b>Parameter für <math>^{18}\text{O}</math>-Tracer-Austausch</b>	
Druck	200 mbar
Atmosphäre	$^{18}\text{O}$ (97%)
Temperatur	500°C
Dauer	20 min

Tabelle 6 Parameter für den Tracer Austausch

### 3.1.9 Probenbrechen & Gegenelektrode

Die üblicherweise verwendeten YSZ-Substrate haben Abmessungen von 10 mm x 10 mm x 0,5 mm. Um mit einer hergestellten Probe mehrere verschiedene Messungen durchführen zu können, werden die Proben nach Fertigstellung nach Einritzen mittels Diamantschneider in mehrere Teile gebrochen. Aufgrund der immer noch großen Anzahl an Mikroelektroden pro Teilstück lassen sich noch alle verschiedenen Elektroden messen. Es ergibt sich aber der Vorteil, dass man einzelne Bruchstücke unter verschiedenen Bedingungen messen kann und dabei Einflüsse aus vorhergehenden Messungen ausgeschlossen werden können. Weiter sollten sich die erhaltenen Bruchstücke sehr ähnlich verhalten, da sich ja dieselbe PLD-Schicht auf allen Stücken befindet und sie gleich fotolithografiert und geätzt wurden.

### 3.2 Aufbau einer van-der-Pauw Messapparatur

Ein bedeutender Teil dieser Arbeit war die Planung und der Aufbau eines Messstandes, der es erlaubt, basierend auf dem van-der-Pauw-Prinzip spezifische Widerstände zu messen. Dafür musste ein Design überlegt werden, welches die Anwendungsbedingungen des van-der-Pauw-Prinzips für hohe Temperaturen und verschiedene Atmosphären sicherstellt und dabei eine relativ einfache Bedienung ermöglicht.

Der Aufbau ist in Abbildung 19 dargestellt. Um temperaturabhängige Messungen durchzuführen, muss der Messaufbau so gestaltet sein, dass er in einen Rohrofen eingebracht werden kann. Daher entspricht die grundsätzliche Form einem langen dünnen Zylinders (Messschwert). Damit Messungen unter verschiedenen Atmosphären möglich sind, befindet sich um den eigentlichen Messaufbau noch ein Quarzglasrohr.

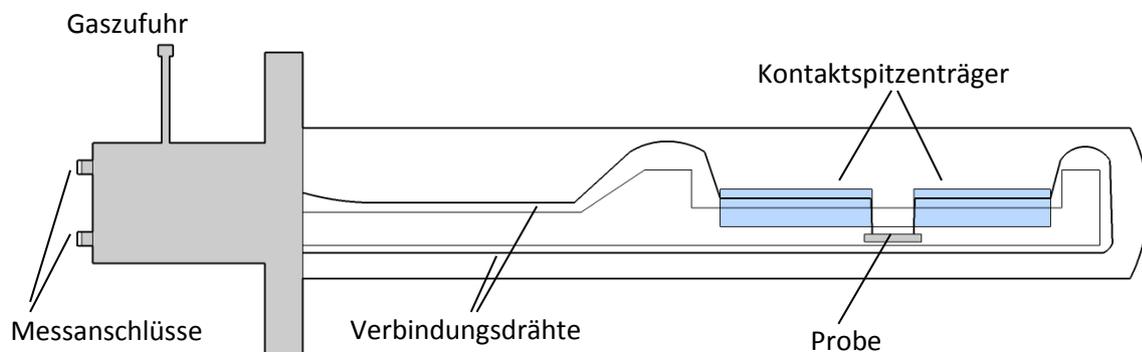


Abbildung 19 Aufbau des van-der-Pauw Messschwertes

Wegen der hohen Temperaturen und um Stabilitäts- sowie Reinheitsanforderungen zu erfüllen bestehen die verwendeten Materialien aus Quarzglas und Platin bzw. Platin-Iridium. Dies bringt jedoch Nachteile mit sich, da man insbesondere mit Quarzglas konstruktiven Beschränkungen unterliegt. Bei den relativ starren Platindrähten muss darauf geachtet werden, dass es aufgrund der Verdrehungen zu keinen Kurzschlüssen kommt, da als einziges Isoliermaterial wieder nur Quarzglasrohrstücke möglich sind. Zur Behebung können die Drähte durch Hitzebehandlung mittels Gasbrenner von mechanischen Spannungen befreit werden und elastischer gemacht werden, was die Gefahr von Kurzschlüssen durch mechanische Verspannungen verringert.

Ein weiteres Problem stellen die 4-Kontaktspitzen da. Das gewählte Design entspricht dem eines langen Hebels und die Probe ist dementsprechend schwer zu kontaktieren. Um einen guten Kontakt herzustellen und diesen während des Zusammenbaus des Messschwertes nicht zu verlieren, war daher eine möglichst stabile Kontaktier-Vorrichtung notwendig. Hier erfordert es einen Ansatz, damit das System nicht statisch überbestimmt ist. Der gewählte Lösungsansatz entspricht demnach zwei Quarzkörpern, die jeweils auf 3 Punkten – den 2 Kontaktspitzen und einer Zuspitzung am hinteren Ende der Quarzkörper – gelagert sind (siehe Abbildung 20). Dabei erhält man zusätzliche Stabilität, indem die Kontaktspitzen durch das Gewicht der Quarzkörper auf das Probenstück gedrückt werden. Auch hier empfiehlt es sich wieder, alle verwendeten Drähte durch Wärmeeinwirkung elastischer zu machen, um die Gefahr eines Kontaktverlustes durch Verdrehungen im Draht zu reduzieren.

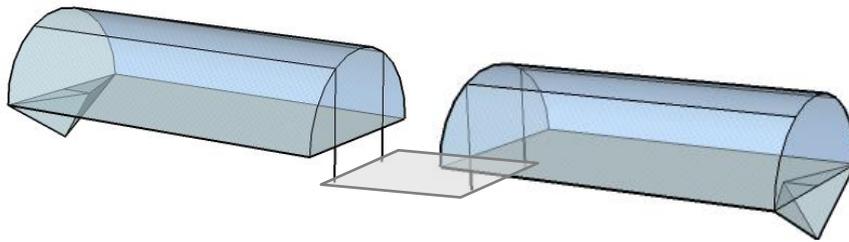


Abbildung 20 Probenkontaktierung mittels zweier 3-Punkt-Kontaktspitzenträger um Kontakt zu gewährleisten

Um den Messablauf angenehmer zu gestalten wurden noch ein paar zusätzliche Maßnahmen getroffen:

- Der Ofen wurde auf Schienen montiert, um ihn leichter über das Messschwert fahren zu können. Dadurch kann die Wahrscheinlichkeit eines Kontaktverlustes durch Erschütterungen erheblich reduziert werden.
- Um unterschiedliche Gasatmosphären einstellen zu können, wurde der Gaseinlass mit einem Swagelok-Anschluss versehen. Durch Hinzufügen eines selbstgebauten Gasbefeuchters kann damit auch der Betrieb unter realitätsnahen Bedingungen simuliert werden, da befeuchteter Wasserstoff der Gasatmosphäre an der SOFC-Anode im Betrieb entspricht.
- Für die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit benötigt man zwei Widerstände, die man durch zyklische Vertauschung der Anschlüsse erhält. Um dieses Wechseln der Anschlusskabel komfortabler zu gestalten wurde noch eine Schaltbox gefertigt (siehe Abbildung 21). So können durch einfaches umlegen eines Kippschalter die verschiedenen Widerstände ( $R_{12,34}$  und  $R_{23,41}$ ) gemessen werden.

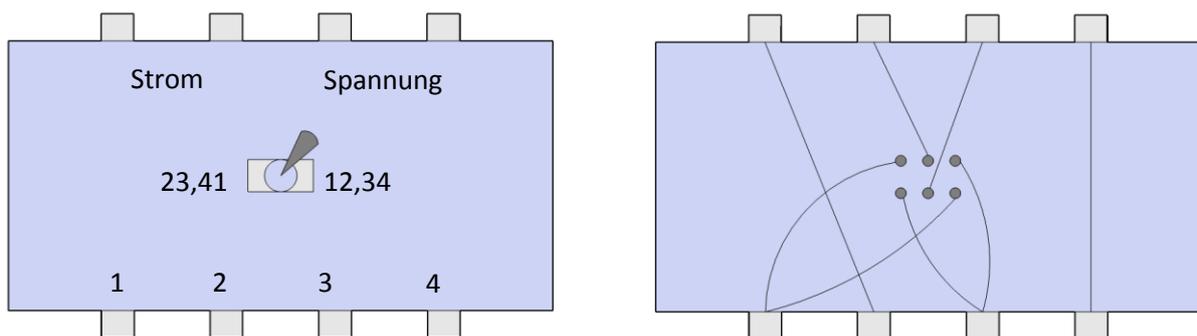


Abbildung 21 Links: Schaltbox von oben. Rechts: Innere Verkabelung

Für die Signalauswertung wird ein Keithley 2611A Sourcemeter (Keithley, USA) mit einer am Institut zusätzlich hergestellten Anschlussbox verwendet. Dieses ermöglicht eine 4-Punkt-Messung wie sie für die Auswertung benötigt wird. Fotos der fertigen Messapparatur sind in Abbildung 22 und Abbildung 23 dargestellt, der schematische Messaufbau wird in Abbildung 24 gezeigt.



Abbildung 22 Van-der-Pauw Messapparatur

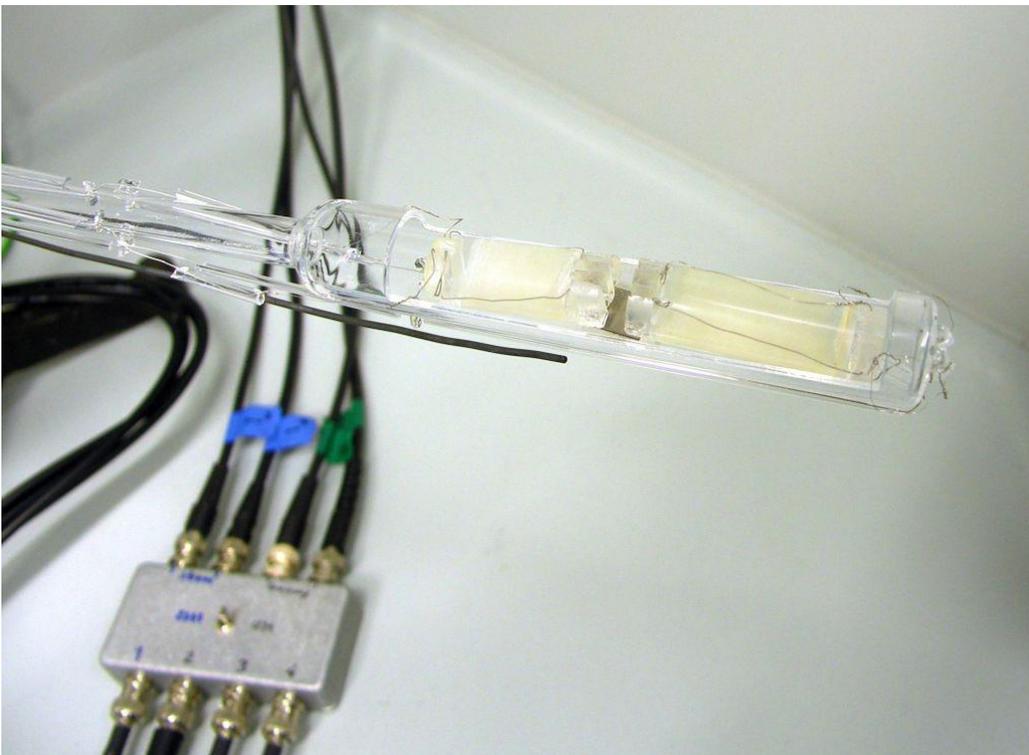


Abbildung 23 Detailansicht der Probenkontaktierung

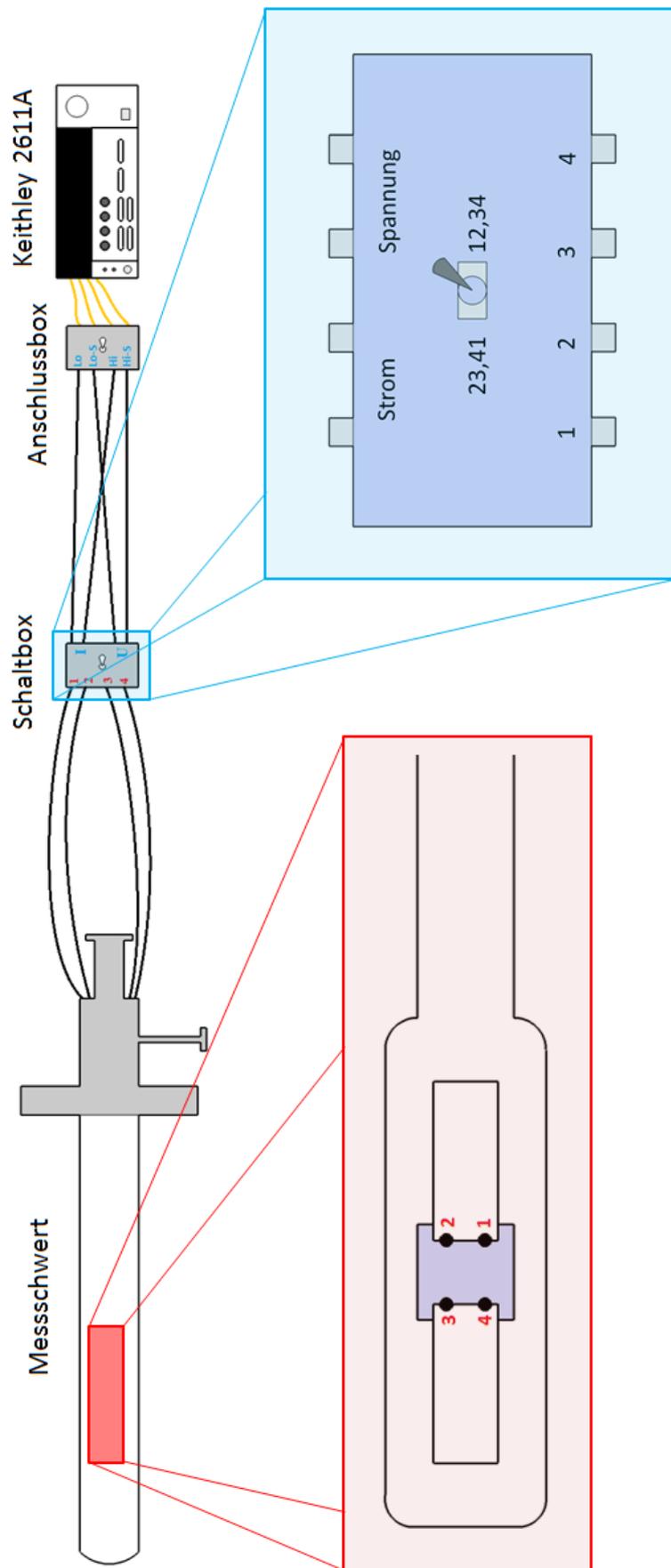


Abbildung 24 Kompletter Messaufbau des van-der-Pauw-Messtandes

### 3.3 Messung von Mikroelektroden

Die Messungen wurden auf den beiden gleichartigen Messständen „I-Pott“ und „II-Pott“ des Institutes durchgeführt [29] (siehe Abbildung 25 und Abbildung 26).

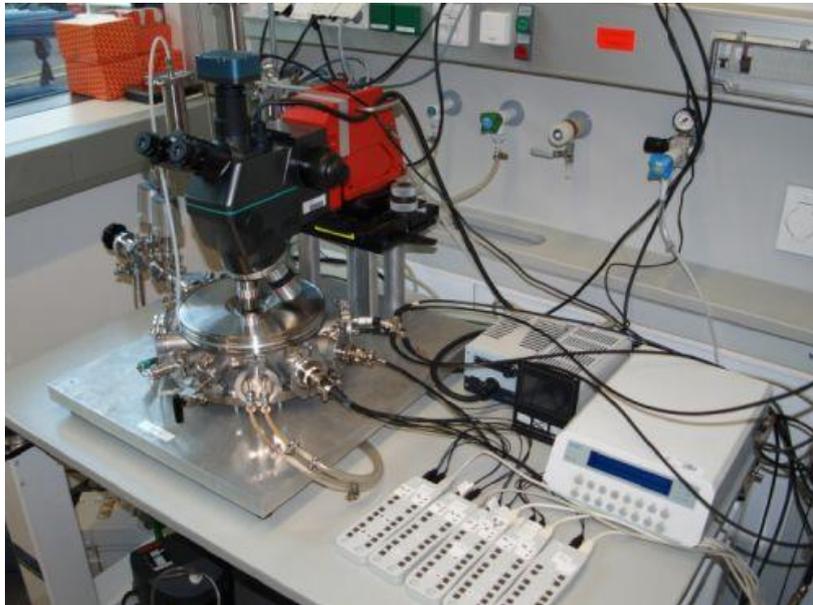


Abbildung 25 Mikromessstand I-Pott mit Messgeräten [29]

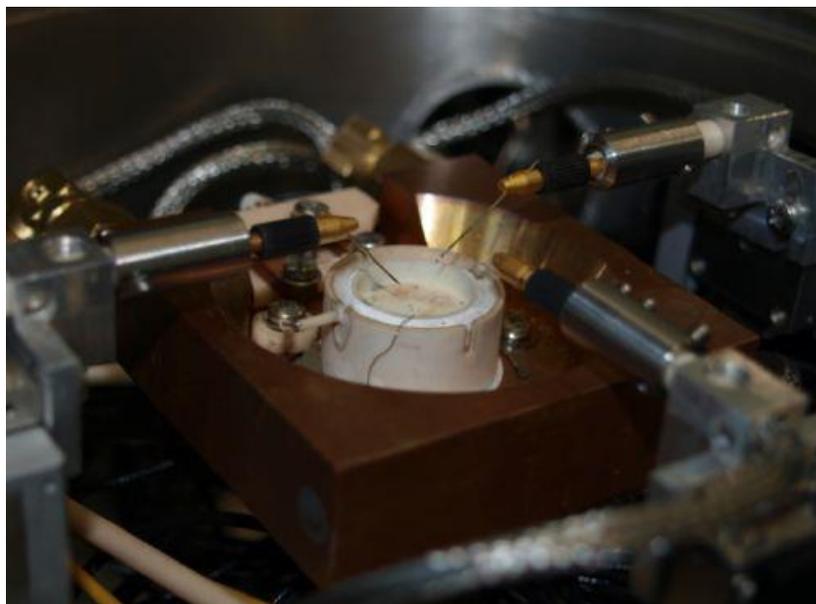


Abbildung 26 Ofen mit Messnadeln im Vakuumrezipienten [29]

Dabei wird die Probe auf einen kleinen Ofen (Linkam, Großbritannien) platziert und in einer gewünschten Gasatmosphäre auf eine bestimmte Temperatur geheizt. Durch das Aufliegen am Ofen, erfolgt die Heizung der Probe somit nur von unten. Gegebenenfalls kann unter die Probe noch ein Schirmungsplättchen, bestehend aus einer mit Platin beschichteten Saphirscheibe, gelegt werden um etwaige Störsignale zu minimieren. Sind die gewünschten Umgebungsbedingungen erreicht, wird unter einem Mikroskop mithilfe von Mikromanipulatoren eine ausgesuchte Elektrode mit Gold-Nadeln (goldbeschichtete Edelstahl-Akupunkturnadeln EGON 0.4 von Pierenkemper, Deutschland) bzw. selbstgeätzten Platin/Iridium-Nadeln kontaktiert.

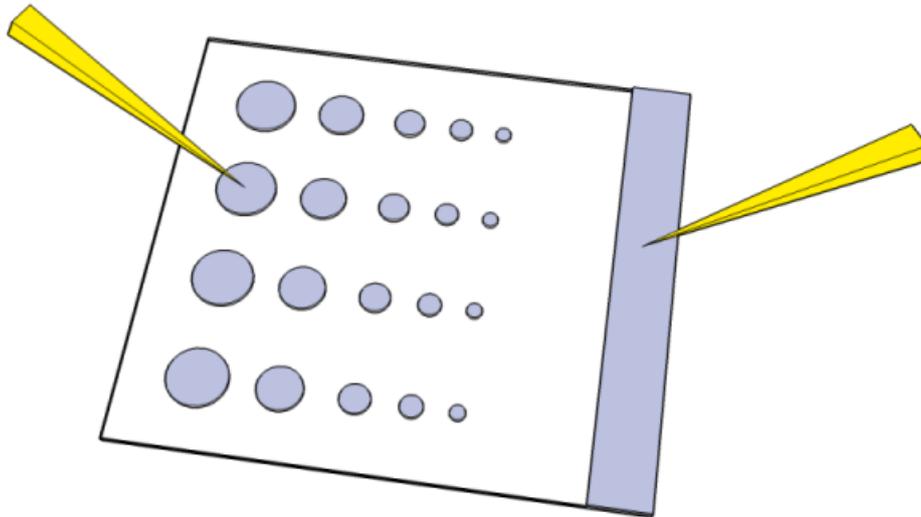


Abbildung 27 Kontaktieren der Elektroden

Ob man wirklich einen Kontakt zur Elektrode hergestellt hat, kann man folgendermaßen überprüfen: Zuerst wird die Probe unter dem Mikroskop scharf gestellt. Nun fährt man mit der Nadel soweit nach unten, bis die Nadelspitze ebenfalls scharf dargestellt wird. Um auf Nummer sicher zu gehen, kann man die Nadel noch ein bisschen weiter senken, bis man eine kleine Vorwärtsbewegung der Spitze erkennt.

Die Mikromanipulatoren werden dabei mittels LabView-Programm gesteuert. Gleichzeitig kann man über eine Mikroskop-Kamera inklusive zugehörigen PC-Programm (TsView von Tucsen, China) die Bewegung der Nadel überprüfen.

Die Messungen unter reduzierenden Bedingungen werden in einer definierten Gasatmosphäre von 2,5% H<sub>2</sub>/ 97,5% Ar (ARCAL™ 10, Air Liquide, Frankreich) durchgeführt. Das Gas geht wahlweise zuvor noch durch ein Gasbefeuchtungssystem wodurch Wasserdampf ins Gas gelangt. Dieses Befeuchtungssystem besteht aus 3 Gaswaschflaschen, wobei in der Mittleren das Gas mittels Fritte durch das Wasser strömt. So kann sowohl unter feuchtem als auch unter trockenem Wasserstoff gemessen werden.

Als Messgerät dient der Alpha-A High Performance Frequency Analyzer (Novocontrol Technologies, Deutschland), wobei mit einer Amplitude von 10 mV gemessen wird.

### 3.3.1 Reale Temperatur

Der bei Mikroelektroden am Temperaturregler abgelesene Wert entspricht aufgrund einiger Gegebenheiten nicht der wahren Temperatur der Elektrode:

- Da die Probe nur von unten geheizt wird und sich an der Probenoberfläche vergleichsweise kaltes Gas befindet, entsteht ein Temperaturgradient zwischen Ofen und gemessener Mikroelektrode. Dieser wird durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des YSZ-Substrates noch verstärkt.
- Das Thermoelement befindet sich bei den Heizleitungen und nicht bei der untersuchten Mikroelektrode und zeigt daher eine leicht abweichende Temperatur an.
- Bei Verwendung eines Schirmungsplättchens vergrößert sich durch das zusätzliche Material sowie eines möglichen Luftspaltes die Temperaturabweichung noch weiter.
- Auch durch den Kontakt mit der Nadel kann Wärme von der Elektrode weggeleitet werden, was zur Abkühlung der Probe führt. Dieser Effekt ist umso größer je dicker die Spitze und je kleiner die Elektrode ist.

Aus oben genannten Gründen gibt der Wert des Thermoelements nicht den exakten Temperaturwert wieder. Eine mögliche Abschätzung ist die Berechnung der mittleren Temperatur im Volumen unter der Elektrode aus dem gemessenen und parametrisierten Elektrolytwiderstand. Wenn die Probendicke groß im Vergleich zum Elektrodendurchmesser ist, kann der Elektrolytwiderstand  $R_{Bulk}$  wie folgt berechnet werden [30]:

$$R_{Bulk} = \frac{1}{2 \cdot \sigma_{Bulk} \cdot d} \quad \text{Formel 40}$$

Dabei ist  $\sigma_{Bulk}$  die Leitfähigkeit des Elektrolyten und  $d$  der Durchmesser der Mikroelektrode.

Die verwendeten YSZ-Einkristall-Substrate wurden von der Arbeitsgruppe vermessen und mit den Ergebnissen wurde eine Leitfähigkeitskurve parametrisiert. Ausgehend von gleichen Herstellungsbedingungen und geringen Abweichungen der Substrate kann dieses Ergebnis verwendet werden um von der Leitfähigkeit auf die Temperatur zu schließen.

Aufgrund der Tatsache, dass man  $R_{Bulk}$  aus dem Achsenabschnitt des Impedanzspektrums abschätzen kann, lässt sich so die Leitfähigkeit mittels der bestimmten parametrisierten Kurve, die eine genauere Approximation des in [30] gezeigten Zusammenhangs darstellt, berechnen:

$$T = \frac{1}{0,0004798 - 0,0004348 \cdot \text{LOG}\sigma - 0,0001006 \cdot (\text{LOG}(\sigma))^2 - 0,00001984 \cdot (\text{LOG}(\sigma))^3 - 0,000001955 \cdot (\text{LOG}(\sigma))^4 - 0,0000000757 \cdot (\text{LOG}(\sigma))^5}$$

Dabei ist die Einheit der Temperatur K und die der Leitfähigkeit S/cm.

Somit lässt sich die reale Temperatur aus der Leitfähigkeit des Elektrolyten beziehungsweise der Größe des Achsenabschnitts im Impedanzspektrum abschätzen.

### 3.4 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zur Bestimmung der Schichtdicken sowie der Oberflächenstruktur wurden die Proben mit einem REM untersucht. Dabei kann einerseits durch Brechen der einzelnen Probenstücke ein Bild von der Bruchkante gemacht werden und in Folge dessen kann die Schichtdicke abgeschätzt werden. Zusätzlich kann man aus der Draufsicht einer Probe Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit gewinnen.

Zur Vorbereitung für die Messung müssen die Proben auf REM-Probenhalter befestigt werden. Um störende Aufladungseffekte zu verhindern, werden die Proben mit Carbon-Klebeband darauf fixiert und mithilfe von Silberleitpaste wird ein Kontakt zu Vorderseite hergestellt (siehe Abbildung 28). Vor der Messung wird die Oberfläche (außer bei den Bruchkanten) mit einer Goldschicht von ungefähr 15 nm besputtert.



Abbildung 28 REM-Probenhalter: Links zur Untersuchung der Oberfläche, Rechts zur Bruchkantenanalyse

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Probenherstellung

#### 4.1.1 Vorkonditionierung

Man kann bereits optisch erkennen, dass sich die LST-Schicht nach dem Vorkonditionieren in reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen von 600-1000°C dunkel verfärbt. Das lässt bereits auf eine hohe elektronische Leitfähigkeit im Material schließen.

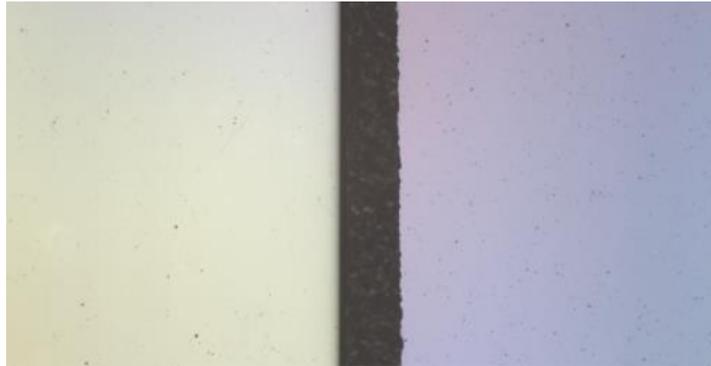


Abbildung 29 Links: LST-Schicht unmittelbar nach der Herstellung. Rechts: LST-Schicht nach dem Vorkonditionieren in reduzierender Atmosphäre

### 4.2 REM Messungen

Die folgenden Abbildungen zeigen Aufnahmen der Bruchkante (Abbildung 30) sowie der Oberfläche (Abbildung 31) einer Probe. Bei der Aufnahme der Bruchkante (Abbildung 30) lässt sich eine Doppelschicht aus Ti/Pt-Gitter und darüber liegender LST-Schicht erkennen. Solch eindeutige Zuordnung ist jedoch nicht immer möglich, da mechanische Beanspruchungen während des Brechens zu lokalen Zerstörungen führen können, welche die Analyse der Schicht beeinträchtigen. Zusätzlich kann die Schichtcharakterisierung durch eine schräge Bruchkante sowie Verunreinigungen erschwert werden. In Abbildung 31a ist der Übergang zwischen Gitter (unterer Bild-Bereich) und kein Gitter (oberer Bild-Bereich) zu beobachten. Dabei befindet sich das Ti/Pt-Gitter unter der LST-Schicht. Außerdem ist eine grobkörnige Oberflächenstruktur erkennbar, welche aber erst durch die Beanspruchung während der Messung entsteht. Aufnahmen frisch hergestellter, nicht gemessener Schichten weisen eine ebene Oberfläche auf (siehe Abbildung 31b)

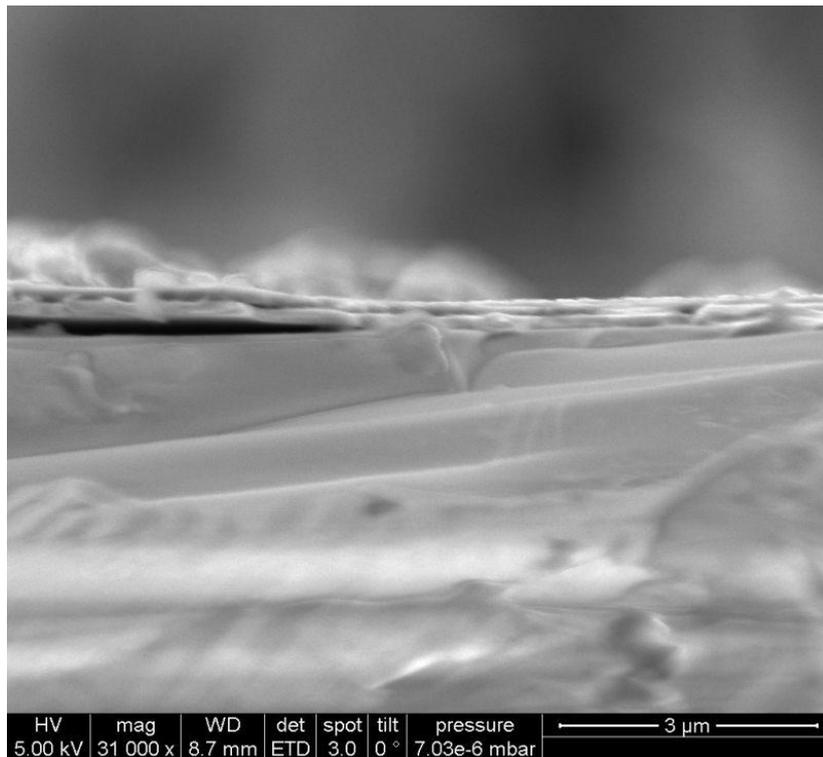


Abbildung 30 REM-Aufnahme einer Proben-Bruchkante

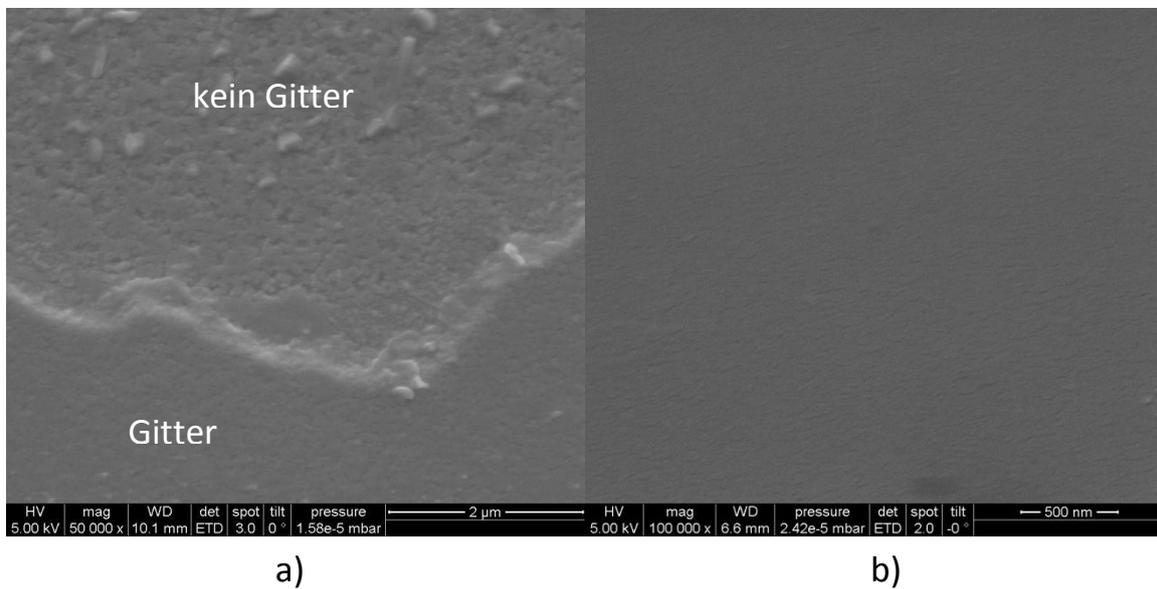


Abbildung 31 REM-Aufnahme einer Probenoberfläche. a) Übergang von Gitter (unten) zu kein Gitter (oben)  
b) Oberflächenstruktur einer Mikroelektrode vor der Beanspruchung durch die Impedanzspektroskopie

#### 4.2.1 Bestimmung der Schichtdicke

Die Schichtdicke spielt eine entscheidende Rolle bei der van-der-Pauw-Messung, da sie hier unmittelbar in die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit eingeht.

Nach den ersten Beschichtungsversuchen konnte unter dem REM eine LST-Schichtdicke von ungefähr 1000 nm auf einem YSZ-Substrat gemessen werden (siehe Abbildung 32). Daraus kann man eine mittlere Abscheiderate von 12,5 nm/min bestimmen. Durch Ändern der PLD-Parameter kann so eine Schicht beliebiger Dicke erstellt werden.

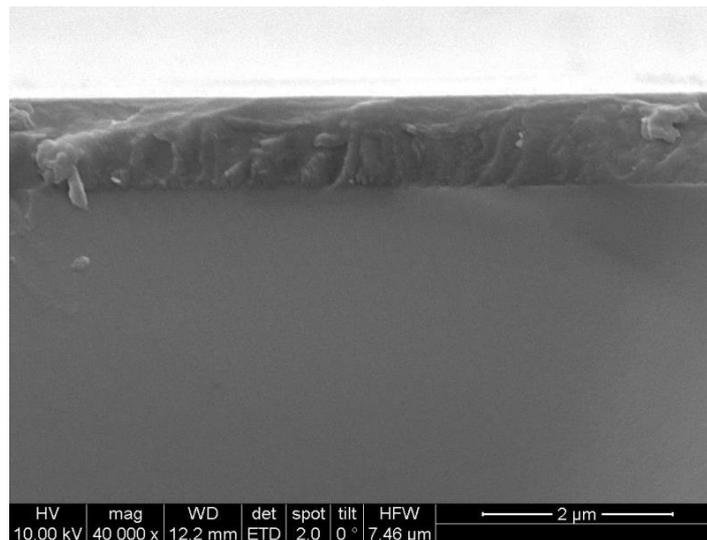


Abbildung 32 Erste Beschichtung zum Ableiten geeigneter PLD-Parameter

Zusätzlich wurde eine EDX-Analyse durchgeführt, um die Elementarzusammensetzung zu bestimmen (siehe Abbildung 33). Diese zeigt die Elemente der Schicht (Lanthan, Strontium und Titan) sowie die des Substrates (Zirkonium, Yttrium und Sauerstoff).

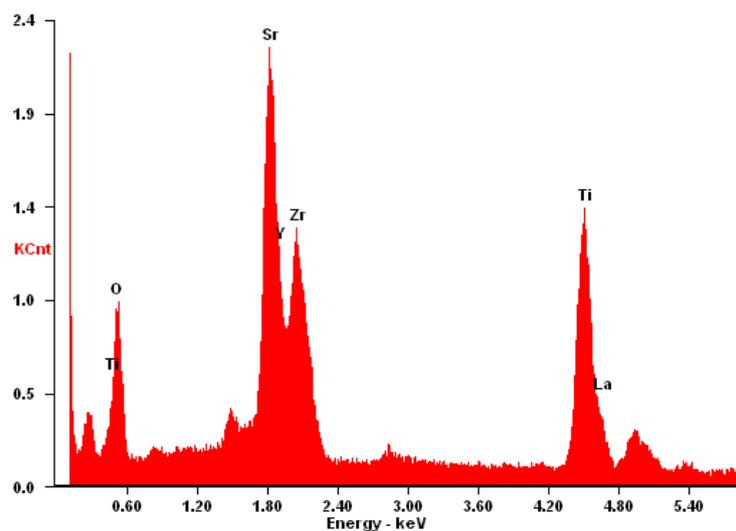


Abbildung 33 EDX-Analyse zur Bestimmung der einzelnen Elemente

## 4.3 van-der -Pauw Messergebnisse

### 4.3.1 8-R-Test

Die Ergebnisse eines typischen 8-R-Tests sind in Tabelle 7 aufgelistet:

Widerstand 1		Widerstand 2	
$R_{MN,OP}$	78,2 $\Omega$	$R_{NO,MP}$	160,6 $\Omega$
$R_{NM,OP}$	78,2 $\Omega$	$R_{ON,MP}$	160,4 $\Omega$
$R_{OP,MN}$	78,2 $\Omega$	$R_{MP,NO}$	160,6 $\Omega$
$R_{PO,MN}$	78,2 $\Omega$	$R_{PM,NO}$	160,4 $\Omega$

Tabelle 7 Ergebnisse eines 8-R-Tests einer 250 nm dicken LST27-Schicht bei 500°C in feuchter H<sub>2</sub>-Atmosphäre

Man erkennt, dass die jeweiligen Widerstände fast ideal gleich sind und der Messaufbau somit die geforderten Bedingungen erfüllt. Für den Idealfall, dass die 4 Kontaktspitzen ein Quadrat bilden, stimmen alle 8 Widerstände genau überein. Dies kann jedoch mit der Messapparatur nie exakt erreicht werden, spielt jedoch auch keine Rolle, solange der Korrekturfaktor berücksichtigt wird.

Das Ergebnis ist auch daher interessant, da die Kontakte relativ weit vom Rand der Probe entfernt waren (ungefähr einen Millimeter), wodurch eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit eigentlich nicht erfüllt ist. Daraus wird gefolgert, dass die Kontaktierung am Probenrand nicht unbedingt notwendig ist, solange die vier Kontaktspitzen möglichst genau ein Quadrat bilden. Weiter kann angenommen werden, dass die Bedingung sehr kleiner Kontakte durch spitze Nadeln die weitaus wichtigere Rolle einnimmt.

### 4.3.2 Ermittlung eines geeigneten Messstroms

Zu allererst stellt sich die Frage in welchem Strombereich die Messung des Widerstandes durchgeführt werden soll. Dabei ist zu beachten, dass zu kleine Messgrößen anfälliger gegen Umgebungseinflüsse wie etwa Rauschen sind. Andererseits sind zu große Belastungen der Probe zu vermeiden um nicht in einen nichtlinearen Bereich zu kommen beziehungsweise die Probe nicht zu polarisieren.

Daher wurde im ersten Versuch der Strom durchvariiert und die dazu notwendige Ausgangsspannung der Quelle gemessen (siehe Abbildung 34). Man sieht, dass ab einem gewissen Strom die Spannung vom linearen Verhalten abweicht. Daraus kann ein maximaler Strom abgeschätzt werden.

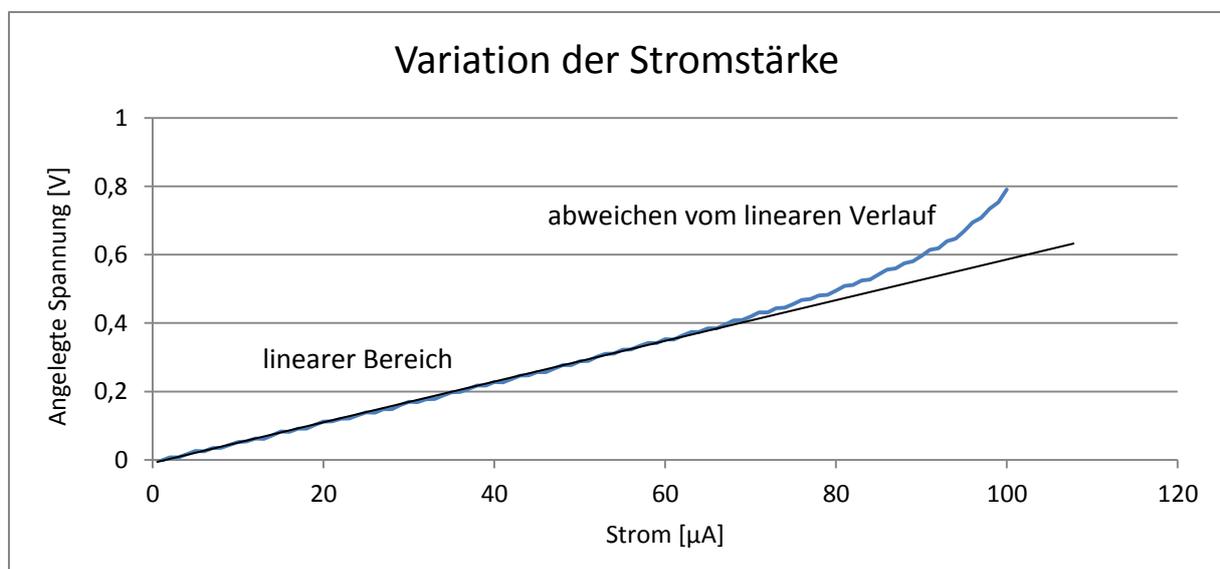


Abbildung 34 Abweichung vom linearen Verhalten bei zu großen Strömen

Misst man zusätzlich noch den eigentlich interessanten Spannungsabfall an den anderen beiden Kontakten, kann man daraus den Widerstand berechnen (siehe Abbildung 35). Man erkennt hier eine deutliche Abweichung bei kleinen Strömen. Diese ist einerseits darauf zurückzuführen, dass äußere Störeinflüsse bei kleineren Messsignalen naturgemäß einen größeren Effekt haben. Des Weiteren wurde aus dieser Messung die Wichtigkeit einer Offset-Korrektur erkannt, welche im weiteren Verlauf durchgeführt wurde. Diese verursacht speziell bei kleineren Signalen einen größeren Fehler und ist so mit verantwortlich für die Abweichung des Widerstandes bei kleinen Strömen. Aus dieser Messung kann somit auf eine minimale Stromstärke geschlossen werden.

Wichtig dabei ist, dass sich der Widerstand mitunter stark mit der Temperatur ändert und man somit diesen Messbereich verlässt. Im hier interessanten Temperaturbereich von 500-750°C konnte ein optimaler Messstrom in der Größenordnung von 50 µA ermittelt werden.

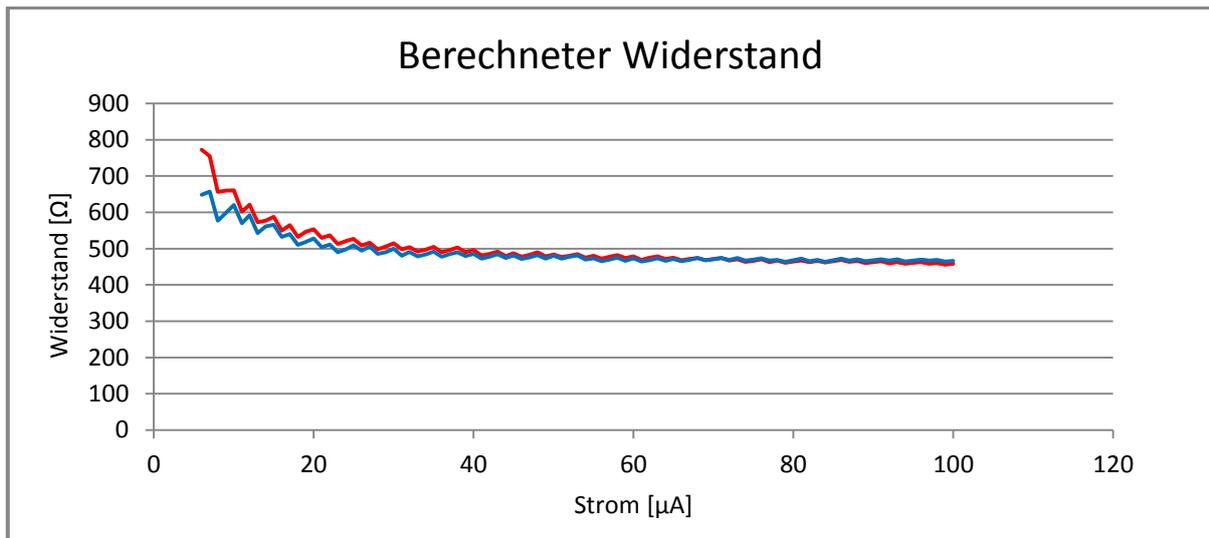


Abbildung 35 Berechneter Widerstand bei variierender Stromstärke. Die beiden Kurven entsprechen den eigentlich gleichen Widerständen  $R_{12,34}$  und  $R_{34,12}$

### 4.3.3 Offset-Problematik

Als Offsetspannung wird in diesem Zusammenhang jene Spannung bezeichnet, welche anliegt wenn kein Strom durch die Probe fließt. Eine Ursache dieser Spannung liegt in der Entstehung von Thermospannungen durch verschiedene Leitungsmaterialien bei verschiedenen Temperaturen im Messkreis. Daher ist diese naturgemäß von der Temperatur abhängig.

Erst im Laufe der Messungen wurde erkannt, dass sich das Offset-Signal ändert, wenn die kein Signal liefernde Stromversorgung vom Messkreis getrennt wurde. Daraus wurde geschlossen, dass das Sourcemeter (Keithley 2611A) wenn es eigentlich kein Signal, also 0 V, liefern sollte, ein undefiniertes Ausgangssignal liefert. Dieses auch noch so kleine Signal muss aber schon berücksichtigt werden, da die Messungen bei sehr kleinen Strömen durchgeführt werden.

Für die Korrektur des Offsets wurden zwei unterschiedliche Methoden entwickelt. Die erste, intuitivere, besteht darin, das Offset-Signal zu messen und später händisch vom eigentlichen Messsignal abzuziehen. Eine elegantere Methode ist folgende: Es wird zweimal die Spannung gemessen. Das erste Mal ganz gewöhnlich,

$$U_{mess,a} = U_{real} + U_{offset} \quad \text{Formel 41}$$

bei der zweiten Messung wird hingegen die Stromrichtung umgekehrt  $I_b = -I_a$

$$U_{mess,b} = -U_{real} + U_{offset} \quad \text{Formel 42}$$

Durch abziehen der beiden Messwerte voneinander mittelt sich die Offset-Spannung heraus und man bekommt die reale Spannung:

$$\frac{U_{mess,a} - U_{mess,b}}{2} = \frac{U_{real} + U_{offset} + U_{real} - U_{offset}}{2} = \frac{2 \cdot U_{real}}{2} = U_{real} \quad \text{Formel 43}$$

Das Messprogramm kann bereits einen Widerstand aus gemessener Spannung und Strom bestimmen. Damit kann der offset-bereinigte Widerstand als Mittelwert der beiden Gemessenen berechnet werden.

$$R = \frac{U_{real}}{I_a} = \frac{U_{mess,a} - U_{mess,b}}{2 \cdot I_a} = \frac{R_{mess,a} \cdot I_a - R_{mess,b} \cdot (-I_a)}{2 \cdot I_a} = \frac{R_{mess,a} + R_{mess,b}}{2} \quad \text{Formel 44}$$

Außerdem erlaubt es die Mess-Software (JavaLab\_DC) den Strom umzupolen und somit kann auf eine zusätzliche Hardware verzichtet werden. Man muss lediglich bei den Einstellungen des Programms folgende Parameter wählen:

JavaLab_DC - Parameter	
Modus	Galvanostat
Start Current	10 µA
Stop Current	-10 µA
Points	2

Tabelle 8 Einstellungen für Offset-Korrektur

#### 4.3.4 Spezifische Leitfähigkeit von LST

Um die spezifische Leitfähigkeit abhängig von der Temperatur zu bestimmen, wird der Ofen auf eine bestimmte Temperatur gebracht und am Thermoelement bei der Probe die Temperatur beobachtet, bis ein Gleichgewicht herrscht. Dann werden die beiden Widerstände nacheinander durch Umschalten der Verschaltung gemessen. Mithilfe von Formel 31 kann daraus die spezifische Leitfähigkeit bestimmt werden. Anschließend wird die Temperatur in 50°C-Schritten erhöht.

##### 4.3.4.1 Einfluss des Substrates

Für die erste Messung wurde ein 10 x 10 x 0,5 mm<sup>3</sup> Substrat aus YSZ mit einer LST-Schicht von 250 nm verwendet. Die so hergestellte Probe wurde vor der Messung in trockener H<sub>2</sub>-Atmosphäre für 6 h bei 1000°C vorkonditioniert. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt 15 S/cm bei 500°C und steigt mit zunehmender Temperatur auf 35 S/cm bei 750°C (siehe Abbildung 36, blaue Kurve).

Der Vergleich mit Literaturwerten [11] zeigt eine gute Übereinstimmung der Größenordnung, jedoch eine entgegengesetzte Steigung. Dies deutet darauf hin, dass das bei hohen Temperaturen besser ionenleitfähige YSZ-Substrat eine Rolle spielt. Um diesen denkbaren Einfluss zu umgehen wurde daher für die nächste Messung ein nichtleitendes Substrat – in diesem Fall Magnesiumoxid (MgO) – verwendet. Die Parameter für die PLD wurden dabei exakt gleich wie beim YSZ gewählt.

Die Messung der MgO-Probe ergibt nun eine Steigung wie sie auch in der Literatur an Bulkproben gefunden wurde (siehe Abbildung 36). Damit kann der zunächst gemessene Effekt eindeutig dem YSZ zugewiesen werden. Die Tatsache, dass die Leitfähigkeit der Schicht auf dem YSZ-Substrat trotz zusätzlichen Pfads kleiner ist, konnte nicht eindeutig geklärt werden, könnte aber mit einer unterschiedlichen Struktur der Schicht zusammenhängen.

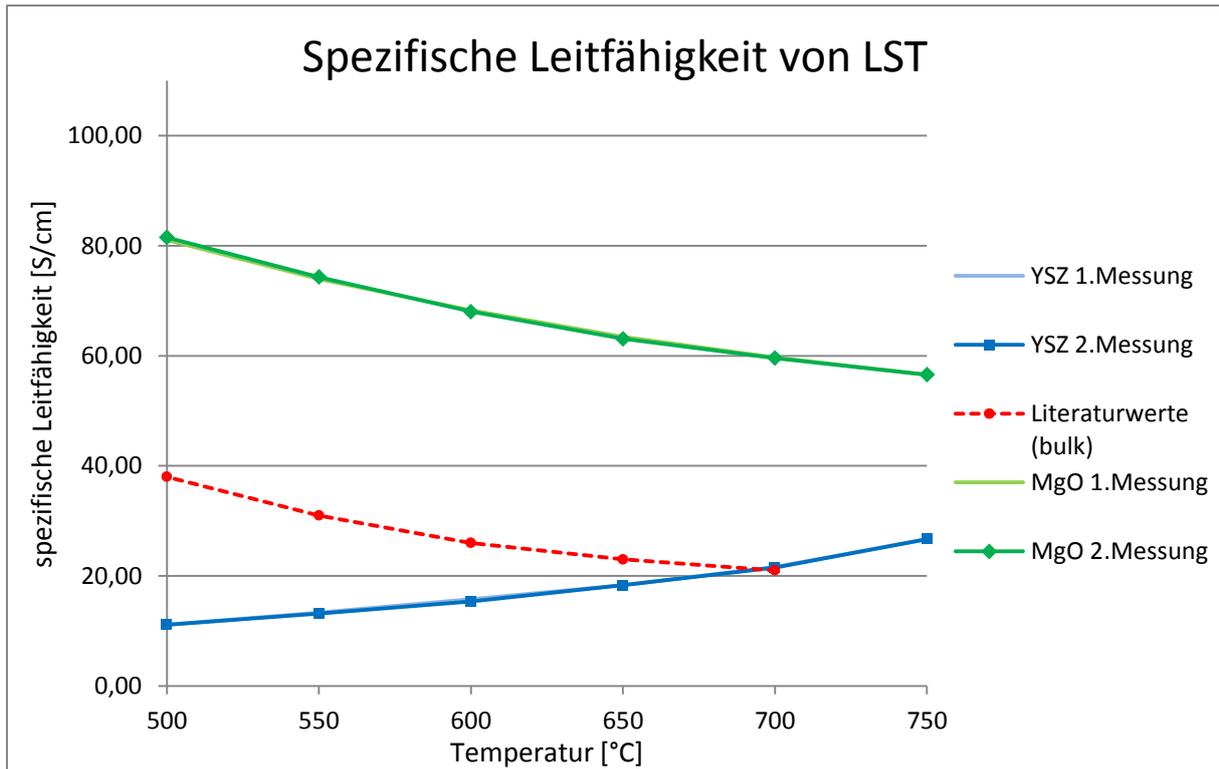


Abbildung 36 Spezifische Leitfähigkeit verschiedener Proben aufgetragen über die Temperatur. Dabei wurden alle Proben unter der gleichen trockenen  $H_2$ -Atmosphäre vorkonditioniert und unter feuchter  $H_2$ -Atmosphäre gemessen

#### 4.3.4.2 Vergleich mit Literaturwerten

Die Abweichung der gemessenen Werte von den Literaturwerten [11] kann mit folgenden Faktoren zusammenhängen. Zum einen ist der Messaufbau verschieden. Während hier eine Dünnschicht mittels van-der-Pauw-Methode gemessen wird, wurde in der Literatur eine 4-Punkt-Messung an einem LST-Pellet durchgeführt. Es werden also einmal eine dünne Schicht und das andere Mal eine Bulkprobe gemessen, die unterschiedlich voneinander sein können. Weiter ist es möglich, dass sich aufgrund des MgO-Substrats ein anderes Schichtwachstum in der PLD einstellt als auf dem bei der Schichtdickennormierung verwendeten YSZ. Dies könnte auch eine abweichende Schichtdicke mit sich bringen, welche unmittelbar in die Formel zur Berechnung der Leitfähigkeit eingeht.

Zusätzlich unterscheidet sich die durchgeführte Vorkonditionierung. Bei den Literaturwerten wurden die Proben zuerst in trockener  $H_2$ -Atmosphäre (5%  $H_2$  in  $N_2$ ) für 24 h bei 980°C vor-reduziert und anschließend 1 h bei 980°C weiter reduziert. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte ebenfalls unter dieser Atmosphäre. In dieser Arbeit hingegen wurden die Proben unter trockener  $H_2$ -Atmosphäre (2,5%  $H_2$  in Ar) bei 1000°C für 6 h vorkonditioniert und die Messungen fanden unter feuchter  $H_2$ -Atmosphäre (2,5%  $H_2$  / 2,5%  $H_2O$  in Ar) statt. Die Wichtigkeit der Atmosphäre bei der Vorkonditionierung und bei der Messung wird im Folgenden noch detailliert gezeigt.

#### 4.3.4.3 Reproduzierbarkeit

Die Ergebnisse zeigen auch eine gute Reproduzierbarkeit des Messvorganges. Die Messungen während der Temperaturerhöhung stimmen sehr gut mit denen während des Abkühlens überein. Außerdem liegen die Messkurven verschiedener Tage fast deckungsgleich übereinander.

Eine detaillierte Gebrauchsanleitung zum Messablauf sowie ein Bild der Verkabelung befinden sich im Anhang.

#### 4.3.5 Spezifische Leitfähigkeit abhängig von der Atmosphäre

Um neben den IS-Messungen zusätzliche Erkenntnisse über die ablaufenden Prozesse zu erlangen, wurden eine Reihe weiterer gut reproduzierbarer van-der-Pauw-Messungen durchgeführt, um die Interpretation der Spektren zu vereinfachen. Die Grundüberlegung dahinter war: Werden gleich hergestellte Proben unterschiedlich vorkonditioniert so stellen sich verschiedene Defektkonzentrationen ein, die dann nach dem Abkühlen teilweise eingefroren werden. Für anschließende van-der-Pauw-Messungen bei – im Vergleich zu den Vorkonditionierungsbedingungen – niedrigeren Temperaturen ergibt sich dann folgende Situation:

Nach bisherigen Erfahrungen mit allen perowskitischen Schichten wird bei den hier verwendeten Messtemperaturen das Sauerstoffuntergitter relativ schnell equilibriert. Ein Einfrieren der Sauerstoffdefektkonzentrationen ist also nicht zu erwarten. Die Kationendefektkonzentrationen hingegen könnten bei der Vorkonditionierung zwar variiert werden (in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck), aber bei der nachfolgenden Messung eingefroren (d.h. zeitlich konstant) sein. In diesem Falle wäre die Leitfähigkeit zwar von der Vorkonditionierung abhängig, aber bei der Messung nur auf einer kurzen Zeitskala variabel (Sauerstoffdefektkonzentration einstellen bei gegebener Kationendefektkonzentration), dann aber zeitunabhängig.

Für die erste Messung, wurden zwei gleich hergestellte Proben verschieden vorkonditioniert. Dabei wird die Temperatur und die Dauer gleich gewählt und nur das Gas und somit der Partialdruck verändert.

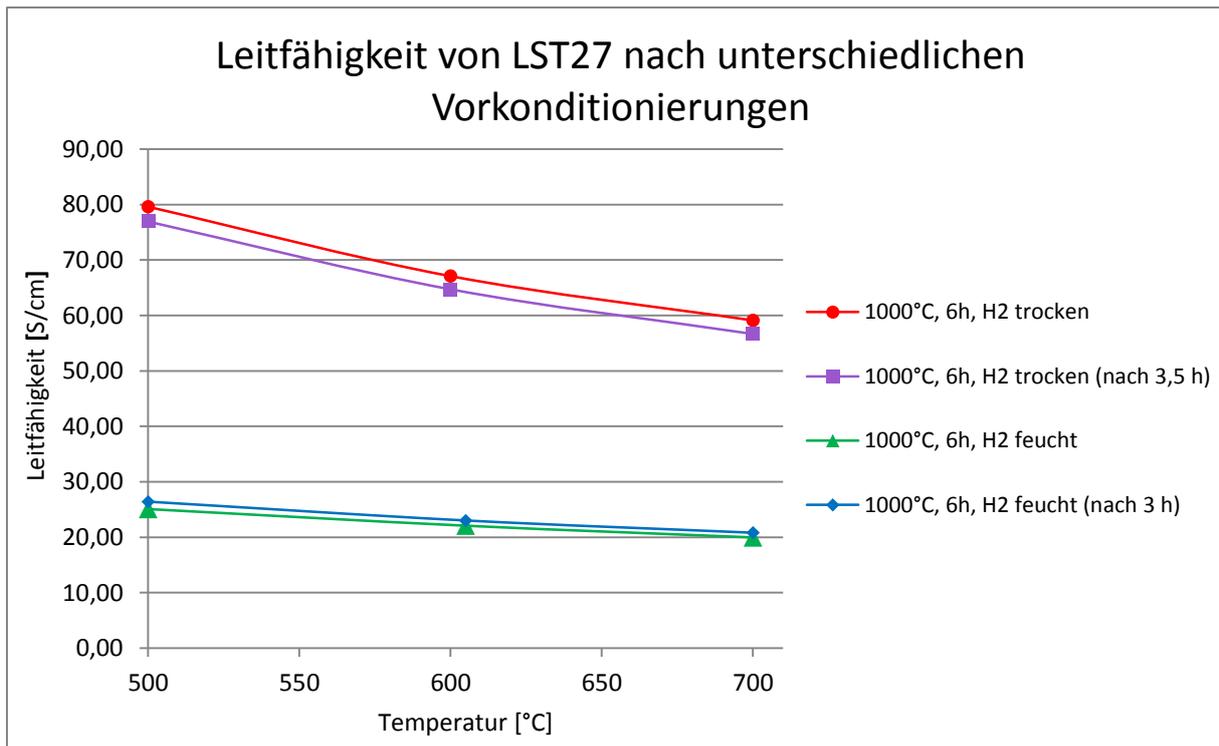


Abbildung 37 Spezifische Leitfähigkeit abhängig von der Vorkonditionierung, jeweils gemessen in feuchter H<sub>2</sub>-Atmosphäre, direkt nach Erreichen der Messtemperatur und einer zweiten Messung (3,5 h bzw. 3 h später)

Aus Abbildung 37 ist erkennbar, dass die Leitfähigkeit der im trockenen Wasserstoff vorkonditionierten Probe um ca. einen Faktor 3 höher ist als die im Feuchten. Dieses Resultat ist auf unterschiedlich stark reduzierende Bedingungen durch den Partialdruckunterschied der beiden Atmosphären während der Vorkonditionierung zurückzuführen. Eine Wiederholung der Leitfähigkeitsmessung nach ungefähr 3 h beziehungsweise 3,5 h liefert ähnliche Ergebnisse. Die Erklärung dafür ist vermutlich die Kationendefektchemie, die auf dieser Zeitskala nahezu eingefroren ist.

Außerdem kann man durch Vergleich mit Abbildung 36 die gute Übereinstimmung der Messwerte unterschiedlicher, gleich hergestellter Proben erkennen (Kurven: MgO 1. Messung und 1000°C, 6 h, H<sub>2</sub> trocken).

Um einen gegebenenfalls auftretenden zeitlichen Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit abhängig von der Messatmosphäre zu erhalten, wird eine in trockenem Wasserstoff vorkonditionierte Probe auf einer konstanten Temperatur von 700°C gehalten und dabei die Atmosphäre zyklisch getauscht. Dabei wird die Probe unter Durchfluss von feuchtem Wasserstoff aufgeheizt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 38 dargestellt.

Der Startwert liegt knapp unter dem Wert, der in trockenem Wasserstoff zu erwarten gewesen wäre, vermutlich da bereits das Aufheizen in feuchtem Wasserstoff eine defektchemische Änderung hervorgerufen hat.

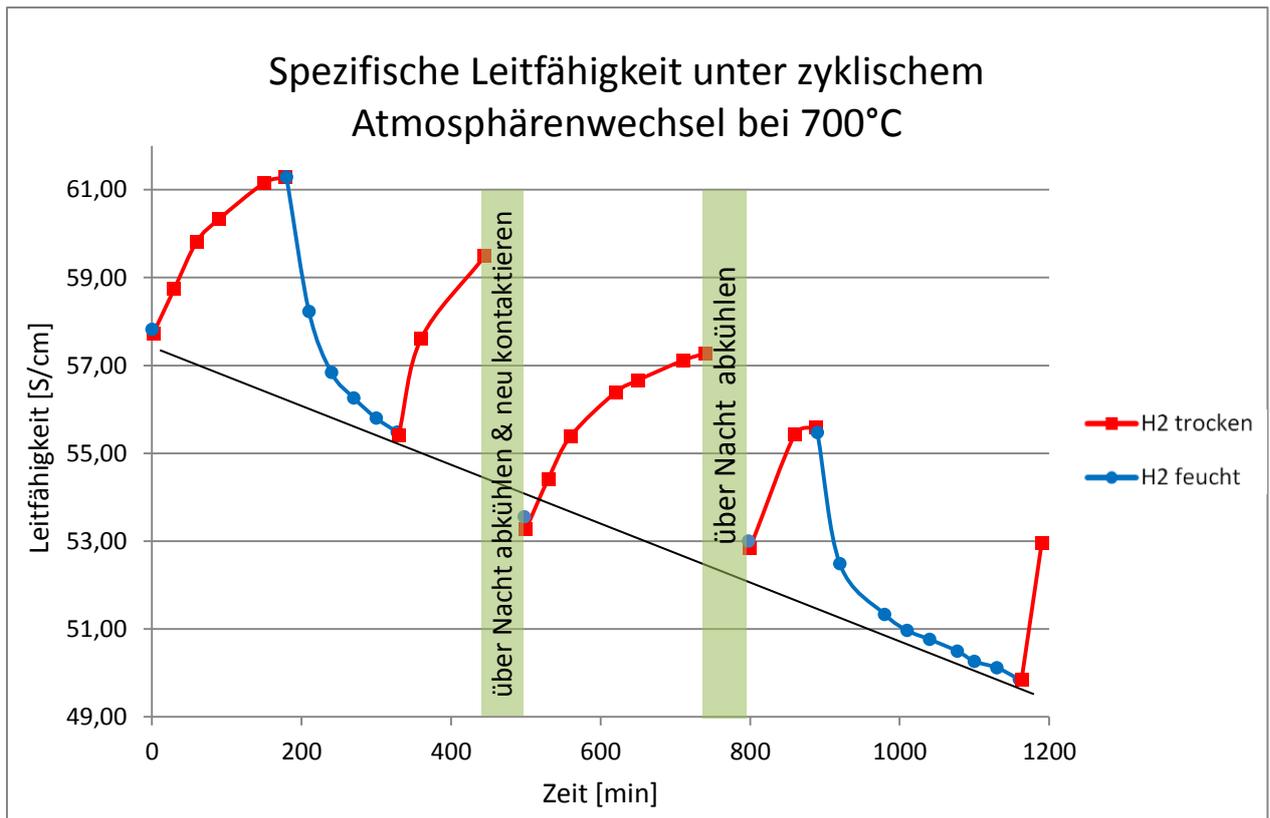


Abbildung 38 Änderung der spezifischen Leitfähigkeit abhängig von der Messatmosphäre und der Zeit, in trockener H<sub>2</sub>-Atmosphäre vorkonditioniert und in feuchter H<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgeheizt

Beim Atmosphärenwechsel zu trockenem Wasserstoff steigt die Leitfähigkeit zunächst stark an und nähert sich dann scheinbar langsam einem Zielwert an (siehe Abbildung 38). Anschließender Wechsel zur ursprünglichen feuchten Atmosphäre bewirkt wieder einen Abfall der Leitfähigkeit. Dieser Verlauf wird bei den nächsten Gaswechsel-Zyklen fortgesetzt. Aufgrund eines Kontaktverlustes musste der Ofen zwischendurch abgekühlt werden, um die Probe neu kontaktieren zu können.

Der Verlauf der Leitfähigkeit mit der Zeit beim Atmosphärenwechsel deutet auch auf eine langsame Abnahme des Zielwertes der Leitfähigkeit unter feuchter Atmosphäre hin. Um dies zu veranschaulichen ist in Abbildung 38 eine Trendlinie eingezeichnet. Diese entspricht einer Abnahme der Leitfähigkeit um ungefähr 0,4 S/cm pro Stunde. Daraus wird gefolgert, dass sich die Probe langsam in ein neues Gleichgewicht bewegt. So ändert sich eine in trockenem H<sub>2</sub> gesinterte Probe bei Messtemperatur vom Ausgangszustand zu einem Zustand, der eher der Sinterung im feuchten H<sub>2</sub> entspricht (siehe Abbildung 37).

Um den genaueren Verlauf eines Zyklus zu bestimmen, wurde am Ende des Versuches noch eine Langzeitmessung durchgeführt. Dabei muss jedoch angemerkt werden, dass aufgrund des Messaufbaus nur manuell zwischen den beiden Widerstandsmessungen der van-der-Pauw-Methode umgeschaltet werden kann. Daher wird bei dieser Messung die Näherung verwendet, dass nur ein Widerstand über die Zeit gemessen wird und für den Anderen die gleiche prozentuale Änderung angenommen wird. Das Messergebnis wird in Abbildung 39 gezeigt.

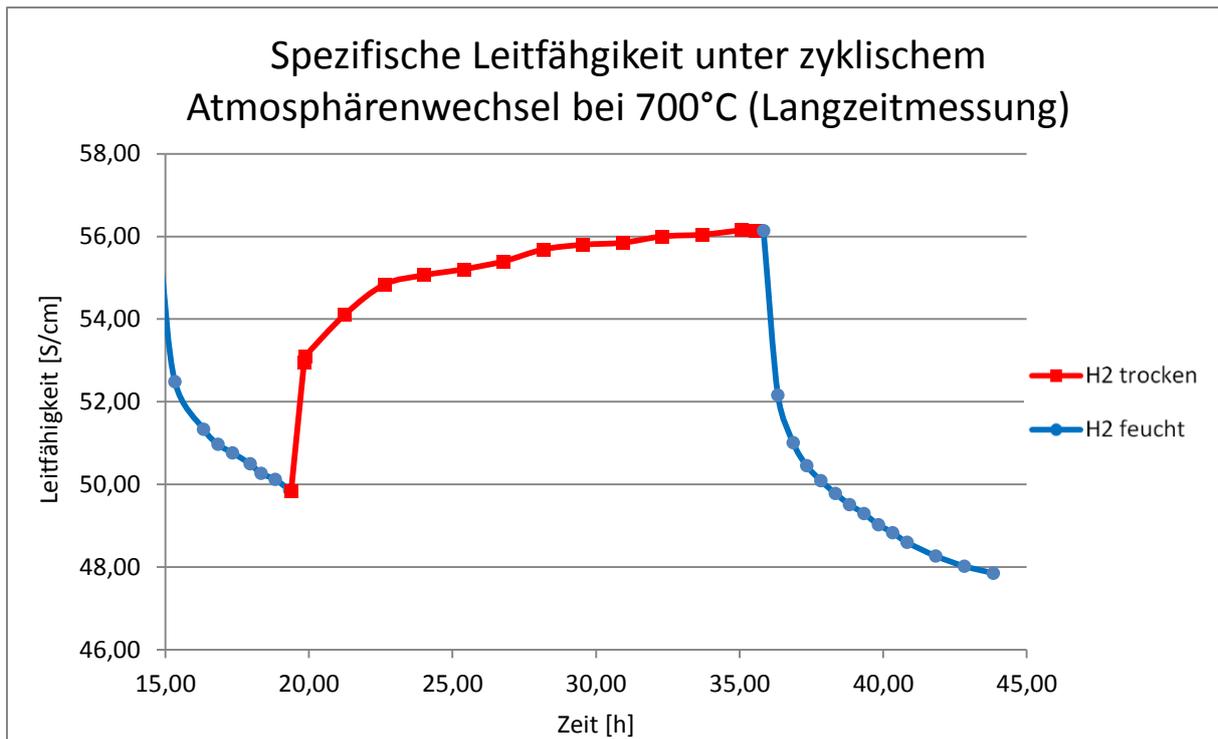


Abbildung 39 Langzeitmessung eines Atmosphärenwechsel-Zyklus, zeitliche Fortsetzung der Messung in Abbildung 38

Beim ersten Wechsel zu trockenem H<sub>2</sub> (siehe Abbildung 39) erfolgt zunächst eine schnelle Änderung, welche danach allmählich abschwächt. Die Leitfähigkeit läuft jedoch auch bei langen Messzeiten keinem Endwert zu, sondern behält einen leichten Anstieg bei.

Ebenfalls kommt es beim Wechsel zu feuchtem H<sub>2</sub> nach anfangs starkem Abfall auch bei sehr langen Wartezeiten dazu, dass sich kein fixer Wert der Leitfähigkeit einstellt, sondern diese stetig abfällt. Dieses Verhalten spiegelt die vorherige Erkenntnis wieder, dass sich ein neues Gleichgewicht abhängig von der Gasatmosphäre einstellt.

Diese Versuche deuten auf eine Änderung der Defektchemie abhängig von der die Probe umgebenden Atmosphäre hin. Diese Veränderung läuft dabei, bei der gewählten Temperatur von 700°C vermutlich über zwei Zeitskalen ab, wie besonders die Sprünge zu trockenem H<sub>2</sub> andeuten: Ein Leitfähigkeitsanstieg auf kürzerer Zeitskala und ein Langzeitabfall (siehe Abbildung 38). Die schnelle Relaxation könnte Sauerstoff betreffen, obwohl die Zeiten hierfür doch untypisch lang sind. Die Veränderung über sehr lange Zeiträume in der Größenordnung von Tagen könnte mit Kationendiffusion begründet werden. Dabei handelt es sich möglicherweise um Ti-Diffusion, da Titan laut [31] die höchste Mobilität im Material aufweist. Für eine A-Ion Diffusion (Sr, La) spräche allerdings, dass die Kationenleerstellen hauptsächlich auf den A-Plätzen zu finden sind. Eine zweite mögliche Erklärung der zwei Zeitskalen wäre Kationendiffusion entlang von Korngrenzen (schnell) und im Volumen (langsam).

## 4.4 Mikroelektroden Messergebnisse

### 4.4.1 Überlegung eines Metallgitters

Erste Messungen der LST-Mikroelektroden lieferten sehr hohe Impedanzen und stark variierende Achsenabschnitte (siehe Abbildung 40 und Abbildung 41). Als Achsenabschnitt wird in diesem Zusammenhang der Wert bezeichnet, an dem die Impedanzkurve im hochfrequenten Bereich die x-Achse schneidet. Dieser Wert sollte dem Volumenwiderstand von YSZ entsprechen.

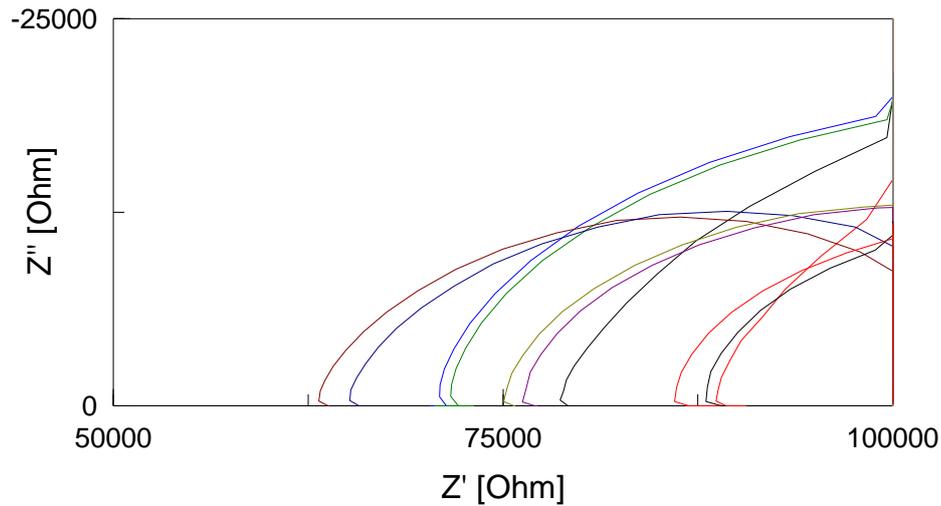


Abbildung 40 Stark variierende Achsenabschnitte von 200  $\mu\text{m}$  LST-Elektroden (ohne Vorkonditionierung) bei  $T_{\text{Set}}=600^\circ\text{C}$  in feuchtem  $\text{H}_2$

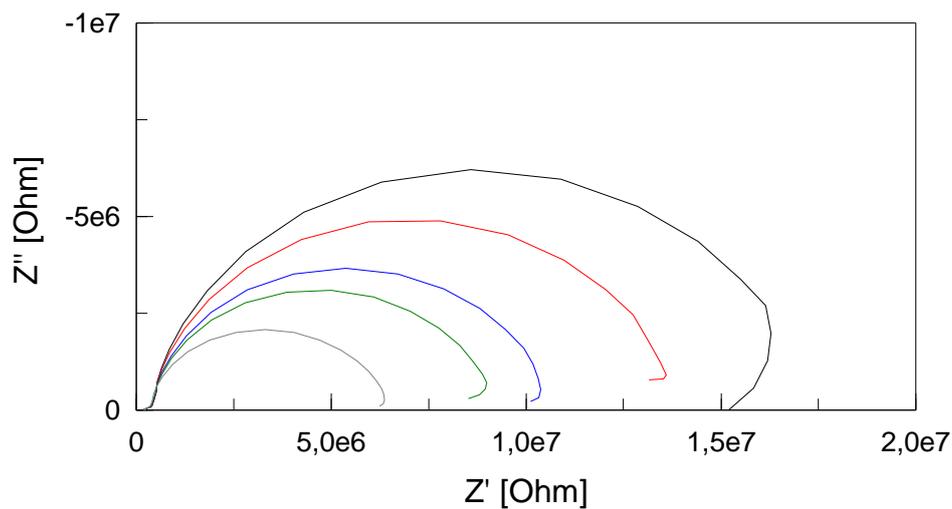


Abbildung 41 Relativ hohe Impedanzwerte von 200  $\mu\text{m}$  LST-Elektroden (ohne Vorkonditionierung) bei  $T_{\text{Set}}=600^\circ\text{C}$  in feuchtem  $\text{H}_2$

Als Ursache für diese Variationen wurde zunächst ein sheet resistance ( $R_{\text{sheet}}$ ) vermutet. Das bedeutet, dass aufgrund der schlechten elektronischen Leitfähigkeit nur ein Teil der Elektrode an der Reaktion teilnimmt (siehe Abbildung 42 links). Der teilhabende Anteil ist nicht bestimmbar und je nach Elektrode unterschiedlich groß. Er kann somit als mögliche Ursache für die erheblichen Schwankungen der gemessenen Größen angesehen werden. Eine Möglichkeit, die gesamte Oberfläche an der Reaktion teilhaben zu lassen, besteht darin, einen Stromsammler (current collector) in Form eines Metallgitters hinzuzufügen (siehe Abbildung 42 rechts).

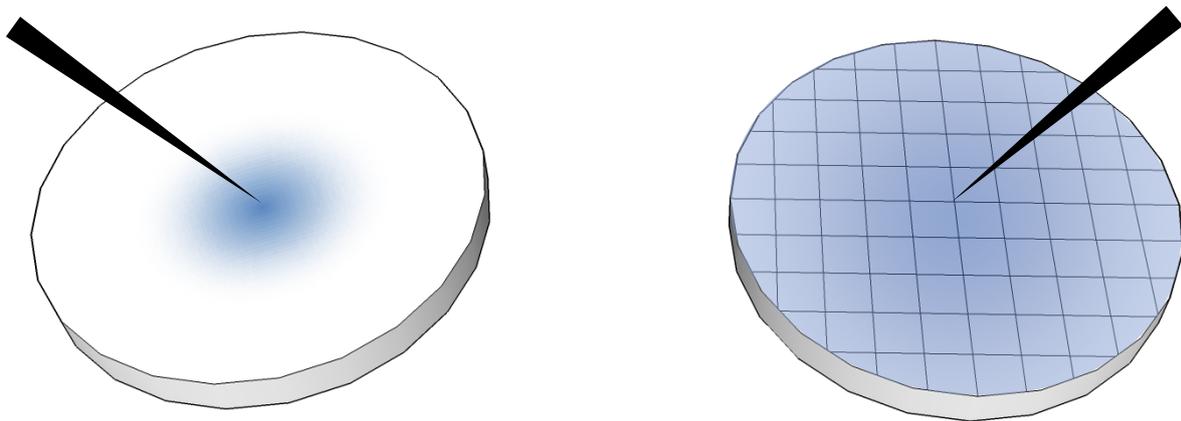


Abbildung 42 Darstellung des Sheet-Resistance und Metallgitter als Gegenmaßnahme

#### 4.4.2 Ergebnisse mit zusätzlichen Metallgitter

Die ersten Messreihen wurden an Mikroelektroden mit darunterliegendem Metallgitter durchgeführt (Streifenbreite 10  $\mu\text{m}$ , Streifenabstand 10  $\mu\text{m}$ , ohne Vorkonditionierung). Da sich erste Impedanzspektren einen niedrigeren Polarisationswiderstand aufwiesen, wurden alle für eine Arrhenius-Auswertung notwendigen Messungen durchgeführt. Dafür wurden jeweils 4 Elektroden mit Durchmessern von 200  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  und 80  $\mu\text{m}$  bei Temperaturen von 600°C, 650°C, 700°C und 750°C gemessen.

Da dieses erste Experiment zum herantasten an das Material gedacht war und ohnehin noch keine Information über die ablaufenden Prozesse bekannt waren, wurden die erhaltenen Spektren mit einem einfachen R-(RQ)-Ersatzschaltbild (ESB) (siehe Abbildung 43) gefittet. Dieses reicht aus um die zunächst interessantesten Widerstände zu erhalten.

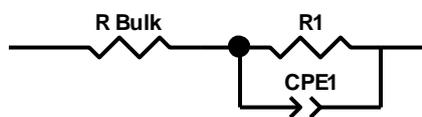


Abbildung 43 Einfaches ESB zur Bestimmung der Widerstände

Die Spektren dieser Proben zeigen, dass durch das Metallgitter das Problem der stark variierenden Achsenabschnitte gelöst werden kann (siehe Abbildung 44).

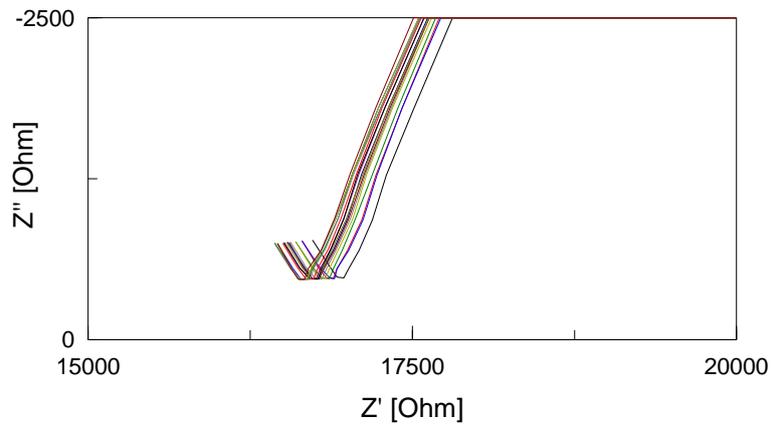


Abbildung 44 Sehr ähnliche Achsenabschnitte von 200  $\mu\text{m}$  LST-Elektroden (ohne Vorkonditionierung) mit zusätzlichen Metallgitter bei  $T_{\text{Set}}=600^\circ\text{C}$  in feuchtem  $\text{H}_2$

Eine Arrhenius-Auswertung des Achsenabschnitts ( $R_{\text{Bulk}}$ ) zeigt eine eindeutige Abhängigkeit vom Elektrodendurchmesser (siehe Abbildung 45) und steht daher im Einklang mit der Theorie (siehe Formel 40).

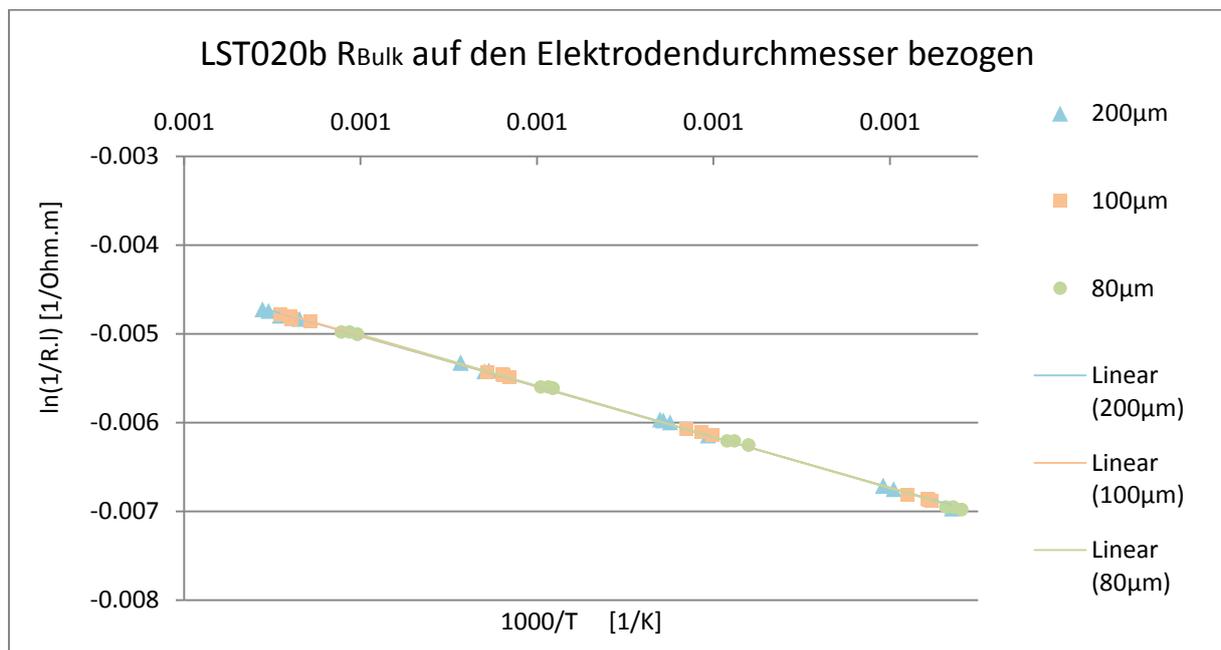


Abbildung 45 Arrhenius-Plots des auf den Durchmesser normierten  $R_{\text{Bulk}}$  für LST-Elektroden (ohne Vorkonditionierung) mit zusätzlichen Metallgitter bei  $T_{\text{Set}}=600^\circ\text{C}$  in feuchtem  $\text{H}_2$

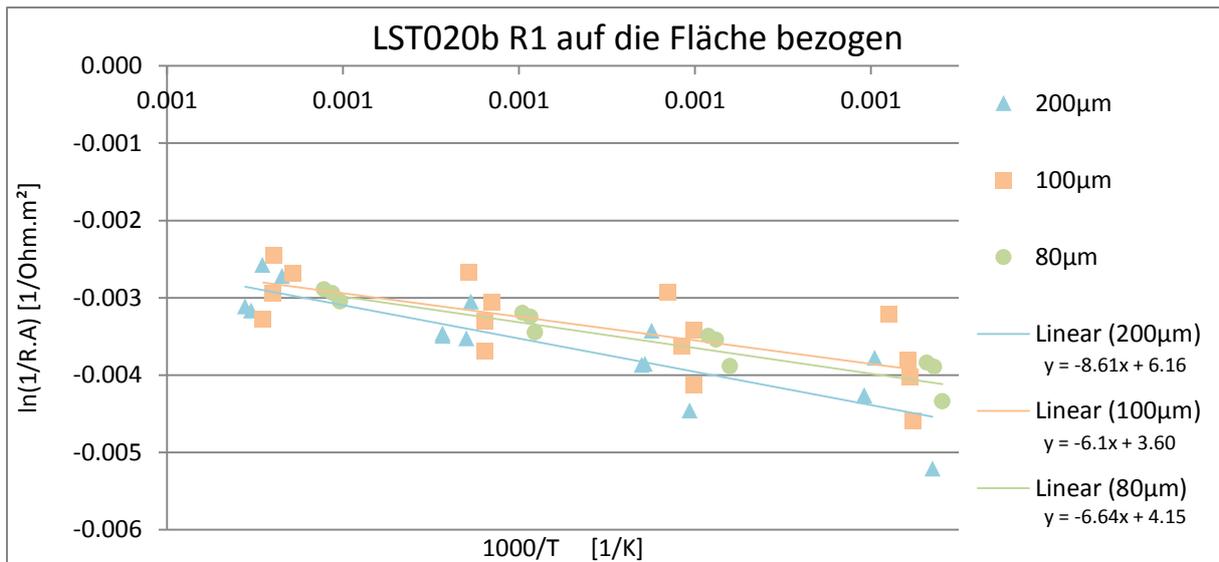


Abbildung 46 Arrhenius-Plot des auf die Fläche normierten Widerstand R1, Probe wie Abbildung 45

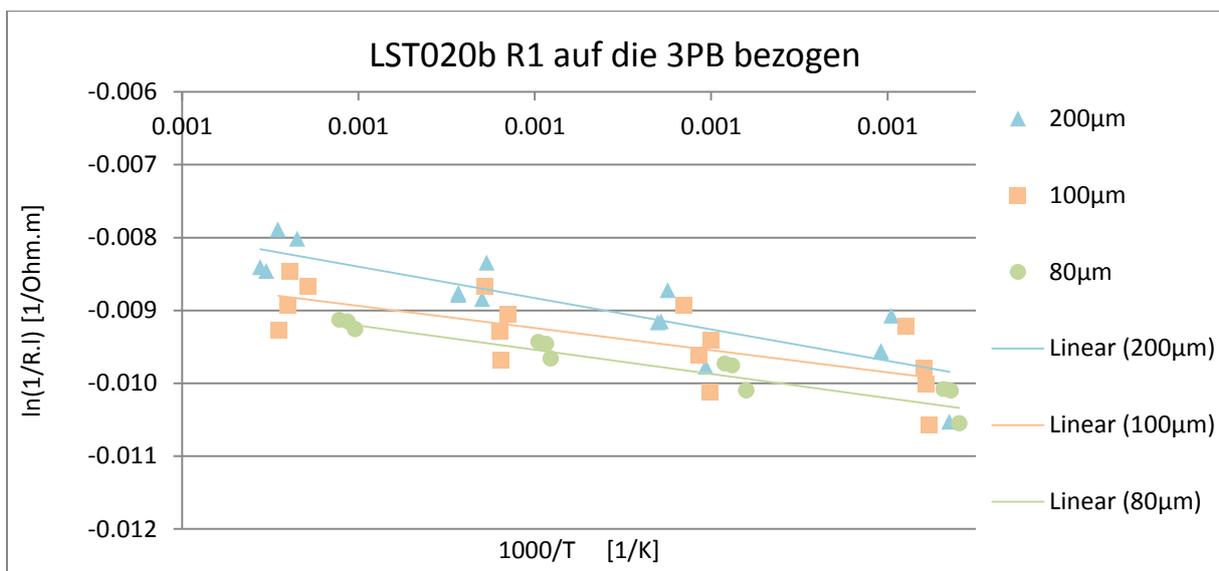


Abbildung 47 Arrhenius-Plot des auf die Dreiphasenlänge normierten Widerstand R1, Probe wie Abbildung 45

In Abbildung 46 und Abbildung 47 sind die Widerstände des Elektrodenhalbkreises aufgetragen, wobei in einem Fall auf die Elektrodenfläche, im anderen Fall auf die Dreiphasenlänge normiert wurde. Der Vergleich beider Diagramme lässt eine Flächenabhängigkeit des limitierenden Prozesses vermuten, da es hier zu einer besseren Übereinstimmung der Ausgleichsgeraden kommt. Die Aktivierungsenergie beträgt dabei ungefähr 0,5 eV.

Nach einer detaillierten Kontrolle der Messergebnisse muss dieses erste Ergebnis allerdings noch mit Vorsicht betrachtet werden. Die einzelnen Spektren unterliegen mitunter so starken Schwankungen, dass nicht mehr von einer „Wegmittelung“ der Ausreißer ausgegangen werden kann. Aufgrund dieser Beobachtung müssen in Zukunft zuerst einige Untersuchungen angestellt werden, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

### 4.4.3 Vorkonditionierung im Ofen

Als Alternative zum Metallgitter werden die Proben unter reduzierender Atmosphäre vorkonditioniert, um eine höhere elektronische Leitfähigkeit zu erhalten [11]. Dabei soll untersucht werden ob die elektronische Leitfähigkeit nach Vorkonditionierung ausreichend hoch ist, um auf das zusätzliche Metallgitter verzichten zu können. Darüber hinaus können die Ergebnisse der van-der-Pauw-Messungen Aufschluss über die exakte elektronische Leitfähigkeit geben.

Die Messapparatur wurde dementsprechend erweitert, um auch ein Tempern bei 2,5% H<sub>2</sub>/ 97,5% Ar durchführen zu können. Da die Apparatur nicht völlig gasdicht war, wurde die Entscheidung getroffen, diesen unter Durchfluss zu betreiben und mit einem zusätzlichen Bubbler den Gasdurchfluss so gering wie möglich einzustellen.

Um geeignete Parameter für diese Vorbehandlung zu erlangen, wurde zunächst eine Versuchsreihe mit Parametervariation durchgeführt. Dabei wurden Bedingungen gesucht, die bestmögliche Ergebnisse lieferten, aber auch eine zeitlich optimale Vorkonditionierung ermöglichen. Schlussendlich wurden eine Temperatur von 1000°C und eine Dauer von 6h gewählt. Diese Einstellungen lieferten bereits sehr gute Ergebnisse (eine erhöhte Leitfähigkeit durch Vorkonditionierung) und unter Berücksichtigung der Auf- und Abkühlzeit des Ofens konnte die Behandlung über Nacht durchgeführt werden. Diese Methode entsprach somit genau jener, die auch für die van-der-Pauw Proben verwendet wurde.

Die an solchen Proben gemessenen Impedanzspektren liefern Werte, die der Größenordnung nach mit jenen der Proben mit zusätzlichem Metallgitter schon sehr gut übereinstimmen (siehe Abbildung 48). Ein genauer Vergleich der beiden Probentypen wird in Abschnitt 4.4.7 gezeigt.

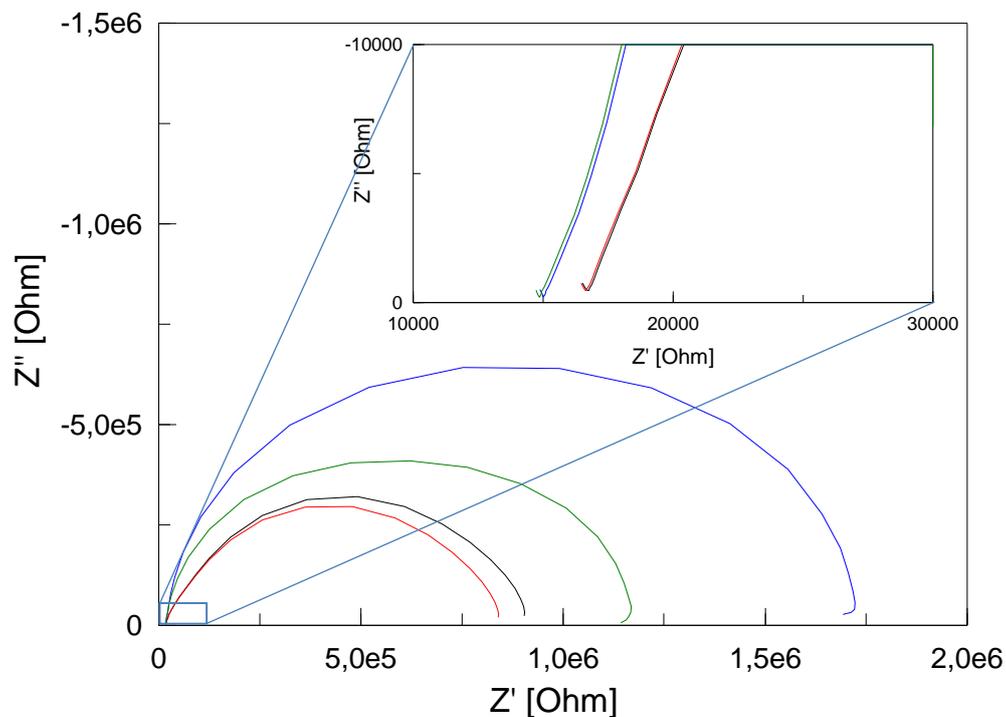


Abbildung 48 Größenordnungsvergleich für Impedanzspektren von 200 µm-Proben bei  $T_{\text{set}}=600^\circ\text{C}$  in feuchtem H<sub>2</sub> mit Gitter (schwarz, rot) und ohne Gitter aber mit Vorkonditionierung welche in trockenem H<sub>2</sub> stattfand (blau, grün)

#### 4.4.4 Langzeitverhalten

Nach den ersten Messungen wurde immer deutlicher, dass die Proben sehr stark mit der Messdauer variierten. Im Gegensatz zur oft auftretenden Verschlechterung (Degradation) der Proben, konnte hier zunächst eine Verbesserung beobachtet werden. Da für Auswertungen eine große Anzahl an Messwerten benötigt wird und diese naturgemäß über längere Zeit aufgenommen werden, ist es von besonderem Interesse diese zeitlichen Veränderungen genauer zu bestimmen.

Daher wurden Langzeitmessungen durchgeführt, die üblicherweise über Nacht oder sogar über ein Wochenende dauerten, um den Messplatz effektiv nutzen zu können. Eine solche Langzeitmessung ist in Abbildung 49 dargestellt.

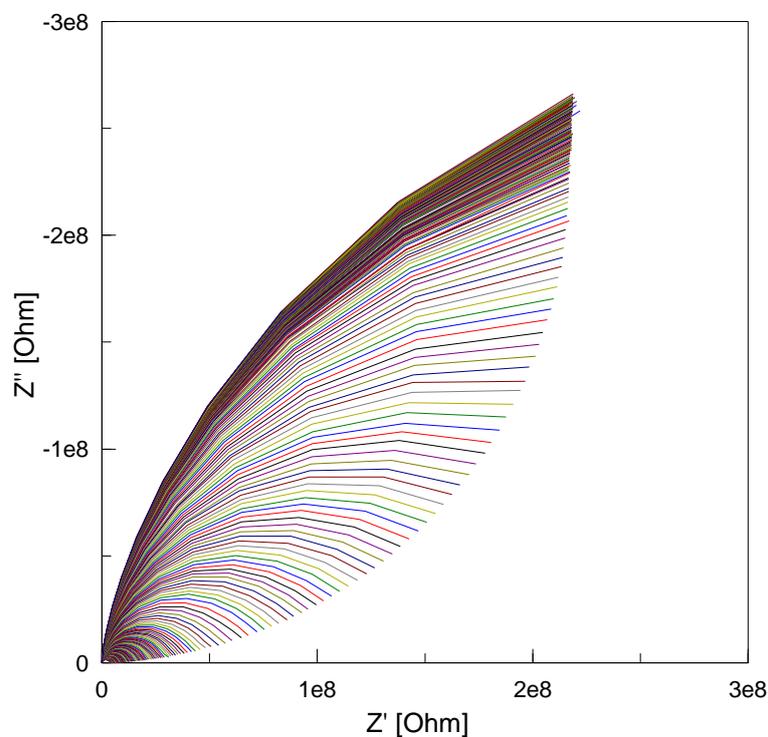


Abbildung 49 Impedanzspektren einer Langzeitmessung bei  $T_{\text{set}}=650^{\circ}\text{C}$  in feuchtem  $\text{H}_2$  an einer  $200\ \mu\text{m}$  Elektrode ohne Gitter nach Vorkonditionierung in trockenem  $\text{H}_2$  über eine Messdauer von 64 h

Um eine bessere Übersicht über die einzelnen Vorgänge zu bekommen, werden die einzelnen Kurven gefittet (zur qualitativen Veranschaulichung kann wieder das einfache ESB aus Abbildung 43 verwendet werden) und die Widerstände über die Zeit aufgetragen (siehe Abbildung 50). Darin ist auch eine mögliche Sättigung des Widerstandes erkennbar. Diese könnte aber auch darauf zurückzuführen sein, dass die Impedanzspektren nicht mal mehr einen Viertelkreis bilden und somit der Fit ungenauer wird.

Die einzelnen Phasen – Verbesserung und anschließende Verschlechterung – werden zur besseren Erkennbarkeit im Detail dargestellt (Abbildung 51 und Abbildung 52).

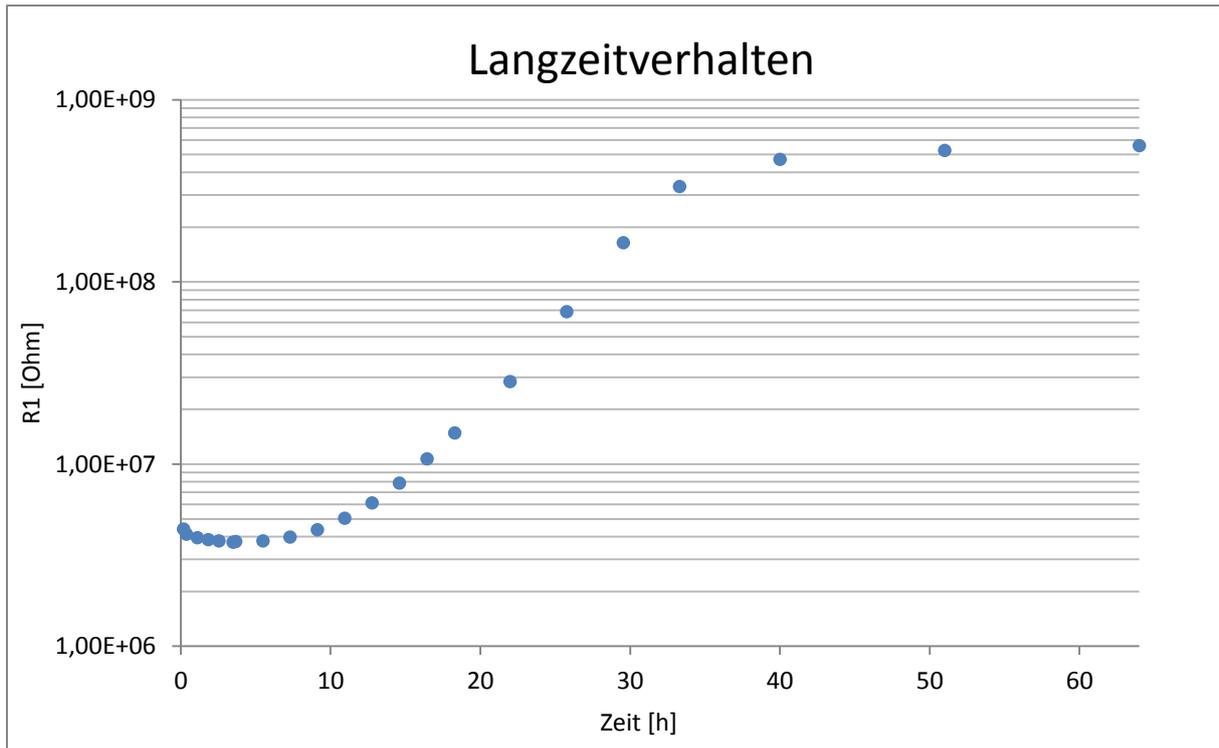


Abbildung 50 Langzeitverhalten des R1 einer 200  $\mu\text{m}$ -Elektrode bei  $T_{\text{set}}=650^\circ\text{C}$  (siehe Abbildung 49)

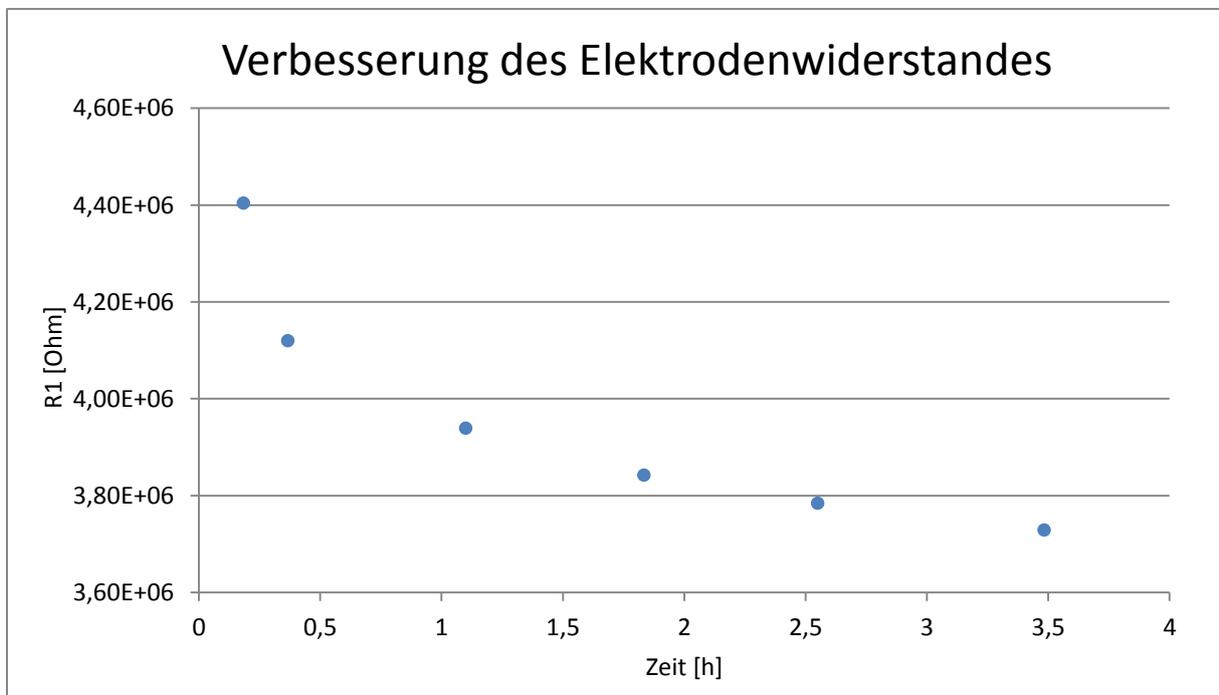


Abbildung 51 Detailausschnitt von Abbildung 50 mit Verbesserung des Elektrodenwiderstandes während der ersten 3,5 h

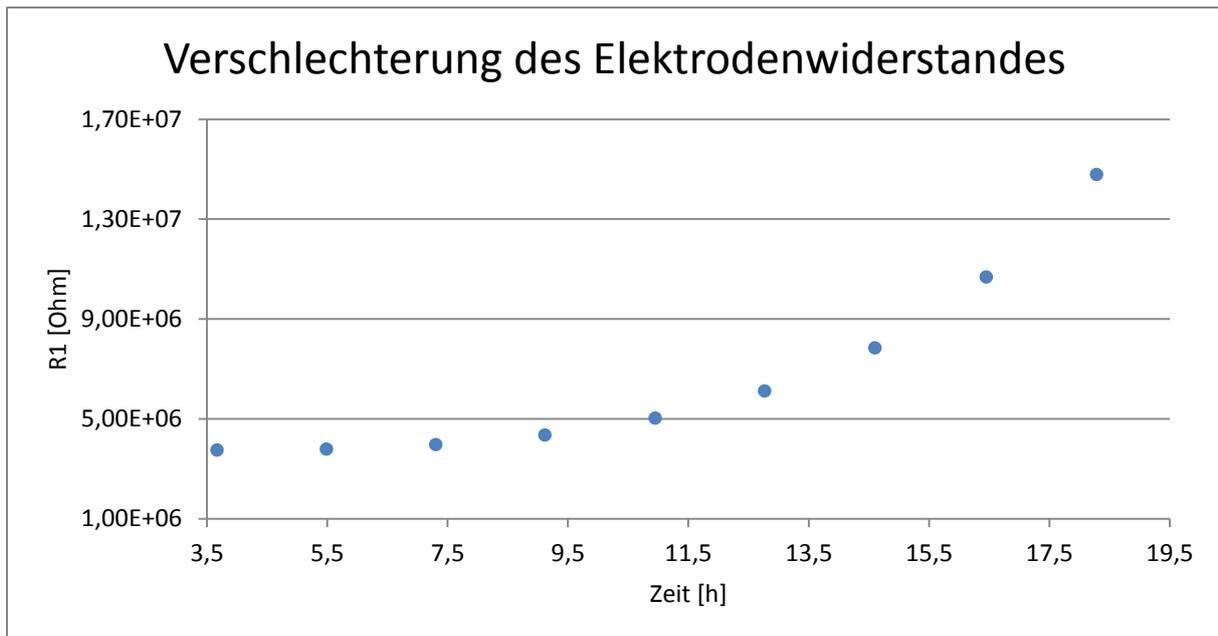


Abbildung 52 Detailausschnitt von Abbildung 50 mit Verschlechterung des Elektrodenwiderstandes nach 3,5 h Messdauer

Aus den Abbildungen ist zu erkennen, dass sich der Minimalwert des Widerstandes nach ungefähr 3,5 Stunden einstellt. Diese Zeit oder der Minimalwert kann jedoch von Probe zu Probe variieren, der Verlauf ist aber immer der gleiche. Die Zeitkonstante der anfänglichen Verbesserung könnte mit dem schnelleren der beiden Prozesse zusammenhängen, der die elektronische Leitfähigkeit nach Partialdrucksprüngen geändert hat (siehe van-der-Pauw-Messungen). Die Langzeitdegradation könnte wiederum die sehr langsame Änderung der van-der-Pauw-Messung widerspiegeln.

Aus den Ergebnissen kann ein Messfenster identifiziert werden, in welchem die Werte nicht mehr als 5% vom Minimum abweichen. Dieser Bereich beginnt nach einer Stunde und endet nach 8 Stunden und ist somit ideal für eine Messdurchführung an einem Tag.

Das Zeitverhalten zeigt auch, dass es essentiell ist, den Messvorgang genau mit zu protokollieren, da sich Unterschiede in der Messroutine (ab wann wurde gemessen, wie lange wurde gemessen) stark auf die Ergebnisse auswirken. Weiter macht es die Degradation der Probe mühsam, Ergebnisse zu erlangen, da die Messwerte der gleichen Probe an verschiedenen Tagen sehr stark voneinander abweichen. Um die Anzahl der Proben einigermaßen überschaubar zu halten und den aufwendigen Proben-Herstellungprozess so effektiv wie möglich zu gestalten, ist es daher empfehlenswert die Probenplättchen in mehrere Stücke zu brechen.

#### 4.4.5 Effekt des Sinterns auf das Langzeitverhalten

Zusätzlich wurde die Auswirkung wiederholter Sintervorgänge auf den gemessenen Widerstand untersucht (siehe Abbildung 53). Bei einer Auftragung des Elektrodenwiderstandes über die Zeit ist zu erkennen, dass bei einer bereits stark degradierte Probe nach Sintern in trockenem Wasserstoff bei 1200°C für 4 h der Elektrodenwiderstand wieder um eine Größenordnung verringert werden kann, sich aber trotzdem noch deutlich über dem vorher erreichten Minimalwert befindet. Nach erneutem Sintern bei 1400°C unter ansonsten gleichen Bedingungen kann selbst dieser Wert nicht mehr erreicht werden. Der Grund dafür war eine bereits mit bloßem Auge sichtbare Veränderung der Elektrode. Dabei handelt es sich vermutlich um Platin von der Gegenelektrode, welches durch den Sintervorgang auf die gesamte Probe verteilt wurde (siehe Abbildung 54).

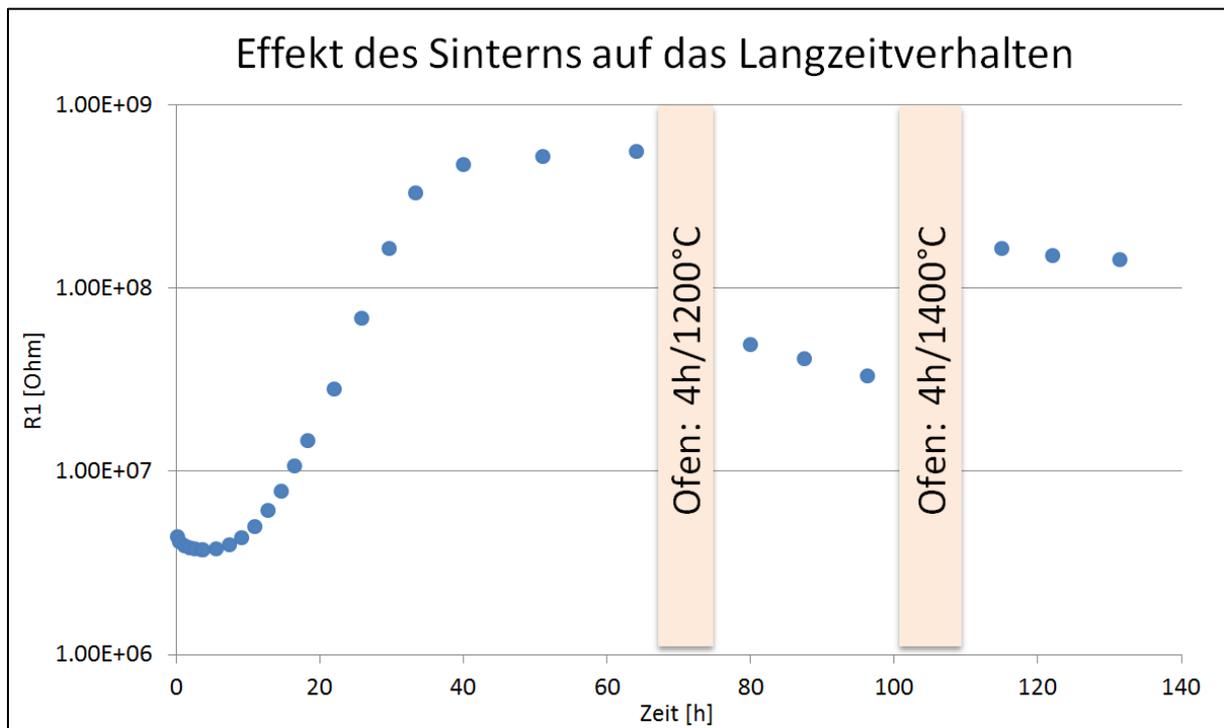


Abbildung 53 Auswirkung wiederholter Sintervorgänge (4 h, 1200°C bzw. 1400°C, 2,5% H<sub>2</sub> / 97,5% Ar trocken) auf den gemessenen Widerstand, gemessen in feuchtem H<sub>2</sub>



Abbildung 54 Elektrode nach Sintern bei 1400°C

#### 4.4.6 Auswirkungen eines periodischen Temperaturdurchlaufes

Bei vielen Messungen, insbesondere wenn damit Arrhenius-Auswertungen erstellt werden sollen, ist es wichtig, die Mikroelektroden bei verschiedenen Temperaturen zu betrachten. Beim periodischen Wechsel der Temperatur im Bereich von 600°C bis 750°C konnte ein weiterer Effekt beobachtet werden (siehe Abbildung 55). Das obere Bild zeigt die leichte stetige Abnahme der Impedanz mit der Zeit bei 600°C (strichlierter Pfeil) und anschließend jeweils einen Sprung beim Temperaturwechsel (durchgehender Pfeil) zu 650°C, 700°C sowie zu 750°C. Das untere Bild zeigt die Impedanzspektren bei der darauffolgenden Temperaturabsenkung von 750°C zu 600°C. In Abbildung 56 und Abbildung 57 sind die aus dem Fit erhaltenden Widerstände R1 sowie Kapazitäten C dargestellt. Die Kapazitäten werden dabei aus der verallgemeinerten Kapazität Q mittels Formel 20 berechnet und anschließend auf die Elektrodenfläche normiert. Man sieht dabei eine deutliche Abweichung (Absenkung) der Widerstände vom ursprünglichen Wert bei eigentlich gleichen Messbedingungen.

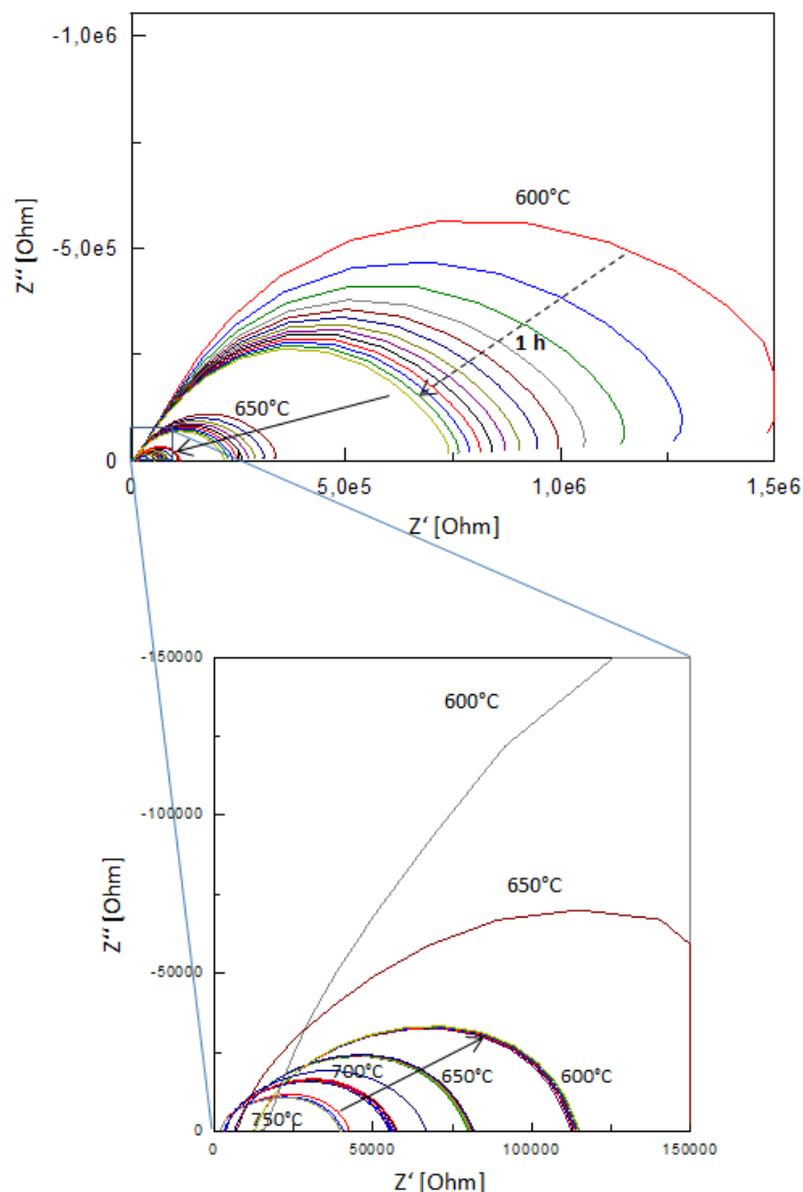


Abbildung 55 Impedanzspektren für periodischen Temperaturwechsel einer 200 µm Elektrode in feuchtem H<sub>2</sub> nach Vorkonditionierung in trockenem H<sub>2</sub> für 6 h bei 1000°C. Der strichlierte Pfeil entspricht einer Änderung der Impedanz bei gleicher Temperatur, die durchgehenden Pfeile beschreiben Temperatursprünge

Als Ursache für diesen Effekt kommt der gleiche Prozess wie bei der Verbesserung der Impedanzwerte während der Langzeitmessung in Frage. Dabei wird angenommen, dass die Verbesserung bei höheren Temperaturen wesentlich schneller voranschreitet als bei gleichbleibender niedriger Temperatur. Allerdings ist die Verbesserung nach vorübergehender Temperaturerhöhung deutlich stärker als sie bei 600°C und längerem Warten bis zum Minimum erreichbar gewesen wäre. Entsprechend scheint bei 750°C noch ein Prozess abzulaufen, der entweder bei 600°C nicht in der Form stattfindet, oder der zwar auch bei 600°C auf langen Zeitskalen möglich ist, aber durch die Degradation überdeckt ist.

Die Tatsache, dass die Kapazitäten (siehe Abbildung 57) im Vergleich zu den Widerständen relativ stabil sind, deutet auf eine unterschiedliche Ursache hin. Aufgrund der Größe liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um das Interface handelt.

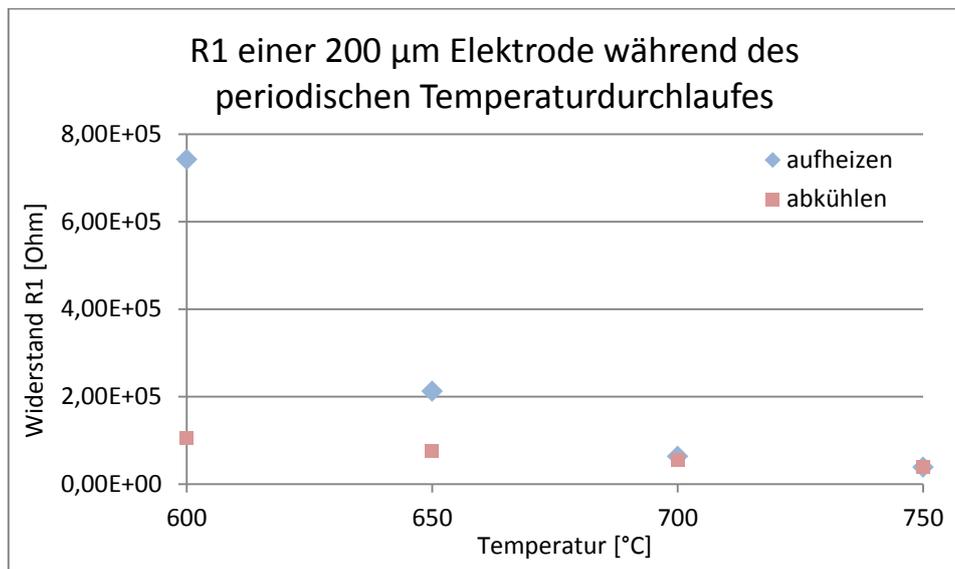


Abbildung 56 Durch Fitten der in Abbildung 55 gezeigten Spektren erhaltene Widerstände R1 aufgetragen über die Temperatur

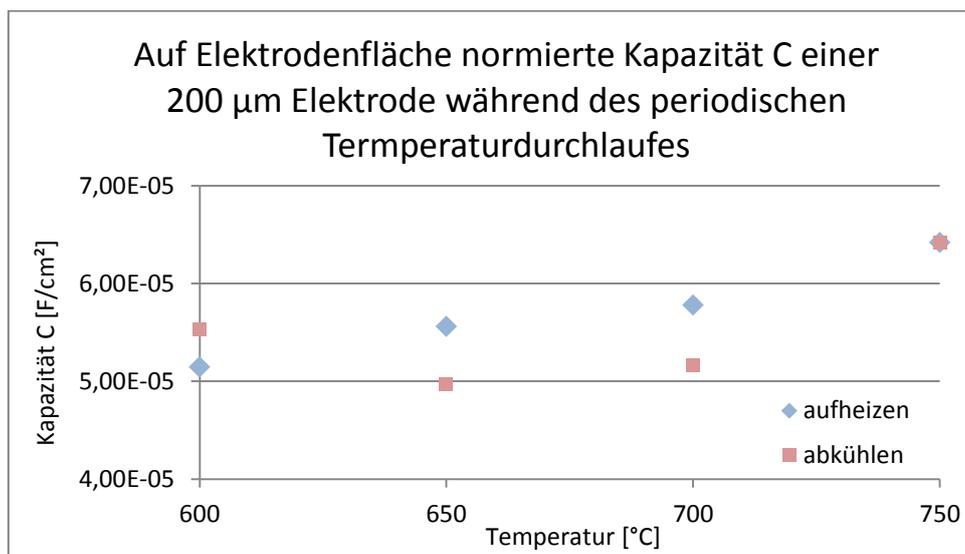


Abbildung 57 Durch Fitten der in Abbildung 55 gezeigten Spektren erhaltene Kapazitäten C aufgetragen über Temperatur

#### 4.4.7 Ortsabhängigkeit der Elektroden und Vergleich mit/ohne Gitter

Neben Veränderungen mit der Zeit, wurde bei den Messungen auch eine Ortsabhängigkeit der Mikroelektroden über die Probe festgestellt. Gleichzeitig kann mit einer Probe, an der nur zur Hälfte ein Metallgitter unter der Schicht angebracht ist, zusätzlich der Unterschied zwischen Gitter und ohne Gitter untersucht werden (siehe Abbildung 58). Dies liefert bessere Vergleichswerte, da bei zwei verschiedenen Proben immer die Gefahr besteht, dass sich leichte nicht vermeidbare Schwankungen in der Probenherstellung auf die Messung auswirken. Die vom Gitter bedeckte Fläche der Elektrode sind 75% der Gesamtelektrodenfläche.

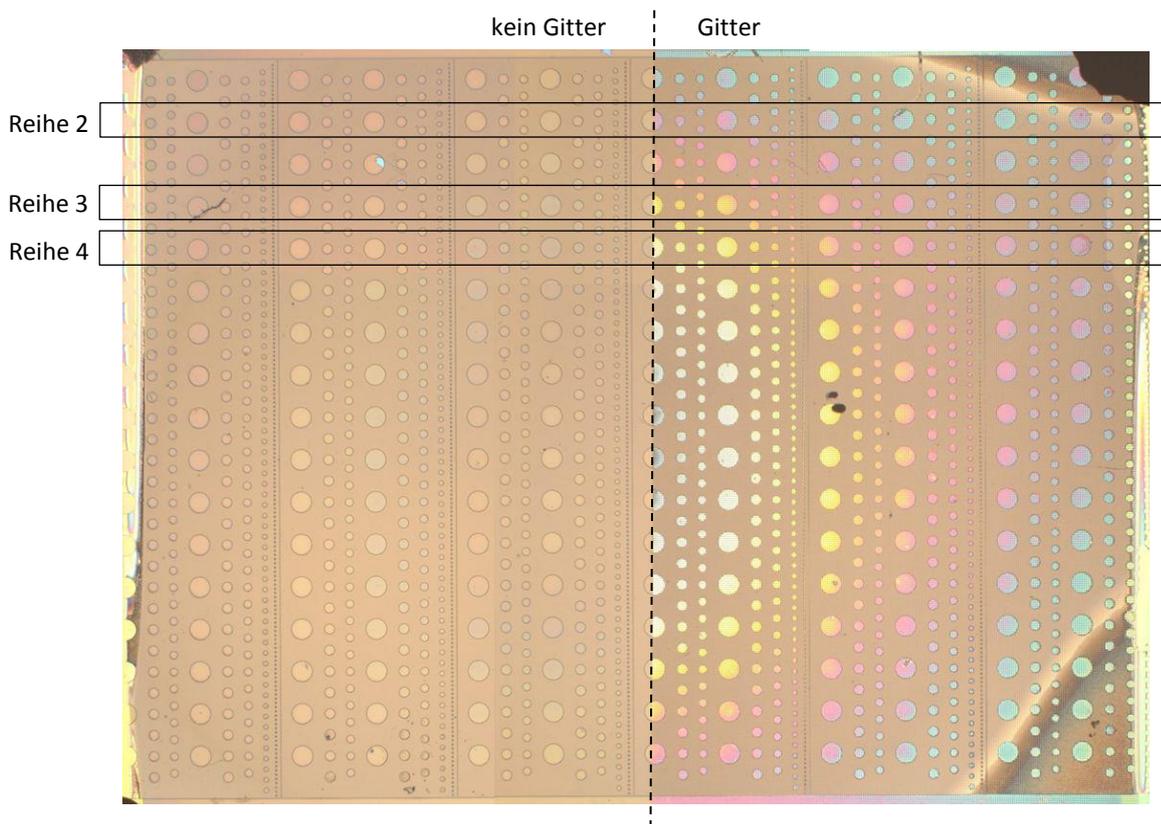


Abbildung 58 Probe LST025, bei der die Hälfte der Mikroelektroden ein Gitter darunter aufweist

Für die Auswertung werden die einzelnen Mikroelektroden der Reihe nach vermessen, die Spektren anschließend mit dem vereinfachten ESB (Abbildung 43) gefittet und die Ergebnisse über die Elektrodenposition (Reihe, Spalte) aufgetragen (siehe Abbildung 59 bis Abbildung 63).

Die Messungen von Reihe 2 der Probe LST025 zeigen einen parabelförmigen Verlauf über die Probe hinweg (siehe Abbildung 59). Hier ist auch die Verkleinerung der Widerstandswerte vom ersten zum zweiten Zyklus erkennbar. Reihe 3 wurde nicht durchgemessen, sondern an einer Elektrode davon wurde eine Langzeitmessung durchgeführt. Für die darauffolgenden Messungen der Reihen 4 und 5 sind die Werte aufgrund der Degradation bereits um eine Größenordnung höher und zeigen diesen Verlauf nicht mehr. Die am Rand der Probe befindlichen Elektroden in den Spalten 1 und 10 zeigen starke Abweichungen und wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

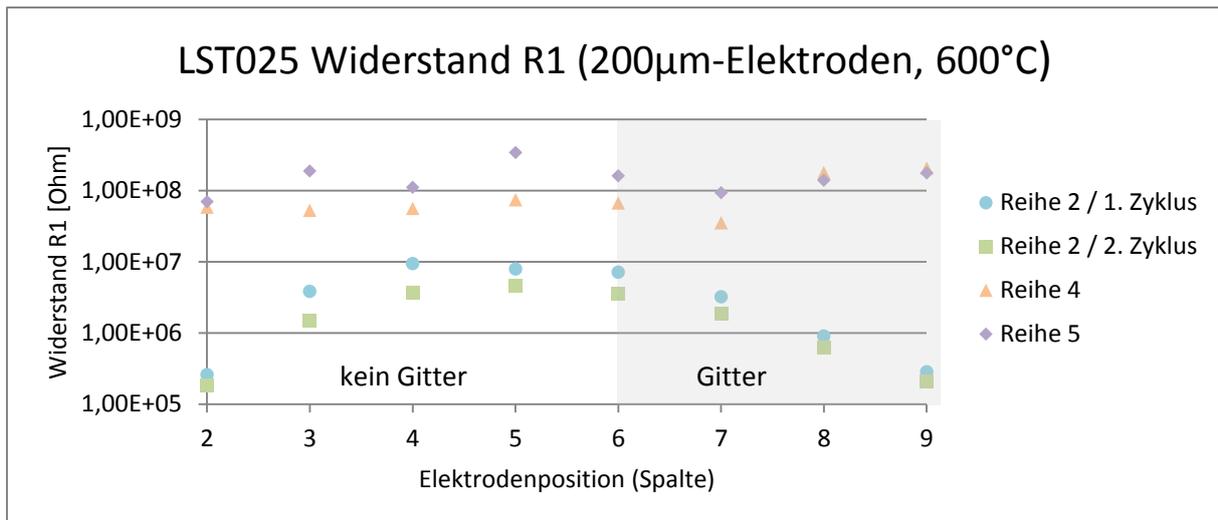


Abbildung 59 Abhängigkeit des ratenbestimmenden Widerstandes von der Position (Probe LST025), Messungen in feuchtem H<sub>2</sub> nach Vorkonditionierung in trockenem H<sub>2</sub>

Um die Auswirkung einer möglichen Temperaturvariation über die Probenposition als Ursache für die Größenunterschiede der Widerstände zu prüfen, wird in Abbildung 60 der Achsenabschnitt ( $R_{\text{Bulk}}$ ) der Messungen dargestellt. Dabei entspricht die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Wert gerade einmal 10°C, was einen Unterschied von fast zwei Größenordnungen bei R1 nicht erklären kann. Außerdem kann aus dem Verlauf kein eindeutiger Trend abgelesen werden.

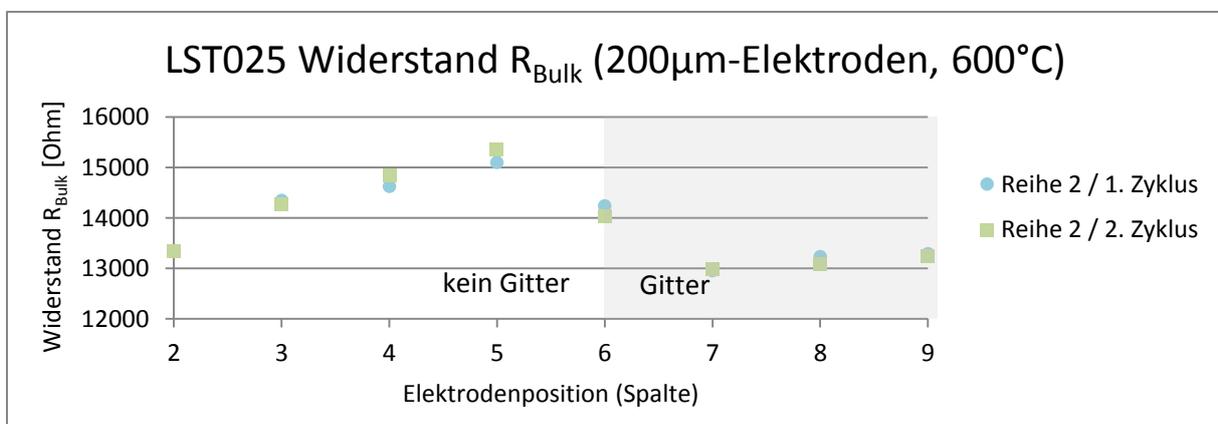


Abbildung 60 Abhängigkeit des Achsenabschnitts ( $R_{\text{Bulk}}$ ) von der Position (Probe LST025), Messungen in feuchtem H<sub>2</sub> nach Vorkonditionierung in trockenem H<sub>2</sub>

Beobachtet man die Kapazitäten (siehe Abbildung 61), so ist, wie schon in Abbildung 57, eine relativ kleine Variation dieser zu erkennen, was abermals für eine Ursache der Kapazität an einem unterschiedlichen Ort spricht.

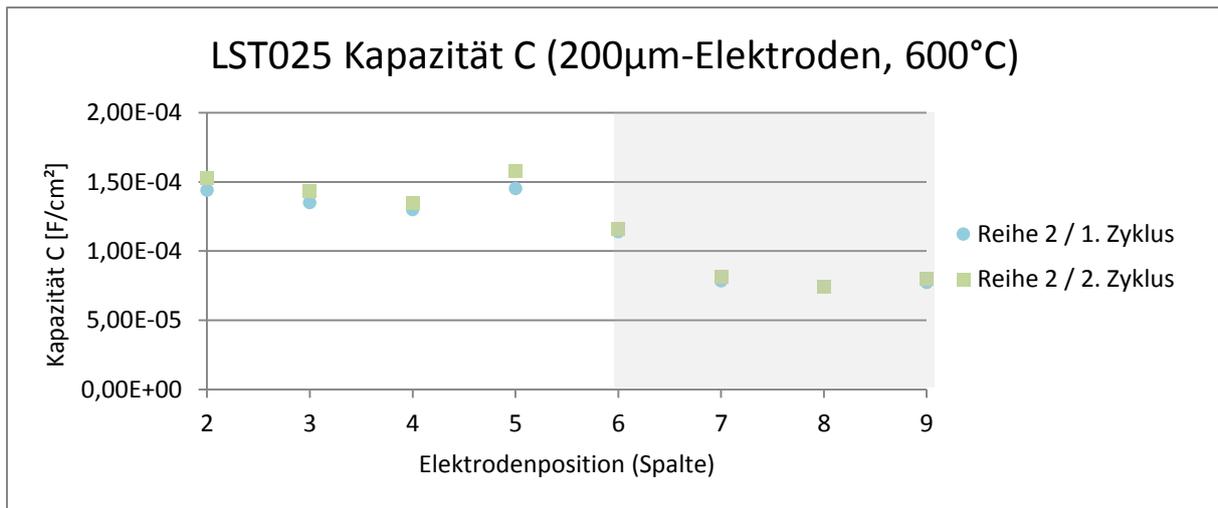


Abbildung 61 Abhängigkeit der Kapazität (C) von der Position (Probe LST025), Messungen in feuchtem H<sub>2</sub> nach Vorkonditionierung in trockenem H<sub>2</sub>

Im Gegensatz zur vorherigen Probe LST025 unterscheidet sich die an sich genau gleich hergestellte Probe LST026a (siehe Abbildung 62) deutlich von dieser. Es ist wieder ein Anstieg des Widerstands zur Mitte hin erkennbar, jedoch unterscheidet sich in diesem Fall die Hälfte mit Gitter deutlich von dem ohne Gitter.

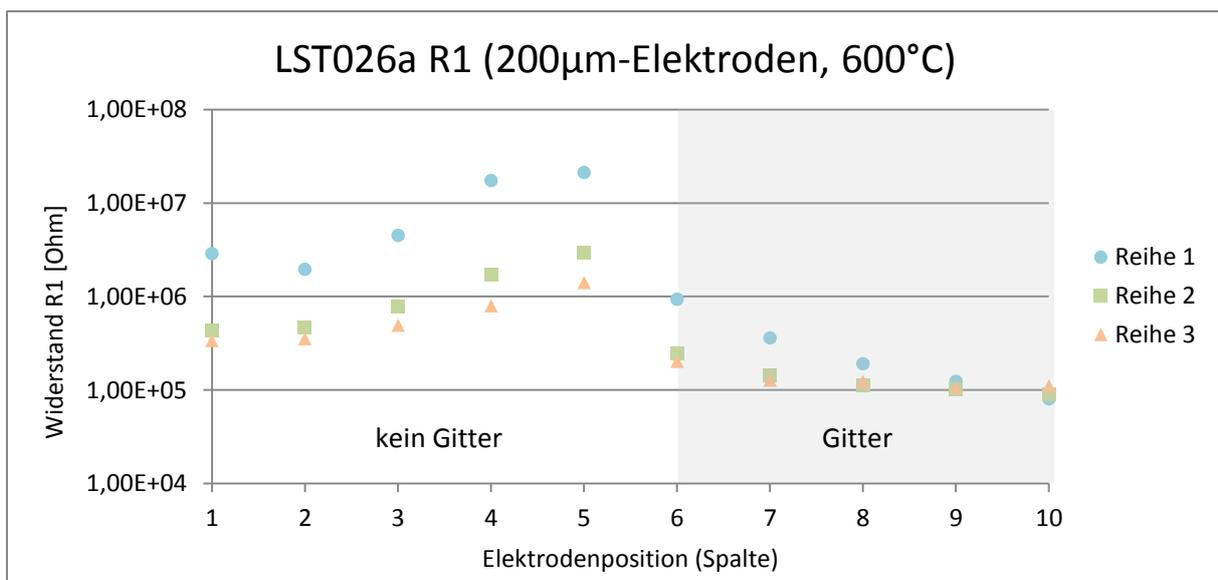


Abbildung 62 Abhängigkeit des ratenbestimmenden Widerstandes von der Position (Probe LST026a), Messungen in feuchtem H<sub>2</sub> nach Vorkonditionierung in trockenem H<sub>2</sub>

Das Verhalten des Achsenabschnitts zeigt bei dieser Probe einen fast linearen Verlauf über die Probe, was womöglich auf ein nicht planes Aufliegen der Probe durch ein Staubpartikel zurückzuführen ist. Aber auch hier kann die geringe Temperaturdifferenz die Größenvariation nicht erklären oder einen Zusammenhang zum Widerstandsverlauf erklären.

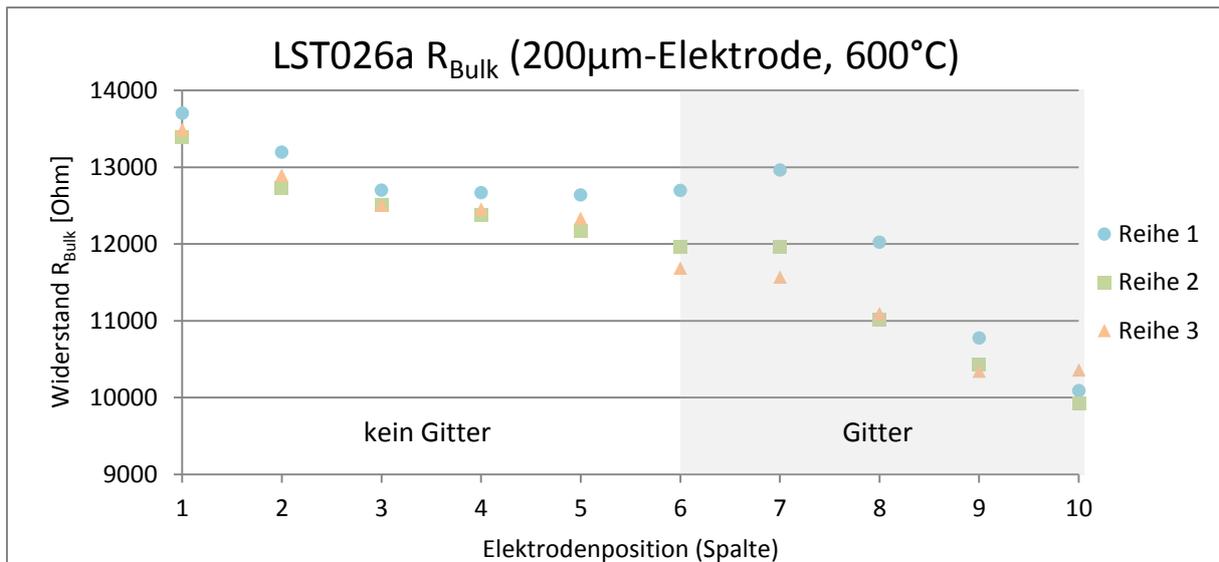


Abbildung 63 Abhängigkeit des Achsenabschnitts ( $R_{\text{YSZ}}$ ) von der Position (Probe LST026a), Messungen in feuchtem  $\text{H}_2$  nach Vorkonditionierung in trockenem  $\text{H}_2$

Beide Proben weisen eine deutliche Abhängigkeit des Hauptwiderstandes vom Ort auf. Dabei nehmen die Werte zur Probenmitte hin zu. Die Elektroden am Rand der Probe weisen die geringsten Widerstände auf und sind daher bei zukünftigen Messungen von besonderem Interesse.

Die Frage ob zwischen den Elektroden mit Gitter und ohne Gitter ein Unterschied besteht, kann nicht genau beantwortet werden. Während bei der einen Probe keine erkennbare Abweichung festgestellt werden kann, ist bei der Anderen eine Differenz um fast eine Größenordnung erkennbar.

Die Ursache der Ortsabhängigkeit konnte nicht eindeutig geklärt werden, es können jedoch folgende Faktoren beteiligt sein:

- Während der Probenherstellung kann es sowohl bei der PLD als auch beim Ionenstrahlätzen zu einem radialen Gradienten auf der Probe kommen. Bei beiden Verfahren weitet sich der erzeugte Teilchenstrahl zur Probe hin auf und führt zu einer abnehmenden Intensität vom Strahl-Zentrum nach außen. Speziell während des Ätz-Vorgangs kann dieser Effekt beobachtet werden, indem man das unter der LST-Schicht befindliche, im Ionenstrahl rosa leuchtende YSZ zuerst nur in einem Punkt sieht, der sich allmählich nach allen Seiten hin ausbreitet.
- Eine weitere Erklärung könnte eine Stöchiometrievariation durch Schwankungen des Teilchenstrahls während des PLD-Beschichtungsvorganges sein. Da das Material einen sehr leichten Sr-Überschuss aufweist, könnte hier bereits eine leichte Abweichung in der Materialzusammensetzung große Auswirkungen auf das Verhalten der Probe haben.
- Ein Temperaturgradient während der Messvorgangs kann als Hauptursache für die Variation entlang der Probe ausgeschlossen werden, jedoch kann dieser für zusätzliche Schwankungen in Betracht gezogen werden. Weiter kann es bei einer nicht plan aufliegenden Probe durch kleine Unebenheiten der Probe oder des Ofens zu Temperaturschwankungen an verschiedenen Positionen der Probe kommen, die einen Beitrag leisten können.

#### 4.4.8 Typisches Spektrum und mögliches Ersatzschaltbild

Zur Auswertung der Impedanzmessungen wurde ein Ersatzschaltbild in Form eines Widerstandes mit nachfolgendem RQ-Glied verwendet (siehe Abbildung 43). Dieses fittet die Spektren allerdings ungenau, findet aber für eine einfache Auswertung der Widerstände seine Berechtigung, da hierfür lediglich die Werte der Real-Achse von Interesse sind. Aussagen über die grundlegend ablaufenden Reaktionsprozesse sind daraus hingegen nicht ableitbar.

Ein ebenfalls verwendetes Ersatzschaltbild, welches die Spektren besser fittet ist in Abbildung 64 abgebildet:

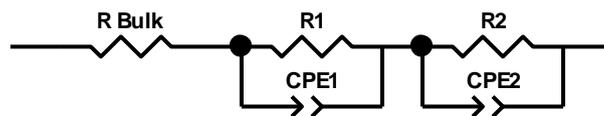


Abbildung 64 R-(RQ)-(RQ) Ersatzschaltbild zum genaueren Fitten der Spektren

Dadurch lässt sich der Widerstand als Summe der beiden Ersatzschaltbild-Widerstände R1 und R2 wesentlich genauer fitten. Auch dieses Modell wurde lediglich dazu verwendet um die Widerstände der ablaufenden Reaktion zu bestimmen, liefert aber aufgrund der größeren Anzahl an Elementen bereits eine gute Übereinstimmung mit den Messkurven. Hier zeigt sich schon die Schwierigkeit ein geeignetes Ersatzschaltbild zu finden: Durch eine beliebige Anordnung einer größeren Anzahl an Elementen ist bereits ein guter Fit möglich, der möglicherweise nicht den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht.

Aufgrund des anfänglichen linearen 45°-Verlaufs des Spektrums wurde ein weiteres Ersatzschaltbild getestet (siehe Abbildung 65) welches einer modifizierten Version von jenem aus [30] entspricht.

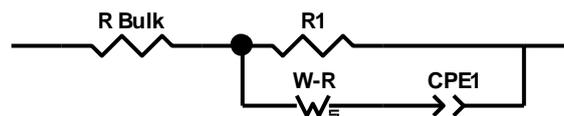


Abbildung 65 Ersatzschaltbild mit Warburg-Element

Dieses liefert eine noch genauere Übereinstimmung der Messwerte mit der Fit-Kurve (siehe Abbildung 66), kann aber aufgrund der doch sehr unterschiedlichen Gegebenheiten keine Aussage über die physikalischen Prozesse machen.

Da es in dieser Arbeit vor allem um das grundlegende Verhalten der LST-Elektroden ging, ist eine exakte Beschreibung der Prozesse aber auch nicht zwingend notwendig. So kann etwa die Geometrieabhängigkeit des Hauptwiderstands bestimmt werden, ohne dabei den zugrundeliegenden physikalischen Prozess genau identifiziert zu haben.

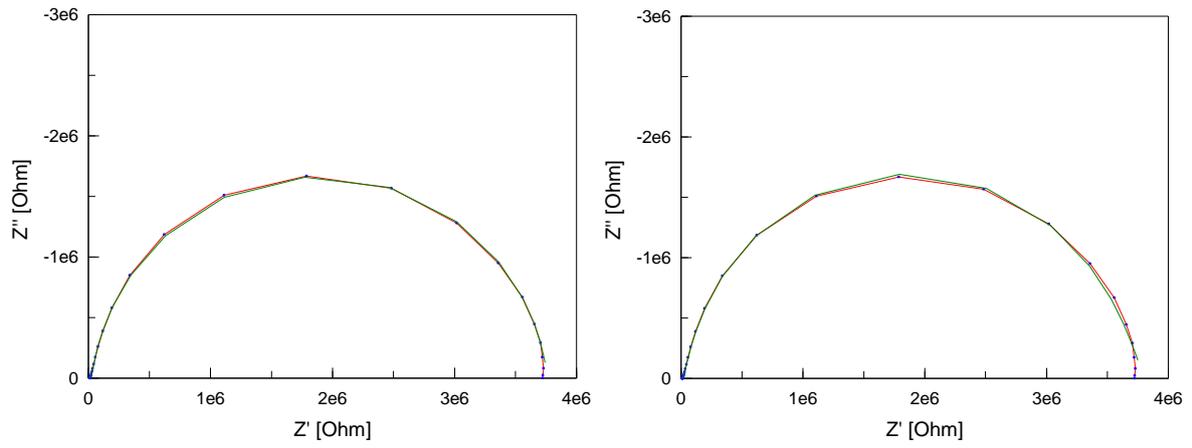


Abbildung 66 Typisches Spektrum einer 200  $\mu\text{m}$  Elektrode ohne Gitter nach Vorkonditionierung in trockenem  $\text{H}_2$  bei 650°C. Links: Sehr genauer Fit mit Warburg-ESB (siehe Abbildung 65). Rechts: Bereits sehr guter Fit mit R-(RQ)-(RQ)-ESB (siehe Abbildung 64)

#### 4.4.9 REM-Analyse der Ortsabhängigkeit

Um auf eine mögliche Ursache des in Abbildung 58 ersichtlichen Gradienten schließen zu können, sollte die Schichtdicke der einzelnen Elektroden durch eine REM-Untersuchung genauer analysiert werden. Dazu wurde die Probe diagonal gebrochen um möglichst viele Elektroden erfassen zu können (siehe Abbildung 67).

Während der Messung erwies es sich jedoch als äußerst schwierig, Mikroelektroden zu finden bzw. ihnen plausible Schichtdicken zuzuschreiben, sodass keine Aussage zum Gradienten gemacht werden kann.

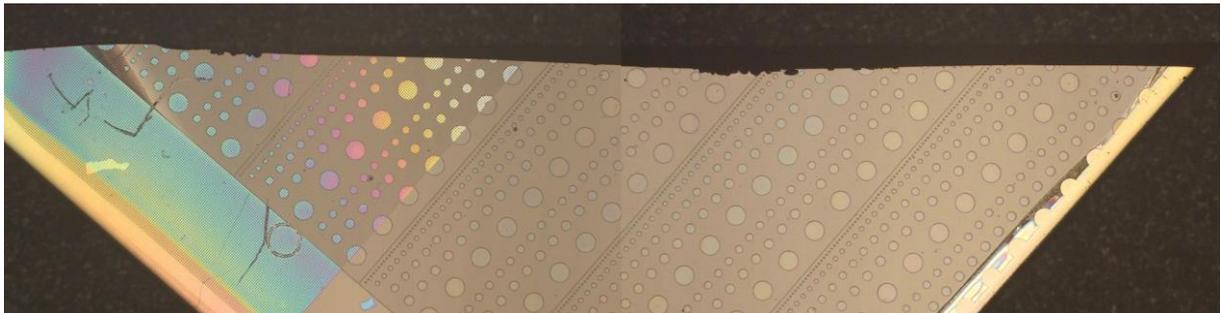


Abbildung 67 Bruchstück zur Bestimmung der Schichtdicken

Hingegen ist es um einiges einfacher an den zwei Probenrändern die Schichtdicken mit und ohne Gitter festzustellen, siehe Abbildung 68. Die mit den PLD-Parametern zu erwartende LST-Schichtdicke von 250nm stimmt dabei relativ gut mit dem Ergebnis von 268 nm überein.

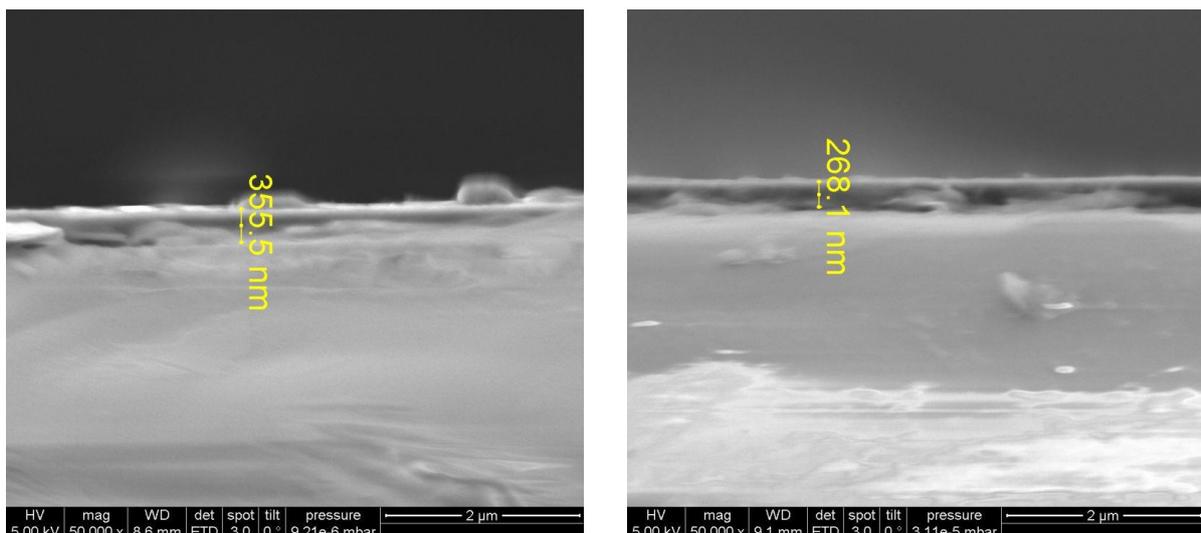


Abbildung 68 Schichtdicke an den Probenrändern. Links mit zusätzlichen Gittern, Rechts ohne Gitter

## 4.5 <sup>18</sup>O-Tracer Versuch

Das <sup>18</sup>O-Konzentrationsprofil nach einem Tracerdiffusionsexperiment bei 500°C (20 min) ist in Abbildung 69 dargestellt. Darin nimmt die Konzentration bereits über die ersten Nanometer schnell ab. Weiter ist der Randkonzentrationswert (ca. 7%) weit unter dem Maximalwert des verwendeten Tracergases (97%). Dies deutet auf eine langsame Sauerstoffeinbaureaktion und gleichzeitig eine schlechte (Sauerstoff-)Ionenleitfähigkeit hin. Dieses Ergebnis präferiert also eine 3PB-Abhängigkeit der Reaktion aufgrund eines sehr langsamen Bulkpfades.

Eine Abschätzung des Tracer-Diffusionskoeffizienten D und Oberflächenaustauschkoeffizienten k kann durch Fitten des <sup>18</sup>O-Konzentrationsprofils mit der Lösung der Diffusionsgleichung für den semi-infiniten Fall [32] gemacht werden:

$$c = \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right)\right) - e^{\left(\frac{k \cdot x}{D} + \frac{k^2 \cdot t}{D}\right)} \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} + k \cdot \sqrt{\frac{t}{D}}\right)\right) \quad \text{Formel 45}$$

Diffusionskoeffizienten	
D	$4,89 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 / \text{s}$
k	$1,61 \cdot 10^{-11} \text{ cm} / \text{s}$
Diffusionszeit t	1200 s

Tabelle 9 Berechnete Koeffizienten aus dem <sup>18</sup>O-Konzentrationsprofil

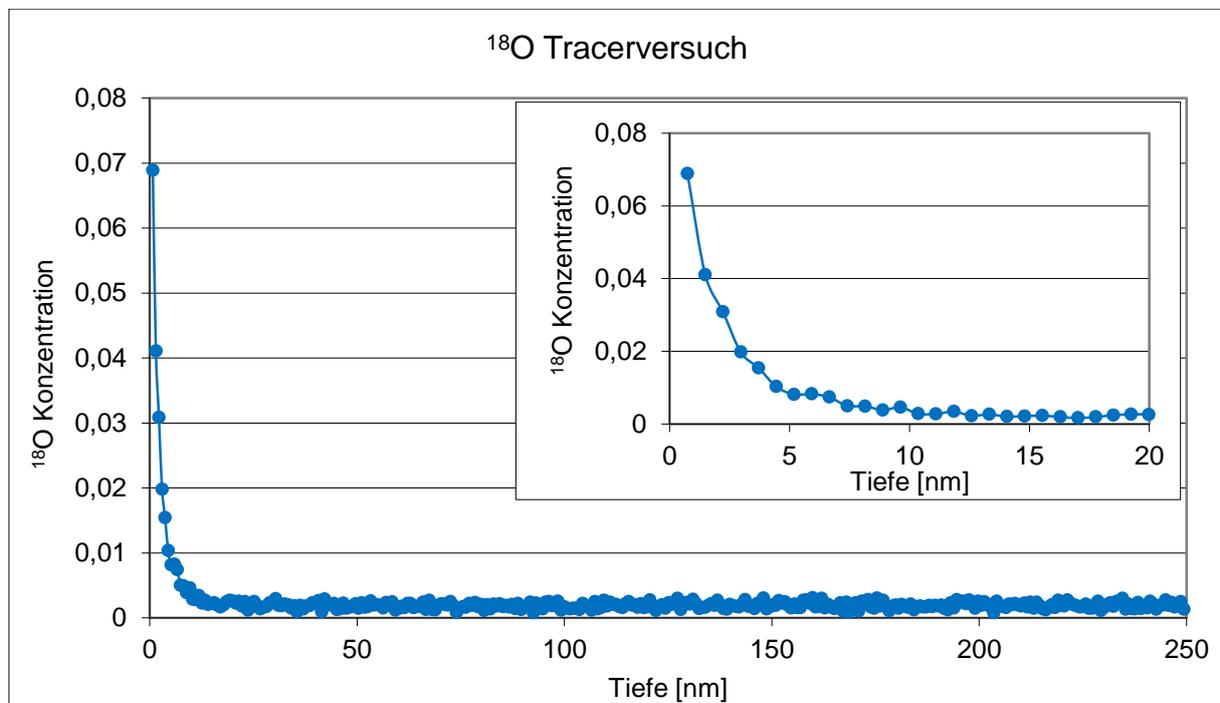


Abbildung 69 <sup>18</sup>O-Konzentrationsprofil einer LST-Schicht von 260 nm Dicke, Diffusion bei 500°C / 20 min

Die aus diesem Versuch erhaltene Information ist zwar sehr interessant, liefert aber aufgrund der einmaligen Durchführung nur einen kleinen Einblick in das Sauerstofftransportverhalten der LST-Schicht. Um genauere Aussagen zu machen, ist eine wiederholte Versuchsdurchführung mit geeigneter Parameterwahl unumgänglich.

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.706}\text{TiO}_{3+\delta}$  (LST27) zur möglichen Anwendung als Anodenmaterial untersucht. Dabei erfolgte die Charakterisierung des Materials an Dünnschichten und daraus erstellten Mikroelektroden. Neben der Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften mittels Impedanzspektroskopie war es Teil dieser Arbeit, eine van-der-Pauw-Messapparatur zu entwerfen, aufzubauen und die Funktionsfähigkeit dieser an LST zu demonstrieren. Durch ständige Verbesserungen und Anpassungen des Messstandes konnte das Hantieren an der van-der-Pauw Messapparatur stetig erleichtert und eine höhere Zuverlässigkeit beim Messvorgang erreicht werden. Die damit schließlich gemessenen Werte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von LST-Schichten wiesen eine hervorragende Reproduzierbarkeit auf und waren gut mit Literaturwerten von Bulkproben vereinbar. Dabei wurden zum Beispiel Werte von 80 S/cm bei 500°C und 55 S/cm bei 750°C bestimmt. Eine Abhängigkeit dieser Werte von der Vorkonditionierung bei 1000°C in feuchtem oder trockenem Wasserstoff konnte nachgewiesen werden. Durch Änderung der Messatmosphäre konnte auch bei 750°C eine langsame Änderung dieser Leitfähigkeit beobachtet werden, wobei vermutlich zwei Zeitkonstanten im Spiel sind. Zumindest eine Zeitkonstante wird eventuell durch Kationendiffusion hervorgerufen.

Die zur Bestimmung der Geometrieabhängigkeit der Elektrodenreaktion durchgeführten Impedanzmessungen führten noch zu keinem eindeutigen Ergebnis, da die dafür notwendige Reproduzierbarkeit durch zahlreiche weitere Phänomene beeinträchtigt wurde. In den darauffolgenden grundlegenden Untersuchungen wurden diese zusätzlichen Effekte weiter untersucht. Durch Langzeitmessungen konnte das Verhalten der LST-Mikroelektroden als anfängliche Verkleinerung und darauffolgendem Einsetzen von Degradation mit einhergehender Vergrößerung des Polarisationswiderstandes beobachtet werden. Dabei konnte ein Messfenster mit geringer Änderung der Messwerte gefunden werden. Die Messungen ergaben ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Elektrodenwiderstände von der Proben-Vorgeschichte. So zeigte sich zum Beispiel durch einen Temperaturdurchlauf, dass durch zeitweises Betreiben bei höherer Temperatur eine drastische Erniedrigung des Polarisationswiderstandes bei geringer Temperatur möglich ist. Durch Messung einer Vielzahl von Mikroelektroden konnte eine Ortsabhängigkeit erfasst werden, welche möglicherweise auf den Herstellungsprozess zurückzuführen ist und zum Teil elektrochemisch sehr aktive Mikroelektroden ergab.

Zum weiteren Informationsgewinn wurde ein  $^{18}\text{O}$ -Tracer Experiment durchgeführt, welches auf eine schlechte Sauerstoffionenleitfähigkeit und demzufolge einen Oberflächenpfad der Reaktion an der LST-Elektrode hindeutet.



## Danksagungen

Zum Schluss möchte ich noch die Gelegenheit nutzen und mich bedanken, bei allen die mich während dieser Arbeit aber auch das gesamte Studium über hinweg unterstützt haben:

Zuallererst möchte ich mich bei Jürgen Fleig für die Möglichkeit dieser Arbeit bedanken und dafür dass er sich immer Zeit genommen hat, neue Ergebnisse mit mir zu diskutieren und bei deren Interpretation zu helfen. Auch dafür, dass er in mir schon während seiner Vorlesungen – die zu den besten meines gesamten Studiums zählten – das Interesse für Festoxidbrennstoffzellen geweckt hat.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Dr. Andre Heel und Kollegen von der EMPA und ZHAW für die Zurverfügungstellung der LST-Targets bedanken.

**Ein ganz besonderer Dank geht an die beste Betreuerin der Welt: SANDRA! Jetzt hast du es doch noch auf das Titelblatt geschafft. Ich behalte die Formatierung trotzdem bei, um deine Sonderstellung auch hier nochmal deutlich erkennbar zu machen ;-)** Ich möchte dir danken, dass du mich von Anfang an mit viel Engagement und Spaß in die Theorie und ins Labor eingeführt hast. Dass ich bei jedem noch so kleinen Problem, sei es bei Messungen, Aufbauten, Interpretationen oder Theorie immer zu dir kommen konnte und du dir auch immer eine Menge Zeit genommen hast, obwohl du ohnehin allerhand um die Ohren hattest. Außerdem möchte ich mich bei dir bedanken, dass du mir den Laboralltag mit den oft langwierigen Messungen und Frustrationen durch unterhaltsame Gespräche und lustige Geschichten aufgelockert hast. In diesem Sinne noch einmal ein herzliches Dankeschön!

Besonders möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe für die tolle Arbeitsatmosphäre bedanken. Es ist super, dass man bei Problemen aller Art, jeden x-beliebig vorbeikommenden Kollegen fragen kann und dieser sich auch wirklich Zeit nimmt, zu helfen. Also nochmals vielen Dank an die gesamte Truppe: Alex, Edvinas, Tobi, Steffi, Geri, Tschisi, Kathi, Slouki, Andi, Gregor, Bernhard, Plüsch, Peter, Kurt, Michi sowie Udo, Kurt, Daniela und Joanna. Ein spezieller Dank geht noch an Alex, der sich jederzeit meinen Fragen stellte und mir bei allen möglichen Problemen mit Rat und Tat zur Seite stand und auch bei Tobi möchte ich mich hier nochmal für sein Knowhow bei der Planung und beim Aufbau des van-der-Pauw-Messtandes bedanken.

Weiter möchte ich mich bei meinen Zimmerkollegen bedanken, die mein anfangs leeres Büro langsam besiedelten und mir das Büroleben verschönerten. Vielen Dank an: Kurt, Eva, Bernhard, Hamed, Michi und Monica. Außerdem möchte ich mich noch speziell bei Hamed für den wertvollen kulturellen Input bedanken.

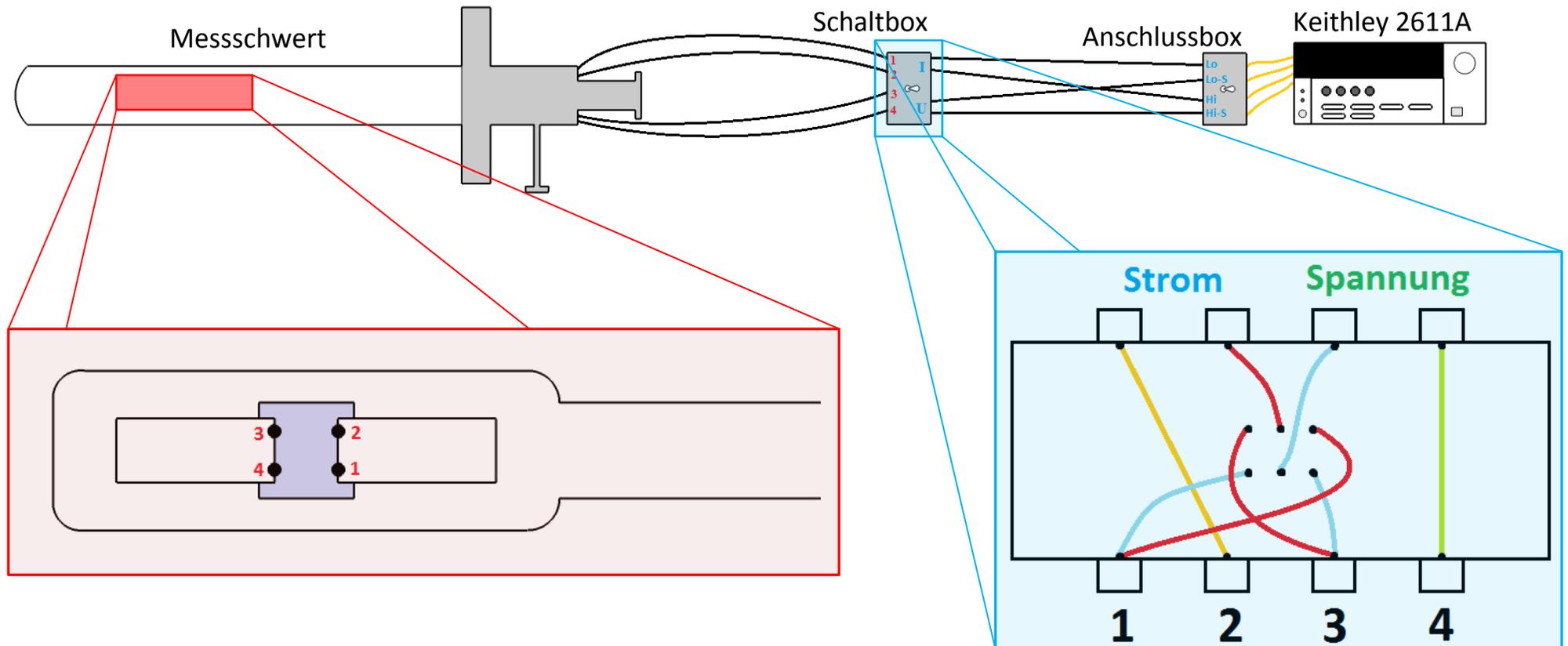
Auch möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei meiner ehemaligen Lerngruppe und jetzigen Freunden Lui, Konsti, Sefan, Matt, Roman, Matthias bedanken, ohne die ich mein Studium nicht oder nur mit erheblich größeren Mehraufwand geschafft hätte. Durch die endlosen Diskussionen über physikalische Sachverhalte aber auch andere beliebige Themen ist mir vieles klar geworden oder sie haben zumindest jede Menge Spaß gemacht.

Außerdem möchte ich mich bei meinen zwei Schwestern und insbesondere bei meinen Eltern bedanken, dass sie mich mein ganzes Leben und speziell während des Studiums unterstützt und mir jegliche Entscheidungsfreiheit gelassen haben, wodurch ich schließlich in der Physik gelandet bin.

Nadine! Nicht dass du denkst, ich hätte dich vergessen! Ich danke dir, dass du immer für mich da bist und mir jeden neuen Tag verschönerst. Ich liebe Dich!

## Anhang

### A.1 van-der-Pauw-Verkabelung



## A.2 van-der-Pauw-Gebrauchsanleitung

- Probenstück platzieren und mit den 4 Nadeln kontaktieren
- Glasrohr vorsichtig darüber schieben und festschrauben (aufpassen, dass Kontakte nicht verloren gehen)
- Gewünschte Gasatmosphäre einstellen, Messschwert in den Ofen fahren und auf gewünschte Temperatur aufheizen
- 2611A auf **4W-Betrieb** (CONFIG → MEAS → V-MEAS → SENSE MODE → 4-WIRE) und **High-C-Modus** (CONFIG → SRC → HIGH-C-MODE → ENABLE) einstellen, kontrollieren ob Kippschalter der Anschlussbox auf 4W-4W
- JavaLab-DC starten: Galvanostat: Strom vernünftig wählen: nicht zu groß um nicht in den nichtlinearen Bereich zu kommen und nicht zu klein um Umgebungseinflüsse zu reduzieren (Rauschen)  
Bsp. für LST Strom im Bereich von 10µA

Um Offset zu eliminieren Strom mit Software umpolen: Start Current: 10µA, Stop Current: -10µA, 2 points und Mittelwert der Messungen berechnen

Mit Schaltbox zwischen 1234 und 2341 umschalten um den anderen Widerstand für die Berechnung zu erhalten: (d...Schichtdicke, f...Korrekturfaktor)

Spezifischer Widerstand:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln(2)} \cdot \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} \cdot f$$

mit

$$f \approx 1 - \left( \frac{R_{12,34} - R_{23,41}}{R_{12,34} + R_{23,41}} \right)^2 \cdot \frac{\ln 2}{2} - \left( \frac{R_{12,34} - R_{23,41}}{R_{12,34} + R_{23,41}} \right)^4 \cdot \left( \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right)$$



## Literaturverzeichnis

- [1] „BP Statistical Review of World Energy,“ BP p.l.c., London, UK, 2013.
- [2] „The Outlook for Energy: A view to 2040,“ Exxon Mobil, Irving, Texas, USA, 2013.
- [3] „International Energy Outlook 2013,“ U.S. Energy Information Administration, Washington, USA, 2013.
- [4] W. Gawlik, Energieübertragung und Kraftwerke, Kap. 7, Wien, WS 2012.
- [5] J. Maier, Physical Chemistry of Ionic Materials, Stuttgart, Germany: John Wiley & Sons, 2004, p. 483.
- [6] „www.hydrogenandfuelcells.energy.gov,“ U.S. Department of Energy, Feb 2011. [Online]. Available:  
[http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/fc\\_comparison\\_chart.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/fc_comparison_chart.pdf).  
[Zugriff am 3 Sept 2013].
- [7] S. Geitmann, Wasserstoff & Brennstoffzellen, Berlin: Hydrogen Verlag, 2002.
- [8] J. W. Fergus, „Oxide anode materials for solid oxide fuel cells,“ *Solid State Ionics* 177, pp. 1529-1541, 2006.
- [9] O. A. Marina, N. L. Clanfield und J. W. Stevenson, „Thermal, electrical and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate,“ *Solid State Ionics* 149, pp. 21-28, 2002.
- [10] T. Kolodiaznyy und A. Petric, „The Application of Sr-deficient n-type SrTiO<sub>3</sub> for SOFC Anodes,“ *Journal of Electroceramics* 15, pp. 5-11, 2005.
- [11] D. Burnat, A. Heel, L. Holzer und D. Kata, „Synthesis and performance of A-site deficient lanthanum-doped strontium titanate by nanoparticle based spray pyrolysis,“ *Journal of Power Sources*, pp. 26-36, 2012.
- [12] L. Holzer, B. Iwanschitz und T. Hocker, „Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres,“ *Journal of Power Sources*, pp. 1279-1294, 2011.
- [13] B. Iwanschitz, J. Sfeir und A. Mai, „Degradation of SOFC Anodes upon Redox Cycling: A Comparison Between Ni/YSZ and Ni/CGO,“ *Journal of the Electrochemical Society*, pp. B269-B278, 2010.
- [14] R. Tilley, Defects in Solids, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- [15] L. J. Gauckler, Funktionskeramik, Zürich: ETH Zürich, Professur für nichtmetallische Werkstoffe, 2001.

- [16] „www.iam.kit.edu,“ Karlsruher Institut für Technologie, [Online]. Available: <http://www.iam.kit.edu/wpt/184.php>. [Zugriff am 04 Sept. 2013].
- [17] S. Hui und J. Petric, „Electrical Properties of Yttrium-Doped Strontium Titanate under Reducing Conditions,“ *Journal of the Electrochemical Society* 149, pp. J1-J10, 2002.
- [18] P. Slater, D. P. Fagg und J. Irvine, „Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode material for solid oxide fuel cells,“ *Journal of Materials Chemistry* 7 (12), pp. 2495-2498, 1997.
- [19] R. Moos, T. Bischoff, W. Menesklou und K. H. Härdtl, „Solubility of lanthanum in strontium titanate in oxygen rich atmospheres,“ *Journal of Materials Science* 32, pp. 4247-4252, 1997.
- [20] J. Fleig, F. Baumann, V. Brichzin, H.-R. Kim und J. Jamnik, „Thin Film Microelectrodes in SOFC Electrode Research,“ *Fuel Cells* 06, pp. 284-292, 2006.
- [21] M. E. Orazem und B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Pennington, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- [22] J. Fleig, „The grain boundary impedance of random microstructures: numerical simulations and implications for the analysis of experimental data,“ *Solid State Ionics* 150 (1-2), pp. 181-193, 2002.
- [23] J. MacDonald und E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment and Applications*, Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [24] L. J. van der Pauw, „A method of measuring specific resistivity and hall effects of discs or arbitrary shape,“ *Philips Research Reports* 13, pp. 1-9, 1958.
- [25] L. J. van der Pauw, „A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape,“ *Philips Technical Review* 20, pp. 220-224, 1958/59.
- [26] „www.wikipedia.org,“ [Online]. Available: <http://de.wikipedia.org/wiki/Van-der-Pauw-Messmethode>. [Zugriff am 14 10 2013].
- [27] D. W. Koon, „Effect of contact size and placement, and of resistive inhomogenities on van der Pauw measurements,“ *Review of Scientific Instruments* 60, pp. 271-274, 1989.
- [28] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, 1989.
- [29] T. Huber, *Diplomarbeit*, Wien, 2010.
- [30] A. Opitz und J. Fleig, „Investigation of O<sub>2</sub> reduction on Pt/YSZ by means of thin film microelectrodes: The geometry dependence of the electrode impedance,“ *Solid State Ionics* 181, pp. 684-693, 2010.

- [31] D. Burnat, A. Heel und L. Holzer, „On the chemical interaction of nanoscale lanthanum doped strontium titanates with common scandium and yttrium stabilized electrolyte materials,“ *International Journal of Hydrogen Energy* 37, pp. 18326-18341, 2012.
- [32] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford: Oxford University Press, 1975.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Energieumwandlung über Carnot-Prozess (oberer Pfad) und mittels BSZ (unterer Pfad)	2
Abbildung 2 Vergleich der Wirkungsgrade von BSZ und Carnot-Prozess [7]	3
Abbildung 3 Prinzip der Sauerstoffionenleitung, Links: Sprung eines Sauerstoffions auf die benachbarte Leerstelle, Rechts: Der Sprung des Sauerstoffions (violett) kann analog als Sprung einer Sauerstoffleerstelle in umgekehrter Richtung betrachtet werden (grün)	6
Abbildung 4 Perowskit-Struktur, A-Platz (rot), B-Plätze (blau), O-Plätze (gelb) [16]	7
Abbildung 5 Prinzip einer Festoxidbrennstoffzelle	9
Abbildung 6 Mögliche Reaktionspfade: a) Oberflächenpfad über 3PB, b) Volumenpfad	10
Abbildung 7 Impedanzspektrum eines RC-Glieds	12
Abbildung 8 Links: Impedanzverlauf eines Ws-Elements mit $R=1000 \Omega$ , $\tau=0.1 \text{ s}$ , $n=0.5$ ; Rechts: RC-Übertragungskette	13
Abbildung 9 Beispiele für Mikroelektroden: Kreise mit verschiedenen Durchmessern	14
Abbildung 10 Herleitung des van-der-Pauw – Theorems: Probe der Dicke $d$ und mit spezifischem Widerstand $\rho$	15
Abbildung 11 Messung der zwei unterschiedlichen Widerstände nach zyklischer Vertauschung der Kontakte.	16
Abbildung 12 Korrekturfaktor für die allgemeine van-der-Pauw-Gleichung [26]	17
Abbildung 13 Anschauliche Darstellung der Aktivierungsenergie	20
Abbildung 14 Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie	21
Abbildung 15 PLD-Verfahren	22
Abbildung 16 Prinzip der Fotolithographie	23
Abbildung 17 Prinzip des Ionenstrahlälzens	24
Abbildung 18 Lift-Off-Verfahren.	25
Abbildung 19 Aufbau des van-der-Pauw Messschwertes	30
Abbildung 20 Probenkontaktierung mittels zweier 3-Punkt-Kontaktspitzenräger um Kontakt zu gewährleisten	31
Abbildung 21 Links: Schaltbox von oben. Rechts: Innere Verkabelung	31
Abbildung 22 Van-der-Pauw Messapparatur	32
Abbildung 23 Detailansicht der Probenkontaktierung	32
Abbildung 24 Kompletter Messaufbau des van-der-Pauw-Messstandes	33
Abbildung 25 Mikromessstand I-Pott mit Messgeräten [29]	34
Abbildung 26 Ofen mit Messnadeln im Vakuumrezipienten [29]	34
Abbildung 27 Kontaktieren der Elektroden	35
Abbildung 28 REM-Probenhalter: Links zur Untersuchung der Oberfläche, Rechts zur Bruchkantenanalyse	37
Abbildung 29 Links: LST-Schicht unmittelbar nach der Herstellung. Rechts: LST-Schicht nach dem Vorkonditionieren in reduzierender Atmosphäre	38
Abbildung 30 REM-Aufnahme einer Proben-Bruchkante	39
Abbildung 31 REM-Aufnahme einer Probenoberfläche. a) Übergang von Gitter (unten) zu kein Gitter (oben) b) Oberflächenstruktur einer Mikroelektrode vor der Beanspruchung durch die Impedanzspektroskopie	39
Abbildung 32 Erste Beschichtung zum Ableiten geeigneter PLD-Parameter	40
Abbildung 33 EDX-Analyse zur Bestimmung der einzelnen Elemente	40

Abbildung 34 Abweichung vom linearen Verhalten bei zu großen Strömen	42
Abbildung 35 Berechneter Widerstand bei variierender Stromstärke. Die beiden Kurven entsprechen den eigentlich gleichen Widerständen $R_{12,34}$ und $R_{34,12}$	43
Abbildung 36 Spezifische Leitfähigkeit verschiedener Proben aufgetragen über die Temperatur. Dabei wurden alle Proben unter der gleichen trockenen $H_2$ -Atmosphäre vorkonditioniert und unter feuchter $H_2$ -Atmosphäre gemessen	45
Abbildung 37 Spezifische Leitfähigkeit abhängig von der Vorkonditionierung, jeweils gemessen in feuchter $H_2$ -Atmosphäre, direkt nach Erreichen der Messtemperatur und einer zweiten Messung (3,5 h bzw. 3 h später)	47
Abbildung 38 Änderung der spezifischen Leitfähigkeit abhängig von der Messatmosphäre und der Zeit, in trockener $H_2$ -Atmosphäre vorkonditioniert und in feuchter $H_2$ -Atmosphäre aufgeheizt	48
Abbildung 39 Langzeitmessung eines Atmosphärenwechsel-Zyklus, zeitliche Fortsetzung der Messung in Abbildung 38	49
Abbildung 40 Stark variierende Achsenabschnitte von 200 $\mu m$ LST-Elektroden (ohne Vorkonditionierung) bei $T_{Set}=600^\circ C$ in feuchtem $H_2$	50
Abbildung 41 Relativ hohe Impedanzwerte von 200 $\mu m$ LST-Elektroden (ohne Vorkonditionierung) bei $T_{Set}=600^\circ C$ in feuchtem $H_2$	50
Abbildung 42 Darstellung des Sheet-Resistance und Metallgitter als Gegenmaßname	51
Abbildung 43 Einfaches ESB zur Bestimmung der Widerstände	51
Abbildung 44 Sehr ähnliche Achsenabschnitte von 200 $\mu m$ LST-Elektroden (ohne Vorkonditionierung) mit zusätzlichen Metallgitter bei $T_{Set}=600^\circ C$ in feuchtem $H_2$	52
Abbildung 45 Arrhenius-Plots des auf den Durchmesser normierten $R_{Bulk}$ für LST-Elektroden (ohne Vorkonditionierung) mit zusätzlichen Metallgitter bei $T_{Set}=600^\circ C$ in feuchtem $H_2$	52
Abbildung 46 Arrhenius-Plot des auf die Fläche normierten Widerstand $R_1$ , Probe wie Abbildung 45	53
Abbildung 47 Arrhenius-Plot des auf die Dreiphasenlänge normierten Widerstand $R_1$ , Probe wie Abbildung 45	53
Abbildung 48 Größenordnungsvergleich für Impedanzspektren von 200 $\mu m$ -Proben bei $T_{Set}=600^\circ C$ in feuchtem $H_2$ mit Gitter (schwarz, rot) und ohne Gitter aber mit Vorkonditionierung welche in trockenem $H_2$ stattfand (blau, grün)	54
Abbildung 49 Impedanzspektren einer Langzeitmessung bei $T_{Set}=650^\circ C$ in feuchtem $H_2$ an einer 200 $\mu m$ Elektrode ohne Gitter nach Vorkonditionierung in trockenem $H_2$ über eine Messdauer von 64 h	55
Abbildung 50 Langzeitverhalten des $R_1$ einer 200 $\mu m$ -Elektrode bei $T_{Set}=650^\circ C$ (siehe Abbildung 49)	56
Abbildung 51 Detailausschnitt von Abbildung 50 mit Verbesserung des Elektrodenwiderstandes während der ersten 3,5 h	56
Abbildung 52 Detailausschnitt von Abbildung 50 mit Verschlechterung des Elektrodenwiderstandes nach 3,5 h Messdauer	57
Abbildung 53 Auswirkung wiederholter Sintervorgänge (4 h, $1200^\circ C$ bzw. $1400^\circ C$ , 2,5% $H_2$ / 97,5% Ar trocken) auf den gemessenen Widerstand, gemessen in feuchtem $H_2$	58
Abbildung 54 Elektrode nach Sintern bei $1400^\circ C$	58

Abbildung 55 Impedanzspektren für periodischen Temperaturwechsel einer 200 $\mu\text{m}$ Elektrode in feuchtem $\text{H}_2$ nach Vorkonditionierung in trockenem $\text{H}_2$ für 6 h bei 1000°C. Der strichlierte Pfeil entspricht einer Änderung der Impedanz bei gleicher Temperatur, die durchgehenden Pfeile beschreiben Temperatursprünge	59
Abbildung 56 Durch Fitten der in Abbildung 55 gezeigten Spektren erhaltene Widerstände $R_1$ aufgetragen über die Temperatur	60
Abbildung 57 Durch Fitten der in Abbildung 55 gezeigten Spektren erhaltene Kapazitäten $C_a$ aufgetragen über Temperatur	60
Abbildung 58 Probe LST025, bei der die Hälfte der Mikroelektroden ein Gitter darunter aufweist	61
Abbildung 59 Abhängigkeit des ratenbestimmenden Widerstandes von der Position (Probe LST025), Messungen in feuchtem $\text{H}_2$ nach Vorkonditionierung in trockenem $\text{H}_2$	62
Abbildung 60 Abhängigkeit des Achsenabschnitts ( $R_{\text{Bulk}}$ ) von der Position (Probe LST025), Messungen in feuchtem $\text{H}_2$ nach Vorkonditionierung in trockenem $\text{H}_2$	62
Abbildung 61 Abhängigkeit der Kapazität ( $C$ ) von der Position (Probe LST025), Messungen in feuchtem $\text{H}_2$ nach Vorkonditionierung in trockenem $\text{H}_2$	63
Abbildung 62 Abhängigkeit des ratenbestimmenden Widerstandes von der Position (Probe LST026a), Messungen in feuchtem $\text{H}_2$ nach Vorkonditionierung in trockenem $\text{H}_2$	63
Abbildung 63 Abhängigkeit des Achsenabschnitts ( $R_{\text{vsz}}$ ) von der Position (Probe LST026a), Messungen in feuchtem $\text{H}_2$ nach Vorkonditionierung in trockenem $\text{H}_2$	64
Abbildung 64 R-(RQ)-(RQ) Ersatzschaltbild zum genaueren Fitten der Spektren	65
Abbildung 65 Ersatzschaltbild mit Warburg-Element	65
Abbildung 66 Typisches Spektrum einer 200 $\mu\text{m}$ Elektrode ohne Gitter nach Vorkonditionierung in trockenem $\text{H}_2$ bei 650°C. Links: Sehr genauer Fit mit Warburg-ESB (siehe Abbildung 65). Rechts: Bereits sehr guter Fit mit R-(RQ)-(RQ)-ESB (siehe Abbildung 64)	66
Abbildung 67 Bruchstück zur Bestimmung der Schichtdicken	67
Abbildung 68 Schichtdicke an den Probenrändern. Links mit zusätzlichen Gittern, Rechts ohne Gitter	67
Abbildung 69 $^{18}\text{O}$ -Konzentrationsprofil einer LST-Schicht von 260 nm Dicke, Diffusion bei 500°C / 20 min	68

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Parameter für die Herstellung einer 250 nm LST-Schicht mittels PLD .....	26
Tabelle 2 Parameter für die Fotolithografie.....	27
Tabelle 3 Richtwerte für das Ionenstrahlätzen einer 250 nm LST-Schicht.....	27
Tabelle 4 Parameter für das Aufbringen eines Ti/Pt-Gitters.....	28
Tabelle 5 Parameter für die Vorkonditionierung .....	28
Tabelle 6 Parameter für den Tracer Austausch.....	29
Tabelle 7 Ergebnisse eines 8-R-Tests einer 250 nm dicken LST27-Schicht bei 500°C in feuchter H <sub>2</sub> - Atmosphäre .....	41
Tabelle 8 Einstellungen für Offset-Korrektur .....	44
Tabelle 9 Berechnete Koeffizienten aus dem <sup>18</sup> O-Konzentrationsprofil .....	68