



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Vienna University of Technology

# DIPLOMARBEIT

## Volloxidische Modellkompositanoden für Festoxidbrennstoffzellen auf Basis $\text{CeO}_2\text{:Gd}$ und $\text{ZnO:Al}$

Ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik, Fachbereich Elektrochemie

der Technischen Universität Wien

Unter der Anleitung von

Univ.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Jürgen Fleig und

Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Karl Opitz

durch

**Alexander Hutterer, BSc**

Rosagasse 21/24

1120 Wien

Wien, am 13. August 2015



# Kurzfassung

Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) gelten als effiziente und emissionsarme Energiewandler mit einem großen möglichen Anwendungsbereich. Die Anforderungen an die einsetzbaren Materialien sind jedoch sehr hoch und die Forschungsarbeit im Bereich der Materialforschung zur Verbesserung aktueller und Findung neuer Materialien sehr wichtig.

In dieser Arbeit wurde Aluminium dotiertes Zinkoxid (AZO) auf Eignung als elektronenleitender Stromsammler unter anodischen Bedingungen in einem Dünnschichtmikroelektrodenmodellsystem untersucht.

In einem ersten Schritt wurden dazu aus einem keramischen Target (2w%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 98w%  $\text{ZnO}$ ) mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) bei Raumtemperatur AZO-Dünnschichten auf YSZ-Einkristallen erzeugt, die bei strukturellen Untersuchungen eine c-Achsen Orientierung aufweisen. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Schichten wurde mit der van der Pauw-Methode bestimmt. Dabei konnte hohe elektrische Leitfähigkeit (um  $2500 \text{ Scm}^{-1}$ ) mit geringer Temperaturabhängigkeit zwischen Raumtemperatur und  $640^\circ\text{C}$  sowie starke, permanente Degradation bei Überschreiten dieser Temperatur festgestellt werden.

Im zweiten Teil wurden Dünnschichtmikroelektroden mit einer speziellen „Fingergeometrie“ des AZO-Stromsammlers mittels Pulsed Laser Deposition (PLD), Fotolithographie und Ionenstrahlätzen hergestellt. Als eigentliches Anodenmaterial kam der Mischleiter Gadolinium dotiertes Ceroxid (GDC) mit der Zusammensetzung  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9-\delta}$  zum Einsatz. Die Charakterisierung der Elektroden erfolgte mittels Impedanzspektroskopie, bei der Temperatur und Geometrie des Stromsammlers variiert wurden.

Aus den Impedanzdaten wurden anhand eines einfachen Ersatzschaltbildes die elektrischen Parameter chemische Kapazität, flächenbezogener Sauerstoffeinbauwiderstand und elektronische Leitfähigkeit des Mischleiters GDC berechnet. Durch einen Vergleich mit einem geometrisch gleichen Pt/GDC-Modellsystem konnten die erhaltenen Ergebnisse eingestuft werden. Dabei konnten deutliche Unterschiede festgestellt werden, die AZO eine eher schlechte Eignung als Stromsammler unter den gewählten Bedingungen bescheinigen.

# Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFC) are considered as efficient and low-emission energy converters with a large potential range of applications. However, the demands on the usable materials are very high and therefore studies in the field of materials research to improve current materials and to find new ones is very important.

In this work, aluminum-doped zinc oxide (AZO) was examined for suitability as electron-conducting current collector under anodic conditions in a thin film microelectrode model system.

The first part was the production of AZO thin films on YSZ single crystals by pulsed laser deposition (PLD) at room temperature from a ceramic target (2w% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 98w% ZnO). Structural studies show c-axis orientation of the thin film. The electrical conductivity of the films was determined by the van der Pauw-method. It showed high electrical conductivity (around 2500 Scm<sup>-1</sup>) with low temperature dependence between room temperature and 640°C. Exceeding this temperature leads to strong and permanent degradation.

In the second part thin film microelectrodes with a special "finger geometry" of the AZO current collector were prepared by PLD, photolithography and ion beam etching. The actual anode material was the mixed conductor gadolinium doped ceria (GDC) with the composition Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9-δ</sub>. Characterization of the electrodes was carried out by impedance spectroscopy with varying geometry of the current collector and temperature.

From the impedance data, the electrical parameters chemical capacitance, area specific oxygen incorporation resistance and electronic conductivity of the mixed conductor GDC were calculated using a simple equivalent circuit. By comparison with a geometrically equal Pt/GDC model system the obtained results could be classified. Significant differences were found showing that AZO has a rather poor suitability as a current collector under the chosen conditions.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	- 3 -
Abstract .....	- 4 -
1 Einleitung.....	- 8 -
1.1 Funktionsprinzip Festoxidbrennstoffzelle .....	- 8 -
1.2 Anforderungen an SOFC-Materialien .....	- 9 -
1.3 Probleme von SOFCs .....	- 10 -
1.4 Elektrische Arbeit und Überspannungen bei Brennstoffzellen .....	- 10 -
1.5 Ni/YSZ cermet – der Anodenstandard.....	- 12 -
1.6 Idee: Kompositanoden auf Basis CeO <sub>2</sub> :Gd und ZnO:Al.....	- 14 -
1.7 Modellsystem Mikroelektrode .....	- 15 -
1.8 Aufgabenstellungen .....	- 15 -
2 Theoretische Grundlagen .....	- 16 -
2.1 Elektrische Leitung in den eingesetzten Materialien .....	- 16 -
2.1.1 Allgemeines .....	- 16 -
2.1.2 Defektchemie .....	- 17 -
2.1.3 Bändermodell .....	- 21 -
2.2 Messmethoden.....	- 23 -
2.2.1 Van der Pauw Methode.....	- 23 -
2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	- 26 -
2.2.2.1 Allgemeines .....	- 26 -
2.2.2.2 RC-Glied .....	- 28 -
2.2.2.3 Konstant-Phasen-Element.....	- 30 -
2.2.2.4 Impedanzspektroskopie an Mikroelektroden .....	- 31 -
2.3 Spezielle Mikroelektrodengeometrie.....	- 31 -
2.3.1 Verwendetes Ersatzschaltbild .....	- 33 -
3 Experimentelle Durchführung .....	- 34 -
3.1 Herstellung von AZO-Dünnschichten .....	- 34 -
3.1.1 Pulsed Laser Deposition .....	- 34 -
3.1.2 AZO-Target für Pulsed Laser Deposition .....	- 35 -
3.1.3 GDC-Target für Pulsed Laser Deposition .....	- 37 -

3.1.4	Schichtdicken der PLD-Schichten .....	- 37 -
3.2	Charakterisierung der AZO-Dünnschicht.....	- 39 -
3.2.1	Strukturuntersuchung mittels XRD.....	- 39 -
3.2.2	Van der Pauw Methode.....	- 40 -
3.2.2.1	Messvorgang und Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit aus den vdP-Daten. -	43 -
3.2.2.2	Fehlerabschätzung.....	- 44 -
3.2.2.3	Gasatmosphäre .....	- 45 -
3.3	Herstellung von Modellmikroelektroden .....	- 46 -
3.3.1	Probenaufbau .....	- 46 -
3.3.2	Arbeitsschritte Probenherstellung .....	- 47 -
3.3.2.1	PLD.....	- 49 -
3.3.2.2	Fotolithografie .....	- 49 -
3.3.2.3	Ionenstrahlätzen.....	- 51 -
3.3.2.4	Lift-off Verfahren als Alternative zu Ionenstrahlätzen.....	- 51 -
3.4	Charakterisierung der Modellmikroelektroden .....	- 53 -
3.4.1	Impedanzspektroskopie .....	- 53 -
3.4.1.1	Aufbau der Vakuum-Mikrokontaktapparatur .....	- 53 -
3.4.1.2	Fitting der Impedanzspektren und Berechnung der elektrischen Größen.....	- 55 -
3.4.1.3	Bestimmung der tatsächlichen Elektrodentemperatur.....	- 57 -
3.4.2	Kompatibilitätsprüfungen .....	- 58 -
4	Ergebnisse und Diskussion .....	- 60 -
4.1	AZO Dünnschichten .....	- 60 -
4.1.1	Struktureller Aufbau .....	- 60 -
4.1.1.1	XRD Messungen.....	- 60 -
4.1.1.2	Scanning Electron Microscopy (SEM) .....	- 62 -
4.1.1.3	Lichtmikroskopische Betrachtung .....	- 62 -
4.1.2	Spezifische Leitfähigkeit - van der Pauw .....	- 63 -
4.1.2.1	Erhaltene Messergebnisse .....	- 63 -
4.1.2.2	Temperaturabhängigkeit.....	- 65 -
4.2	AZO im Modellsystem .....	- 68 -
4.2.1	Gemessene Impedanzspektren .....	- 68 -
4.2.1.1	Temperaturabhängigkeit.....	- 68 -
4.2.1.2	Geometrieabhängigkeit.....	- 75 -
4.3	Elektrische Kenngrößen des GDC.....	- 80 -

4.3.1	Chemische Kapazität ( $C_{\text{chem}}$ ) .....	- 80 -
4.3.2	Flächenbezogener Einbauwiderstand (ASR).....	- 82 -
4.3.3	Elektronische Leitfähigkeit ( $\sigma_{\text{eon}}$ ) .....	- 83 -
4.4	Degradation.....	- 85 -
5	Conclusio .....	- 89 -
	Nachwort.....	- 91 -
	Abbildungsverzeichnis.....	- 92 -
	Tabellenverzeichnis .....	- 95 -
	Literaturverzeichnis.....	- 96 -

# 1 Einleitung

Festoxidbrennstoffzellen, auch bekannt als SOFC(s) für den englischen Ausdruck Solid Oxide Fuel Cell(s), versprechen effiziente und emissionsarme Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Die möglichen Anwendungsgebiete von SOFCs umfassen stationäre, mobile und portable [1]–[3] Anwendungen. Hinzu kommt, dass eine ganze Reihe von Brennstoffen eingesetzt werden kann [4][5]. Diese Eigenschaften machen Festoxidbrennstoffzellen zu einer interessanten und dynamischen Technologie, die auch als Teil einer nachhaltigeren Energieversorgung gesehen wird.

## 1.1 Funktionsprinzip Festoxidbrennstoffzelle

Festoxidbrennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, die chemische Energie direkt und kontinuierlich in elektrische Energie (und Wärme) umwandeln können. Das zugrunde liegende Prinzip ist die Aufspaltung einer chemischen Redoxreaktion in zwei räumlich voneinander getrennte Halbreaktionen. Dazu sind vier elementare Bauteile notwendig: zwei Elektroden (Anode und Kathode), ein Elektrolyt, der zwischen den Elektroden liegt und ein äußerer Stromkreis, der über beide Elektroden mit der Zelle verbunden ist. Der Einsatz einer Oxidkeramik als Elektrolyt ist das namensgebende Hauptmerkmal einer SOFC. Dies bedingt hohe Betriebstemperaturen zwischen 600°C und 1000°C, ermöglicht jedoch konstruktive Vielfalt und Einsatz unterschiedlicher Brennstoffe. In Abbildung 1 sind der Aufbau einer Zelle sowie darin ablaufende elektrochemische Prozesse schematisch dargestellt.

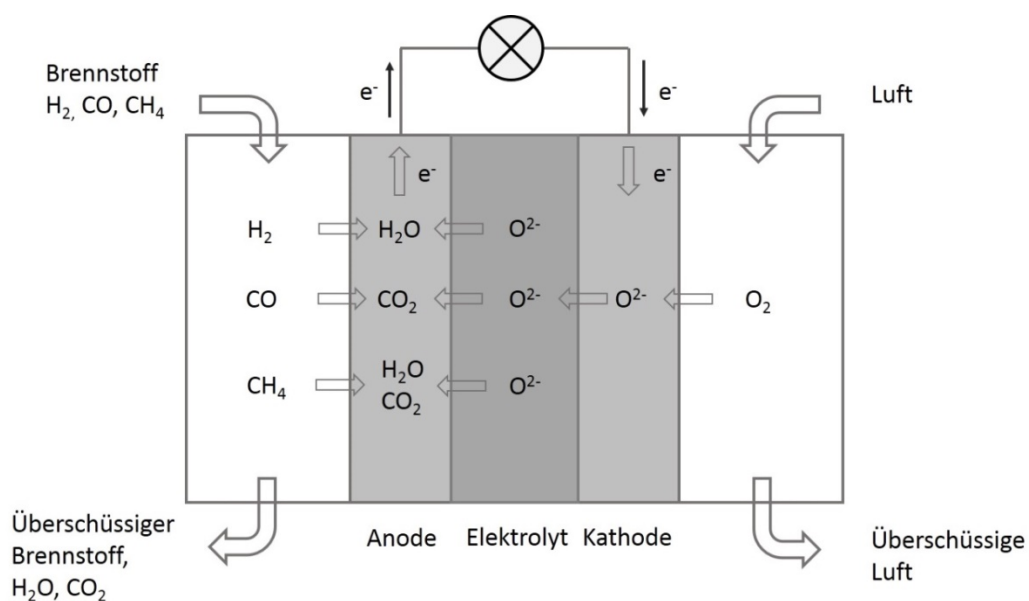


Abbildung 1 Schematischer Aufbau einer Festoxidbrennstoffzelle inklusive elektrochemischer Abläufe



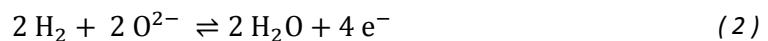
Der Brennstoff wird über die Anode geleitet und reagiert dort unter Abgabe von Elektronen ( $e^-$ ) mit zweifach negativ geladenen Sauerstoffanionen. Die frei werdenden Elektronen wandern über den externen Stromkreis, wo sie elektrische Arbeit leisten, zur Kathode. Dort werden sie zur Reduktion von Sauerstoff zu Sauerstoffanionen genutzt. Die entstehenden Sauerstoffionen wandern anschließend durch den Elektrolyten von der Kathode zur Anode und stehen wieder für den ersten Schritt zur Verfügung.

Ist Wasserstoff der eingesetzte Brennstoff, sehen die Halbreaktionen an den Elektroden folgendermaßen aus:

Kathode



Anode



Die gesamte Zellreaktion ist die Synthese von Wasser (Knallgasreaktion):



## 1.2 Anforderungen an SOFC-Materialien

Materialien für den Einsatz in Festoxidbrennstoffzellen müssen sehr hohen Ansprüchen genügen, ohne dabei der Wirtschaftlichkeit von SOFC-Systemen im Wege zu stehen. Die vorangegangenen Ausführungen implizieren bereits die grundlegenden Anforderungen an die verwendbaren Materialien. Der Elektrolyt muss hohe ionische Leitfähigkeit für Sauerstoffanionen und sehr geringe bis keine elektronische Leitfähigkeit besitzen. Zusätzlich muss direktes Aufeinandertreffen von Brennstoff mit Oxidationsmittel (Sauerstoff) durch den Elektrolyten verhindert werden. Die Elektrodenmaterialien müssen (elektro)katalytisch aktiv für die jeweiligen Reaktionen sein. Da an den Elektroden sowohl Ionen als auch Elektronen an der Reaktion beteiligt sind, muss eine gewisse Leitfähigkeit für beide Spezies gegeben sein. Chemische und mechanische Kompatibilität der Komponenten untereinander ist für eine wirtschaftliche Lebensdauer ebenfalls entscheidend [6]. Diese erstreckt sich auch auf für den technischen Einsatz notwendige Zusatzbauteile. Hier ist insbesondere das Material des Interconnects gemeint. Mit diesem werden mehrere Zellen in Serie geschaltet, um die Gesamtspannung des Systems zu erhöhen. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch nicht weiter auf zusätzliche Bauteile eingegangen.

### 1.3 Probleme von SOFCs

Festoxidbrennstoffzellen, so wie andere Brennstoffzelltypen, haben bis heute (2015) nur in beschränktem Ausmaß Anwendung gefunden. Dies ist hauptsächlich mit der (aktuell) schlechten Wirtschaftlichkeit von SOFC-Systemen zu begründen. Zwei Aspekte spielen dabei eine besondere Rolle. Einerseits die zu hohen Herstellungskosten und andererseits – in Anbetracht dieser – die zu kurze Lebensdauer. Zur Verbesserung der aktuellen Lage werden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Bei SOFCs sind die beiden wichtigsten Trends:

- Senkung der Betriebstemperatur von 800-1000°C auf 500-650°C
- Einsatz von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen

Niedrigere Betriebstemperaturen erlauben den Einsatz billigerer (metallischer) Materialien, vor allem bei technologisch notwendigen Zusatzbauteilen wie Interconnects, Dichtungen, usw.. Die Verwendung von C-haltigen Brennstoffen wie z.B. Erdgas oder Biogas ergibt sich aus der Tatsache, dass zurzeit keine Wasserstoffinfrastruktur zur Verfügung steht.

### 1.4 Elektrische Arbeit und Überspannungen bei Brennstoffzellen

Die maximal mögliche elektrische Arbeit, die durch eine chemische Reaktion gewonnen werden kann, ist folgendermaßen definiert:

$$\Delta G = -zFU_0 \quad (4)$$

$\Delta G$  ist die (molare) Gibbs-Energie,  $z$  ist die Zahl der bei der Reaktion ausgetauschten Ladungen;  $F$  die Faraday-Konstante und  $U_0$  die reversible bzw. theoretische Zellspannung. Diese Beziehung gilt jedoch nur für den stromlosen Gleichgewichtszustand einer Zelle ( $I \rightarrow 0$ ). Fließt Strom, nimmt der Wert der gemessenen Spannung  $U$  mit steigender Stromdichte ( $Acm^{-2}$ ) ab. Dies hat zwei, immer gleichzeitig auftretende, Gründe:

- Spannungsabfall im Elektrolyten
- Überspannung an den Elektroden

Der Spannungsabfall im Elektrolyten folgt dem Ohm'schen Gesetz (lineares Verhalten) und kann durch Verringerung der Elektrolytdicke minimiert werden. Moderne SOFCs haben deswegen meist nur sehr dünne Elektrolytschichten. Die Überspannung ( $\eta$ ) zeigt in der Regel keinen linearen

Zusammenhang mit der Stromdichte und ist mit mikroskopischen Phänomenen, die einer kinetischen Hemmung unterliegen (langsam ablaufender Prozess), zu erklären. Dazu zählen alle elementaren (elektro)chemischen Abläufe bei denen Masse transportiert oder Ladung ausgetauscht wird. Es können drei grundlegende Arten der Überspannung unterschieden werden [7]:

- Durchtrittsüberspannung – Übergang von Elektronen zwischen Elektrode und der reagierenden Spezies (z.B. H, O) bzw. umgekehrt;
- Reaktionsüberspannung – Langsam ablaufende gekoppelte chemische Reaktionen (z.B. Adsorption, Desorption, Dissoziation, ...);
- Diffusionsüberspannung – Langsamer Stofftransport an den tatsächlichen Ort der Reaktion (Diffusion zur Elektrode, Oberflächendiffusion, ...).

Die Abbildung 2 zeigt den typischen Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Stromdichte einer Zelle (hier: Knallgasreaktion (3) mit  $U_{00} = 1.23 \text{ V}$ ). Ebenso eingezeichnet ist der Verlauf der Leistungsdichte (blau), ein wichtiger technologischer Parameter.

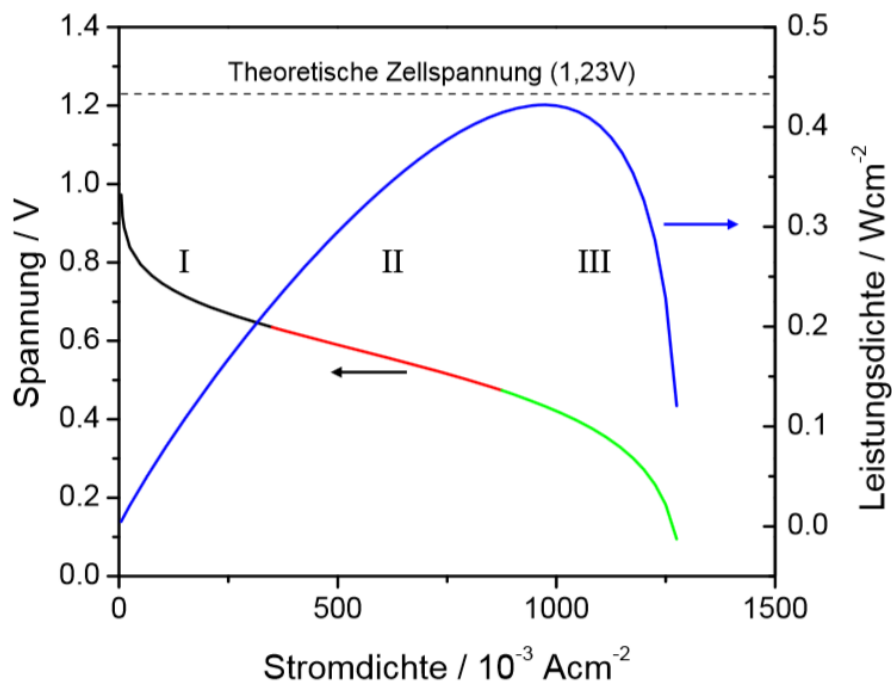


Abbildung 2 Verlauf von Spannung und Leistungsdichte in Abhängigkeit der Stromdichte in einer  $\text{H}_2/\text{O}_2$  Zelle [8]

Im Bereich I (schwarz) ist die immer auftretende Durchtrittsüberspannung für den Spannungsabfall verantwortlich. Der zweite Bereich (rot) zeigt einen linearen Verlauf. Dies ist der Ohm'sche Spannungsabfall am Elektrolyten. Im grünen Bereich III spielt die Konzentration der Reaktanden an

den aktiven Orten der Reaktion eine Rolle. Hier machen sich somit Reaktions- und Diffusionsüberspannungen bemerkbar. Ist der Verbrauch an Reaktanden schneller als deren maximal möglicher Nachtransport, ist der Grenzstrom erreicht.

Fallen die Überspannungen im (technisch) relevanten Stromdichtebereich hoch aus, ist die Effizienz der Zelle gering. Ein häufig auftretendes Problem ist die Zunahme der Überspannung mit der Zeit. Dies ist auf Degradationsphänomene in der Zelle zurückzuführen.

Die Größe der Überspannung und damit der Energieverlust in einer Zelle stehen direkt mit den Elektrodenmaterialien in Zusammenhang. Das Aufschlüsseln der Anteile elementarer Prozesse an der Überspannung und das Erklären von Degradationsphänomenen sind daher enorm wichtig zur Weiterentwicklung von SOFCs. Des Weiteren müssen neue, eventuell bessere Materialien und Materialkombinationen auf Eignung für Festoxidbrennstoffzellen untersucht werden. Beides fällt in den Aufgabenbereich der Grundlagenforschung.

Die vorliegende Arbeit sieht sich als solche und testet ein, in SOFCs bisher noch nicht eingesetztes, Material (Aluminium dotiertes Zinkoxid) anhand eines Modellsystems (siehe 2.3.1) unter anodischen Bedingungen.

## 1.5 Ni/YSZ cermet – der Anodenstandard

Das am häufigsten eingesetzte und am besten erforschte Anodenmaterial ist ein Kompositwerkstoff aus Nickel und YSZ<sup>1</sup> [9]. Man spricht von einem „cermet“, ein Kunstwort zusammengestellt aus den englischen Ausdrücken ceramic und metal. Bei diesem cermet ist die metallische Phase (Ni) die katalytisch aktive Komponente zur Brennstoffoxidation und verantwortlich für den Transport von Elektronen. Die YSZ-Keramik, aus der in der Regel auch der Elektrolyt besteht, liefert die Sauerstoffanionen an den Ort der Reaktion – der Dreiphasengrenze (TPB – three phase boundary) Wasserstoffgas – Nickel – YSZ.

Damit technologisch sinnvolle Stromdichten erreicht werden können, muss die TPB groß sein. Aus diesem Grund werden die Elektroden so gefertigt, dass eine poröse Struktur entsteht. Die Kunst besteht darin, ein perkolierendes Netzwerk aufzubauen, in dem so wenig wie möglich einzelne und isolierte Nickel oder YSZ Partikel auftreten. Solche Partikel sind elektrochemisch inaktiv. Das poröse cermet bewirkt ebenfalls, dass Unterschiede im thermischen Expansionskoeffizienten zwischen Nickel und dem Elektrolyt (in der Regel ebenfalls aus YSZ) ausgeglichen werden.

In Abbildung 3 sind ein perkolierendes Netzwerk aus Ni und YSZ sowie dort ablaufende Prozesse zu sehen.

---

<sup>1</sup> Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid (8-9.5mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ZrO<sub>2</sub>)

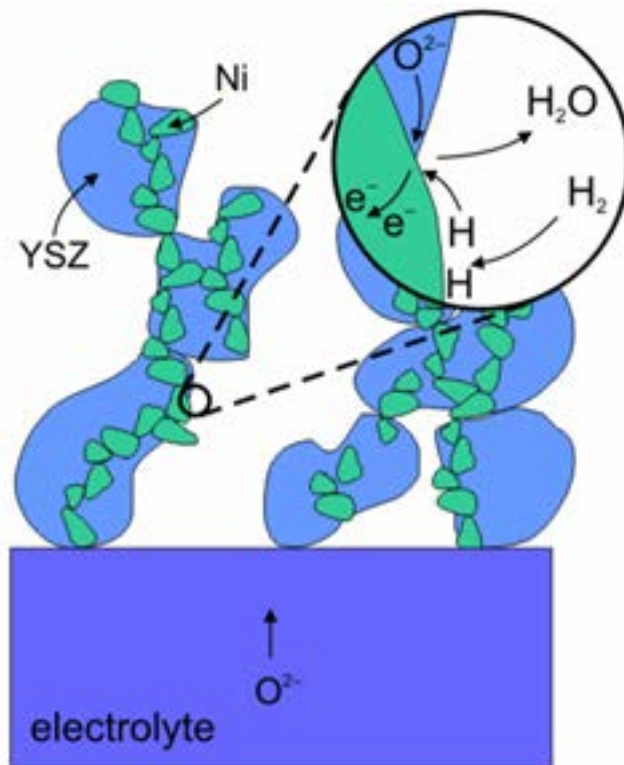


Abbildung 3 Perkolierendes Netzwerk der Anodenkomponenten Ni und YSZ [10]

Es liegt somit auf der Hand, dass die Mikrostruktur des Ni/YSZ cermets sehr entscheidend für die Anodenleistung ist. Die langfristige Aufrechterhaltung der anfänglichen Mikrostruktur stellt jedoch ein Problem dar, insbesondere wenn die Brennstoffzelle viele Redoxzyklen (häufiges Ein- und Ausschalten) erfährt. Ist die Brennstoffzelle nicht in Betrieb, kann der Sauerstoffpartialdruck an der Anode stark ansteigen und Ni zu NiO oxidiert werden. Dies bewirkt eine Volumenänderung der Nickelphase, die wiederum mechanische Spannungen induziert und es kommt zu negativen Veränderungen der Mikrostruktur. Weitere Probleme des Ni/YSZ cermets zeigen sich beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen als Brennstoff. Dabei kommt es zu Kohlenstoffabscheidungen, die die Reaktionszentren verlegen können [11]. Für dieses Phänomen wird hauptsächlich das Ni verantwortlich gemacht, das C-C Bindungsbildung katalysiert. Zusätzlich sind deutliche Degradationsphänomene durch Schwefelverbindungen festgestellt worden [12]. Diese sind in relevanten Mengen in allen Brennstoffen organischen Ursprungs enthalten (Erdgas, Biogas, ...). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Ni/YSZ cermets viele Anforderungen zufriedenstellend erfüllen, aber es durchaus noch viel Verbesserungsbedarf im SOFC-Anodenbereich gibt.

## 1.6 Idee: Kompositanoden auf Basis CeO<sub>2</sub>:Gd und ZnO:Al

Neben Ni/YSZ gibt es eine Reihe möglicher alternativer Anodenmaterialien, die zurzeit untersucht werden. Von großem Interesse sind dabei oxidische Verbindungen, die sowohl elektronische als auch ionische Leitfähigkeit besitzen (Mischleiter) und katalytisch aktiv für Brennstoffoxidation sind. In diesem Diskurs sind dotierte Ceroxide sehr präsent [13][14].

CeO<sub>2</sub> ist unter anodischen Bedingungen (reduzierende Atmosphäre) elektronisch leitend und verfügt zusätzlich über gute ionische Leitfähigkeit, die durch Dotierung mit Elementen niedriger Valenz (z.B. Gadolinium oder Samarium) noch deutlich gesteigert werden kann. Die ionische Leitfähigkeit für Sauerstoffionen ist bei 600°C um ca. eine Größenordnung besser als jene von YSZ. Hohe katalytische Aktivität zur H<sub>2</sub> und CO Oxidation sind ebenfalls gegeben [15]. Für Brennstoffe wie Methan zeigt Ceroxid nur geringe katalytische Aktivität, jedoch auch Resistenz gegen Kohlenstoffabscheidungen [16]. Zum Betrieb mit C-haltigen Verbindungen sind daher metallische Katalysatoren wie Ni, Pt oder Ru notwendig. Weiters unterstützt das Metall den Abtransport der Elektronen aus der Anode und fungiert damit als Stromsammler. Dies ist vor allem bei niedrigeren Temperaturen wichtig, da die elektronische Leitfähigkeit der Ceroxide erst bei erhöhten Temperaturen interessante Dimensionen erreicht. Deshalb werden Anoden auf Basis von Ceroxiden meist auch als cermets gefertigt.

Untersuchungen an solchen Metal/CeO<sub>2</sub>-Systemen legen nahe, dass die elektrochemische Katalyse von H<sub>2</sub> und CO fast ausschließlich an der Ceroxid – Gas Grenzfläche abläuft. Durch die mischleitenden Eigenschaften, ist die katalytisch aktive Zone bei Ceroxiden nicht nur auf die TPB beschränkt. Das Metall übernimmt daher hauptsächlich die Funktion eines Stromsammlers [17][18]. Dies führt zu der Idee, die metallische Phase durch ein gut elektronenleitendes Oxid zu ersetzen. Damit könnten Probleme, die Metalle bei häufigen Redoxzyklen zeigen, umgangen und die Betriebstemperatur gesenkt werden.

Die Wahl fiel dabei auf Aluminium dotiertes Zinkoxid, im Folgenden als AZO bezeichnet. AZO ist ein n-leitender Halbleiter mit hoher elektronischer Leitfähigkeit. Der Fokus der Forschung an AZO liegt auf der Entwicklung dünner, transparenter Schichten und der Herstellung von Nanopartikel. Vorteile von AZO sind billige, ungiftige, sehr häufig vorkommende Rohstoffe und die Möglichkeit zur Herstellung von Dünnschichten bei niedrigen Temperaturen. Diese Möglichkeit wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit verfolgt. Des Weiteren gibt es Berichte über den erfolgreichen Einsatz von dotiertem ZnO und dotiertem CeO<sub>2</sub> als Composite in Sauerstoffpermeationsmembranen [19].

Die Wahl des Elektrodenmaterials fiel auf Gadolinium dotiertes Ceroxid (GDC) mit der Zusammensetzung Gd<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>1,9-δ</sub>.

## 1.7 Modellsystem Mikroelektrode

Poröse Elektroden sind zwar technologisch sinnvoll, haben jedoch eine undefinierbare Mikrostruktur, die nicht (exakt) reproduzierbar einstellbar ist. Erhaltene Messergebnisse sind so nur unzureichend vergleichbar. Ein zusätzlicher Aspekt sind Effekte der Gasdiffusion in den Poren, die unerwünschte bzw. schwierig identifizierbare Auswirkungen bei der Aufklärung elementarer Reaktionsmechanismen haben können. Weiters sind tiefer im Material liegende Poren nur schwer für spektroskopische oder mikroskopische Untersuchungen zugänglich.

Abhilfe schaffen dichte Mikroelektroden. Diese können relativ einfach mittels Dünnschichttechniken (siehe 3.1.1) und Fotolithographie (siehe 3.3.2.2) in allen möglichen, wohl definierten, Geometrien gefertigt werden. Hinzu kommt, dass auf einer Probe sehr viele (>100) Mikroelektroden, auch unterschiedlicher Geometrie, untergebracht werden können. Somit lassen sich einige Elektroden in relativ kurzer Zeit messen und die Signifikanz der Daten kann erhöht werden. Praktische Vorteile bei der Durchführung von Impedanzmessungen spielen ebenfalls eine nicht unwesentliche Rolle (siehe dazu 2.2.2.4).

## 1.8 Aufgabenstellungen

Die Aufgabenstellungen im Rahmen dieser Arbeit umfassen folgende Punkte:

- Herstellung von AZO Dünnschichten auf YSZ-Einkristall-Substraten und Charakterisierung deren elektrischer Eigenschaften in reduzierender Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen.
- Präparation von Modellkompositelektroden mit AZO als elektronenleitendem Stromsammler und GDC als elektrochemisch aktivem Mischleiter.
- Elektrochemische Charakterisierung der Modellkompositelektroden und Vergleich mit Systemen auf Basis metallischer Stromsammler.

Die Untersuchungen sollen die grundsätzliche Durchführbarkeit erörtern.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Elektrische Leitung in den eingesetzten Materialien

#### 2.1.1 Allgemeines

Die elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) ist die Fähigkeit eines Stoffes elektrischen Strom zu leiten und wird als physikalische Größe in der Einheit Siemens pro Meter ( $\text{Sm}^{-1}$ ) angegeben. Allgemein ausgedrückt ist sie die Proportionalitätskonstante zwischen der Stromdichte ( $\vec{j}$ ) und der elektrischen Feldstärke ( $\vec{E}$ ).

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (5)$$

Elektrische Leitung kann anhand von unterschiedlichen beweglichen Ladungsträgern (Elektronen, Löcher, Ionen), die auch gleichzeitig in einem Stoff vorhanden sein können, erfolgen. Die gesamte elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) des Stoffes setzt sich dann aus den Teilleitfähigkeiten der einzelnen Ladungsträger ( $\sigma_i$ ) zusammen:

$$\sigma = \sum \sigma_i \quad (6)$$

Die (Teil-)Leitfähigkeit eines Ladungsträgers wird bestimmt durch dessen Mobilität  $u_i$ , Konzentration  $c_i$  und Ladungszahl  $z_i$ :

$$\sigma_i = z_i F u_i c_i \quad (7)$$

F...Faradaykonstante ( $96485 \text{ Cmol}^{-1}$ )

In vielen Fällen dominiert ein Ladungsträger, der sogenannte Majoritätsladungsträger. Anhand dessen können Elektronenleiter, Lochleiter und Ionenleiter sowie Mischleiter unterschieden werden. Des Weiteren wird eine Unterteilung in Leiter, Halbleiter und Nichtleiter bzw. Isolator anhand der Ladungsträgerkonzentration vorgenommen.

AZO, GDC und der YSZ-Elektrolyt sind kristalline ionische Festkörper. Zum Verständnis deren elektrischer Eigenschaften, vor allem der ionischen Leitfähigkeit von GDC und YSZ, sind defektchemische Betrachtungen notwendig. Die elektronische Leitfähigkeit von AZO kann gut mit dem Bändermodell (siehe 2.1.3) beschrieben werden.



## 2.1.2 Defektchemie

Der Aufbau kristalliner Feststoffe wird anhand der Elementarzelle beschrieben. Diese enthält alle Struktur- und Symmetrieeigenschaften eines Kristalls und ist die kleinste sich wiederholende Einheit, mit der, durch Translation in alle Raumrichtungen, der ideale, makroskopische Kristall aufgebaut wird. In Abbildung 4 ist die Elementarzelle von ZnO, das eine hexagonale Wurtzitstruktur besitzt, zu sehen.

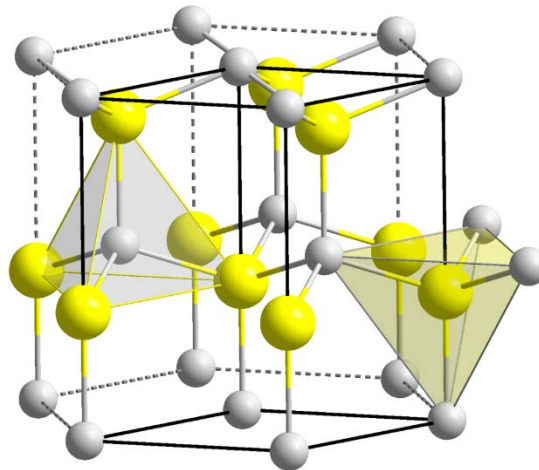


Abbildung 4 Elementarzelle des hexagonalen Zinkoxides (grau: Zn; gelb: O) [20]

Bei dieser Betrachtungsweise sind alle regulären Gitterplätze des Kristallgitters mit den entsprechenden Atomen bzw. Ionen besetzt. In allen realen Kristallen kommt es jedoch zu Abweichungen von der idealen Struktur. Bezüglich der elementaren Leitungsmechanismen sind 0-dimensionale Defekte, sogenannte Punktdefekte, entscheidend. Punktdefekte sind fehlende Atome oder substituierte Atome an regulären Plätzen oder Zwischengitteratome. Damit chemische Reaktionsgleichungen aufgestellt und thermodynamische Betrachtungsweisen benutzt werden können, bedient man sich der Kröger-Vink-Notation. Hier werden Defekte als eine Art chemische Spezies betrachtet. Die Schreibweise folgt dabei dem Schema:

$$\text{Teilchen}^{\text{Relativladung}}_{\text{Platz}}$$

Teilchen können beliebige Atome oder Leerstellen (V...vacancy) sein. Mögliche Plätze sind reguläre Gitterplätze oder Zwischengitterplätze (i...interstitial). Die Relativladung ist die Differenz der realen Ladung und der idealen Ladung. Positive Werte werden mit  $\cdot$  angegeben, negative mit  $'$ . Ist die Relativladung Null, wird ein x benutzt.

Das Vorhandensein von strukturellen Defekten führt aus dem zwingenden Grund der Ladungsneutralität häufig auch zu elektronischen „Defekten“. Diese werden mit  $e'$  für ein zusätzliches Elektron oder  $h'$  für ein Elektronenloch angegeben.

In der Abbildung 5 sind viele mögliche Defekte und deren Notation am Beispiel eines zweidimensionalen NiO-Gitters dargestellt.

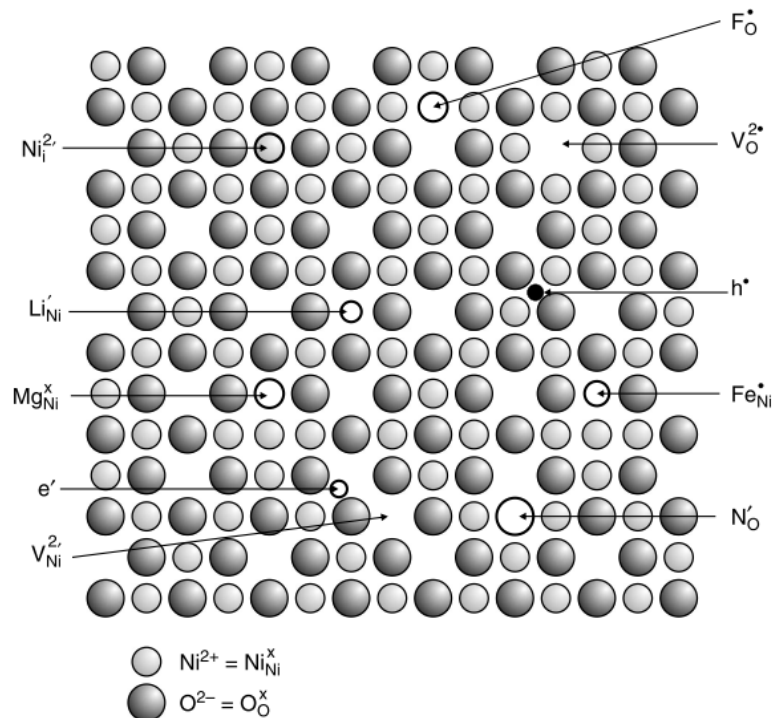
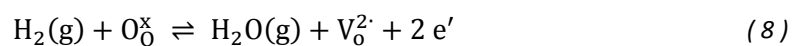


Abbildung 5 Übersicht über mögliche Punktdefekte in einer zweidimensionalen NiO-Struktur [21]

Mit dieser Notation kann auch die Anodenreaktion einer Festoxidbrennstoffzelle dargestellt werden:



Die strukturellen Defekte ermöglichen die Wanderung von Ionen im Kristallgitter. Dabei „springen“ Ionen von einem Gitterplatz in eine Leerstelle oder einen Zwischengitterplatz usw.. Bei endlichen Temperaturen passiert dieser Vorgang ständig in alle Raumrichtungen. Gibt es Triebkräfte wie Konzentrationsgradienten und/oder äußere elektrische Felder, kommt es zur bevorzugten Wanderung in eine Richtung und damit zu einem Netto-Stoff- und Ladungstransport.

Es können im Wesentlichen drei Ursachen für Punktdefekte unterschieden werden:

- **Intrinsische Defekte**

Intrinsische Defekte sind entropischer Natur. Sie entstehen, da aus thermodynamischer Sicht jedes System (bei konstantem Umgebungsdruck) eine Minimierung der Gibbs-Energie ( $\Delta G$ ) anstrebt. Diese setzt sich aus einem Beitrag der Enthalpie ( $\Delta H$ ) und einem der Entropie ( $\Delta S$ ) zusammen:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

T...absolute Temperatur

Die Defektbildungsenthalpie ist positiv und ein Entstehen von Defekten daher energetisch ungünstig. Aus entropischer Sicht sind Defekte jedoch begünstigt. Die Kombination beider entgegengesetzter Beiträge führt zu einem Minimum, das in Abbildung 6 dargestellt ist. Das Minimum verschiebt sich mit steigender Temperatur aufgrund zunehmender Steigung der  $-T\Delta S$  Kurve zu höheren Defektkonzentrationen.

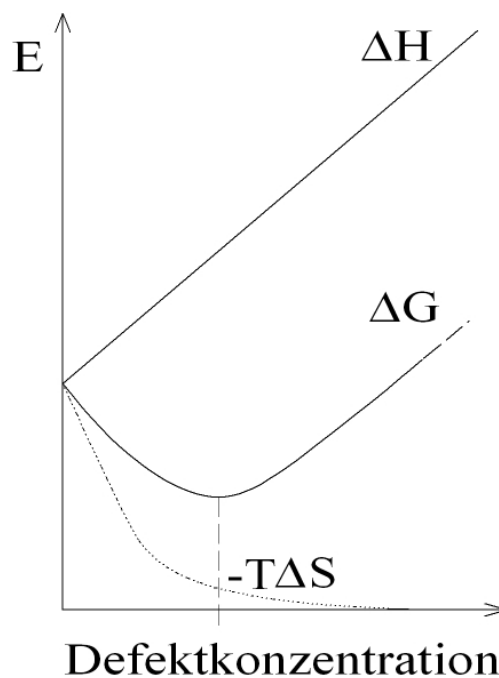
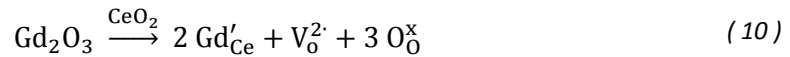


Abbildung 6 Energie in Abhängigkeit von der Defektkonzentration

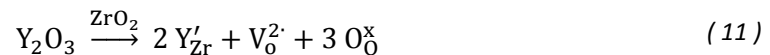
Defekte in reinen Kristallen entstehen aus diesem Grund immer und müssen auch die Ladungsneutralität erfüllen. Das bedeutet, dass z.B. eine Kationenleerstelle immer auch eine Anionenleerstelle und umgekehrt hervorruft (Schottky-Defektpaar).

- **Extrinsische Defekte**

Diese Defekte entstehen durch Einbringen von Fremdatomen (dotieren) in den reinen Kristall. Die Dotierung von  $\text{CeO}_2$  mit  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  kann defektchemisch folgendermaßen dargestellt werden:



Es wird dadurch eine Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration ( $\text{V}_\text{O}^{2\cdot}$ ) und damit steigende Sauerstoffionenleitfähigkeit bewirkt. Bei YSZ werden durch die Dotierung ebenfalls Sauerstoffleerstellen in das Material eingebracht (11).

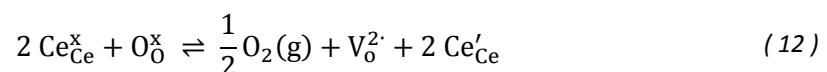


Im Falle von YSZ bewirkt die Yttrium-Dotierung noch zusätzlich eine Stabilisation der kubischen Hochtemperaturmodifikation bei niedrigeren Temperaturen.

Verunreinigungen in reinen Materialien haben naturgemäß ebenso einen „Dotiereffekt“, die gemessene Leitfähigkeiten stark beeinflussen können.

- **Nichtstöchiometrie**

Die Nichtstöchiometrie spielt vor allem bei Oxiden eine wesentliche Rolle. Sie kommt durch Sauerstoffaustausch des Oxides mit der Atmosphäre zustande. Je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck ( $p\text{O}_2$ ) stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, das zu mehr oder weniger Sauerstoffanteil im Oxid führt. Ceroxid zeigt schon bei Raumtemperatur und atmosphärischem Sauerstoffpartialdruck (0.21 mbar) eine Sauerstoffunterstöchiometrie, die durch die Schreibweise  $\text{CeO}_{2-\delta}$  symbolisiert wird. Bei niedrigeren Partialdrücken und zunehmender Temperatur (experimentelle Bedingungen in dieser Arbeit) nimmt der Sauerstoffgehalt noch weiter ab. Dies führt bei Ceroxiden zu einer steigenden Zahl an Elektronen und damit zu besserer elektronischer Leitfähigkeit. In Kröger-Vink-Notation lautet die defektchemische Gleichung:



Das Symbol  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$  soll deutlich machen, dass die zusätzlichen Elektronen gewissermaßen mit den Ce-Ionen assoziiert sind und es quasi zu einer Reduktion des  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  im Material kommt.

### 2.1.3 Bändermodell

Das Bändermodell ist ein quantenmechanisches Modell zur Beschreibung der elektronischen Struktur idealer Einkristalle. Ein Energieband ist ein quasikontinuierlicher Energiebereich, bestehend aus sehr vielen, sehr dicht beieinander liegenden Energieniveaus der einzelnen Atome des Kristalls.

Zur Erklärung der elektronischen Leitung betrachtet man das im Grundzustand unbesetzte Leitungsband und das energetisch darunter liegende Valenzband. Die elektrische Leitung kann nur in nicht mit Elektronen vollbesetzten Bändern erfolgen. Bei Leitern ist das Valenzband nicht vollbesetzt oder überlappt mit dem Leitungsband. Nichtleiter und Halbleiter hingegen haben eine Bandlücke zwischen dem vollbesetzten Valenzband und dem leeren Leitungsband. Ist die Lücke nicht zu groß und kann durch thermische Anregung überwunden werden, spricht man von Halbleitern. Der umgekehrte Fall trifft auf Nichtleiter zu. Die Abbildung 7 zeigt Nichtleiter, Halbleiter und Leiter im schematischen Bändermodell.

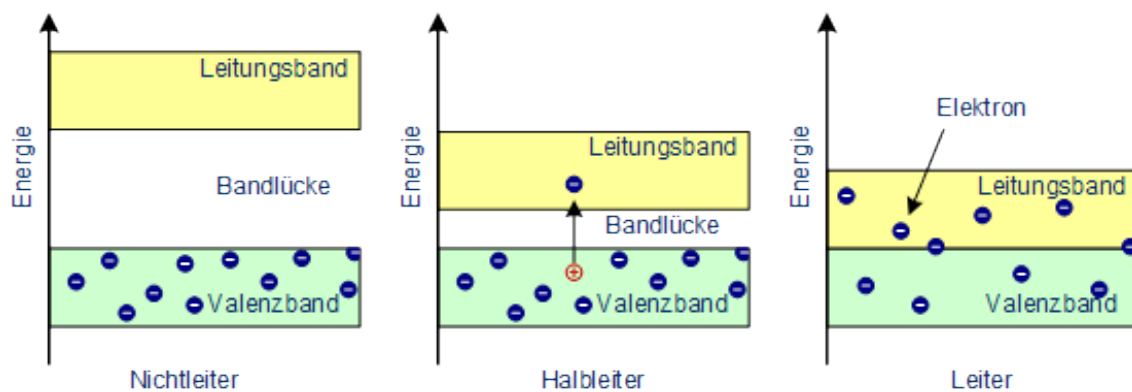


Abbildung 7 Schematische Darstellung des Bändermodells für elektronische Nichtleiter, Halbleiter und Leiter [22]

Da die Bandlücke bei Halbleitern durch thermische Anregung überwunden werden kann, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur. Die Anregung von Elektronen führt zu einem Elektron im Leitungsband und einem Loch im Valenzband, das als positives Teilchen betrachtet wird und ebenfalls zur Leitung beiträgt. Reines ZnO ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.4 eV.

Mittels Dotierung kann die Ladungsträgerkonzentration ( $e^-$ ,  $h^+$ ) in Halbleitern gesteuert werden. Die eingebrachten Fremdatome erzeugen zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke (Abbildung 8). Bei einer Akzeptordotierung (p-Dotierung) werden Energieniveaus knapp über dem Valenzband erzeugt. Diese nehmen aufgrund der geringen Energiedifferenz ( $\Delta E_A$ ) Elektronen aus dem Valenzband auf und führen damit zur Entstehung von Löchern. Die Donordotierung (n-Dotierung) wirkt gewissermaßen umgekehrt. Es entsteht ein Energieniveau knapp unter dem Leitungsband ( $\Delta E_D$ ), das Elektronen für das Leitungsband zur Verfügung stellt.

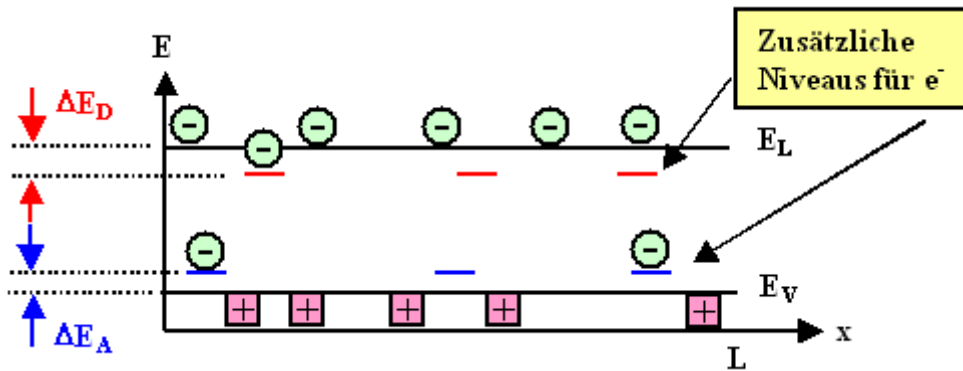
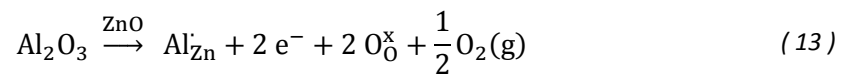


Abbildung 8 Zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke eines Halbleiters durch Dotierung [23]

Die Dotierung von ZnO mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann auch mit einer defektchemischen Gleichung dargestellt werden:



Die Spezies Al<sub>Zn</sub><sup>i</sup> kann als der defektchemische Repräsentant des Donorniveaus im Bändermodell angesehen werden und liefert die Elektronen im Leitungsband.

## 2.2 Messmethoden

### 2.2.1 Van der Pauw Methode

Die van der Pauw Methode (vdP-Methode) ist eine 4-Punkt-Gleichstrommethode. Mit ihr kann der spezifische Widerstand  $\rho$  [ $\Omega\text{m}$ ] von homogenen, dünnen Schichten jeglicher Form relativ einfach bestimmt werden. Dazu wird ein von van der Pauw aufgestelltes Theorem benutzt, das unter folgenden Voraussetzungen exakt anwendbar ist [24]:

1. Die Schicht weist homogene Dicke auf
2. Die Schicht ist im mathematischen Sinn einfach zusammenhängend (keine Löcher oder Bereiche hoher Leitfähigkeit in der Schicht)
3. Die Kontakte sind hinreichend klein (ideal: Punktkontakte)
4. Die Kontakte befinden sich am Rand der Schicht

Der spezifische Widerstand  $\rho$  wird folgendermaßen bestimmt [25]:

Eine auf einem isolierenden Substrat befindliche Schicht - hier zur Veranschaulichung rechteckig - wird mit vier Kontakten (A B C D) an den Rändern versehen. Es wird ein Strom  $i_{AB}$  zwischen den nebeneinanderliegenden Kontakten A und B eingeprägt, und die Potentialdifferenz (Spannung) an den Kontakten C und D gemessen. Der 4-Punkt-Widerstand ist dann wie folgt definiert:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}} \quad (14)$$

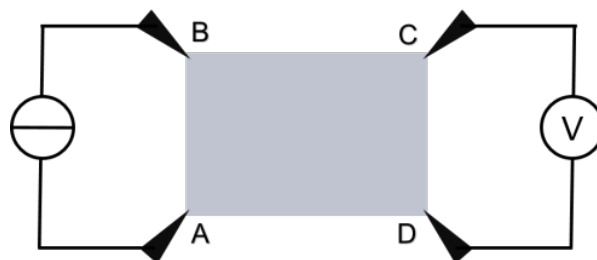


Abbildung 9 Schematische Darstellung der Messung von  $R_{AB,CD}$

Durch zyklisches Vertauschen der Kontakte erhält man analog:

$$R_{BC,DA} = \frac{V_A - V_D}{i_{BC}} \quad (15)$$

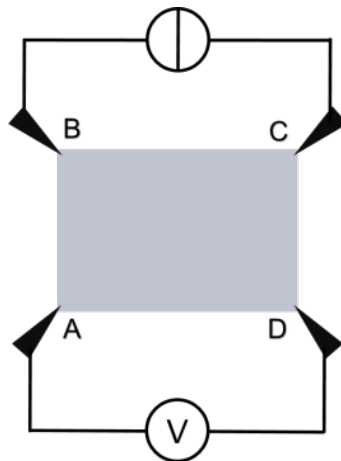


Abbildung 10 Schematische Darstellung der Messung von  $R_{BC,DA}$

Das von van der Pauw aufgestellte Theorem besagt folgenden Zusammenhang der beiden Widerstände:

$$e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{AB,CD}} + e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{BC,DA}} = 1 \quad (16)$$

$d$  ...Schichtdicke;  $\rho$  ...spezifischer Widerstand

Bei einer Messung müssen somit nur zwei Widerstände und die Schichtdicke bestimmt werden. Im einfachsten Fall sind die beiden Widerstände gleich. Dann kann  $\rho$  explizit ausgedrückt werden:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} R_{AB,CD} \quad (17)$$



Für den allgemeinen Fall kann keine explizite Form angegeben werden. Deshalb wird ein Korrekturfaktor  $f$ , der vom Verhältnis der beiden gemessenen Widerstände zueinander abhängig ist, eingeführt. Die allgemeine vdP-Formel lautet:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \quad (18)$$

Der Korrekturfaktor erfüllt die Beziehung

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \cosh^{-1} \left( \frac{e^{\frac{\ln(2)}{f}}}{2} \right) \quad (19)$$

und kann graphisch dargestellt werden:

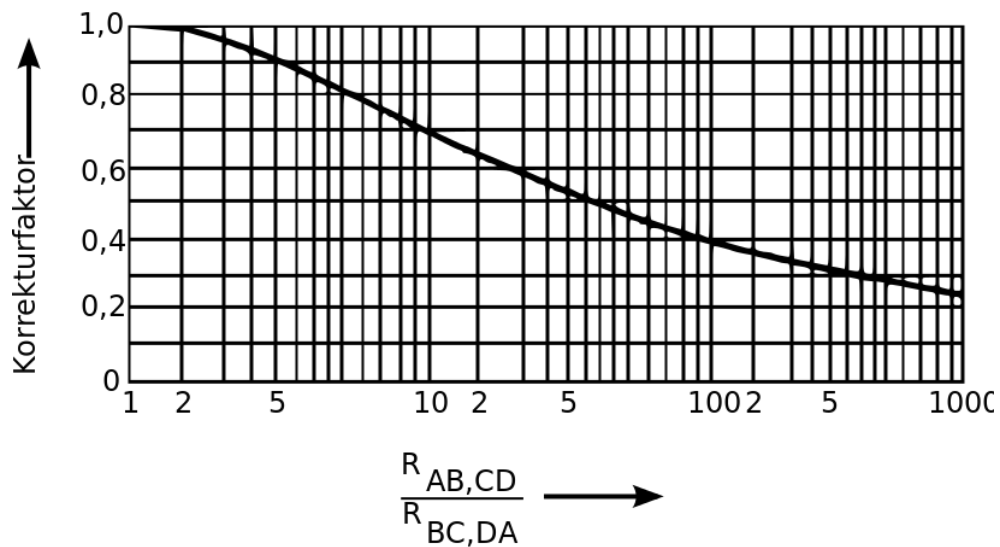


Abbildung 11 Graphische Darstellung des Korrekturfaktors für die allgemeine van-der-Pauw-Gleichung [26]

Sind  $R_{AB,CD}$  und  $R_{BC,DA}$  sehr ähnlich, kann folgende Formel zur Approximation von  $f$  herangezogen werden [24]:

$$f \approx 1 - \left( \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \frac{\ln(2)}{2} - \left( \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 \left( \frac{(\ln(2))^2}{4} - \frac{(\ln(2))^3}{12} \right) \quad (20)$$

Die exakte Erfüllung der zu Beginn genannten Voraussetzungen ist praktisch nicht realisierbar, jedoch können Probengeometrien angefertigt werden, bei denen systematische Fehler klein und abschätzbar sind. Die in dieser Arbeit verwendete Probengeometrie und eine dazugehörige Fehlerabschätzung sind unter Punkt 3.2.2 zu finden.

Mit der VdP-Methode ist es ebenfalls möglich Hall-Koeffizienten zu berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch keine Hall-Effekt Messungen durchgeführt.

## 2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

### 2.2.2.1 Allgemeines

EIS ist eine Wechselstrommethode und stellt ein sehr wichtiges Werkzeug in der Festkörperelektrochemie dar. Bei einer Messung wird (üblicherweise und im konkreten Fall) eine sinusförmige Wechselspannung kleiner Amplitude ( $U_0$  um die 10 mV) über zwei Kontakte an der Probe angelegt. Auf dieses Eingangssignal reagiert die Probe, unter Voraussetzung von linearem Verhalten, mit einem Ausgangssignal in Form eines sinusförmigen Wechselstromes gleicher Frequenz. Die analytische Information wird aus dem Verhältnis der Amplituden und der Phasenverschiebung zwischen Ein- und Ausgangssignal erhalten. Diese Information wird in der komplexwertigen, frequenzabhängigen Größe Impedanz  $\underline{Z}$  zusammengefasst. Der Realteil enthält die Information über die Amplitudenverhältnisse (Energiedissipation im System), der imaginäre Anteil macht Aussage über die Phasenverschiebung (Energiespeicherung im System). Allgemein als komplexe Größe ausgedrückt:

$$\underline{Z} = |\underline{Z}|e^{j\varphi} \quad \text{bzw.} \quad \underline{Z} = R + jX \quad \text{mit} \quad |\underline{Z}| = (R^2 + X^2)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

j...imaginäre Einheit;  $\varphi$ ...Phasenwinkel; R...Realteil; X...Imaginärteil

Zur Aufnahme eines Impedanzspektrums wird nun die Frequenz des Eingangssignals ( $f$ ) im Bereich mHz bis MHz variiert.

Die graphische Repräsentation von Impedanzdaten erfolgt üblicherweise in einem Nyquist-Diagramm oder einem Bode-Diagramm. Bei ersterem wird der negative Imaginärteil ( $-jX$ ) gegen den Realteil (R) der Impedanz für alle Frequenzen aufgetragen, man spricht von der Ortskurve in der komplexen Impedanzebene. Das Bode-Diagramm besteht aus zwei Graphen und zeigt den Betrag der Impedanz  $|\underline{Z}|$  und den Phasenwinkel  $\varphi$  jeweils gegen die Frequenz.

Zur physikalischen Interpretation der erhaltenen Impedanzdaten werden Ersatzschaltungen herangezogen. Eine Ersatzschaltung ist eine gedanklich aus idealen Impedanzelementen aufgebaute Schaltung, die sich elektrisch genauso verhält wie das reale Untersuchungsobjekt. Der genaue Aufbau wird anhand von theoretischen Überlegungen über mögliche (elektrochemische) Vorgänge im untersuchten System und komplementärer Analysedaten festgelegt. Dies ist wichtig, da aus rein

mathematischer Sicht mehrere Ersatzschaltungen existieren, die das gemessene Impedanzspektrum repräsentieren können.

Die quantitativen Parameter der einzelnen Impedanzelemente werden durch mathematische Anpassung an den Frequenzgang des gemessenen Spektrums („Fitting“) erhalten. Sie repräsentieren die elektrischen Kennwerte der realen Vorgänge im System. Die wichtigsten Impedanzelemente und deren Impedanzen werden im Folgenden kurz vorgestellt:

- **Ohm'scher Widerstand**

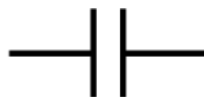


$$Z_R = R \quad (22)$$

Der Ohm'sche Widerstand beeinflusst nur die Amplitudenverhältnisse und ist nicht frequenzabhängig.

Beispiele für elektrochemische Vorgänge, die mit einem Ohm'schen Widerstand beschrieben werden können: Ionenleitung durch den Elektrolyten, Ladungsdurchtrittswiderstand, Sauerstoffein-/ausbauwiderstand an der Elektrode

- **Kapazität**



$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (23)$$

$$\omega = 2\pi f; f \dots \text{Frequenz}$$

Eine Kapazität verursacht eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom von  $-\frac{\pi}{2}$

Beispiele der Elektrochemie hierfür: Doppelschichtkapazität, chemische Kapazität

- Induktivität



$$Z_L = j\omega L \quad (24)$$

Eine Induktivität verursacht eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom von  $+\frac{\pi}{2}$

Induktivitäten werden im Folgenden vernachlässigt, da sie im konkreten Fall eine untergeordnete Rolle spielen.

### 2.2.2.2 RC-Glied

Eine sehr einfache, aber sehr wichtige Ersatzschaltung besteht aus einem Widerstand parallel zu einer Kapazität, meist als RC-Glied bezeichnet. Das zugehörige Ersatzschaltbild ist in Abbildung 12 zu sehen.

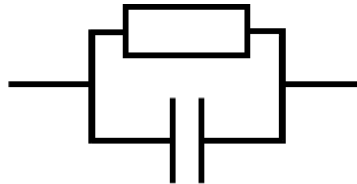


Abbildung 12 RC-Glied

Die Impedanz eines RC-Gliedes ergibt sich mit den Rechenregeln für Parallelschaltungen:

$$\frac{1}{Z} = \sum_i \frac{1}{Z_i} \quad (25)$$

zu

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (26)$$

Das Impedanzspektrum eines RC-Gliedes zeigt einen Halbkreis im Nyquist-Diagramm (Abbildung 13).

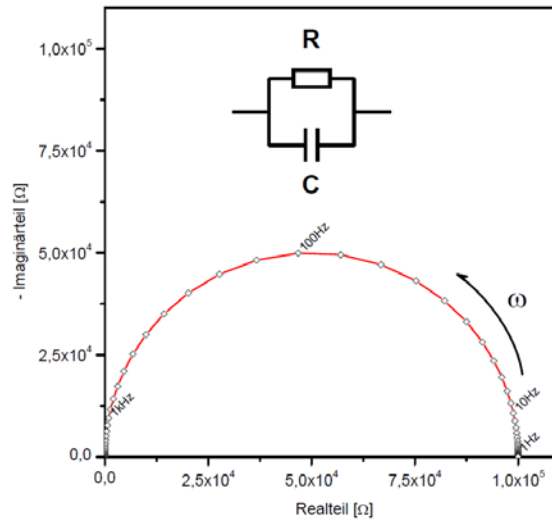


Abbildung 13 Impedanzspektrum eines idealen RC-Gliedes im Nyquist-Diagramm<sup>2</sup>

Ein RC-Glied kann in einfachen Fällen zur Beschreibung von homogenen keramischen Materialien (z.B. Einkristall) herangezogen werden. Hier interessieren vor allem die Materialkonstanten  $\sigma$  (spezifische Leitfähigkeit) und  $\epsilon$  (Permittivität). Diese sind über die charakteristische Frequenz eines RC-Gliedes  $\omega_{p,RC}$  zugänglich. Bei dieser Frequenz gilt:

$$Z_R = Z_C \quad (27)$$

und damit

$$\omega_{p,RC} = \frac{1}{RC} \quad (28)$$

Ist die Geometrie der Probe mit einer Fläche (A) und einer Länge (d) vollkommen beschrieben und die Stromdichteverteilung in der Probe homogen, gilt:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d}{A} \quad (29)$$

$$C = \epsilon \cdot \frac{A}{d} \quad (30)$$

Damit erhält man:

$$\omega_{p,RC} = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (31)$$

<sup>2</sup> Mit Erlaubnis von [44] übernommen.

RC-Glieder können auch bei der Beschreibung inhomogener Materialien helfen. Ein Beispiel für diesen Fall ist eine polykristalline Keramik. Da struktureller Aufbau und häufig auch chemische Zusammensetzung in der Korngrenze (KG) anders als im Korn selbst (Bulk) ist, folgt, dass  $\sigma_{KG}$  ungleich  $\sigma_{Bulk}$  und/oder  $\epsilon_{KG}$  ungleich  $\epsilon_{Bulk}$  sind. Dies kann mit einer Serienschaltung von zwei RC-Gliedern simuliert werden. Die Schaltung liefert zwei Halbkreise im Nyquist-Diagramm, die jedoch nur dann getrennt beobachtbar sind, wenn sich die Relaxationsfrequenzen ausreichend unterscheiden. Abbildung 14 ist ein Beispiel für ein ideales Impedanzspektrum zweier RC-Glieder in Serie mit einem großem  $\frac{\omega_{p1}}{\omega_{p2}}$ -Verhältnis.

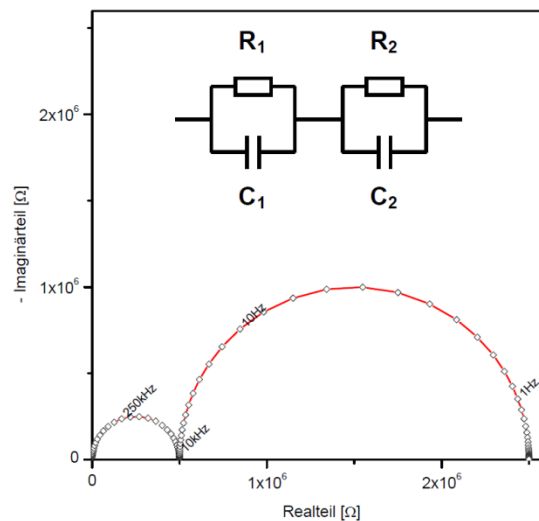


Abbildung 14 Impedanzspektrum zweier idealer RC-Glieder in Serie im Nyquist-Diagramm<sup>3</sup>

### 2.2.2.3 Konstant-Phasen-Element

In vielen gemessenen Impedanzspektren treten keine idealen Halbkreise auf, sondern etwas deformierte Versionen. Man kann diese mit einem RQ-Glied, bestehend aus Widerstand parallel zu einem sogenannten Konstant-Phasen-Element (CPE bzw. Q), beschreiben (Abbildung 15). Das Konstant-Phasen-Element ist sehr wichtig, da reale Proben sehr häufig nicht-ideales Verhalten zeigen.

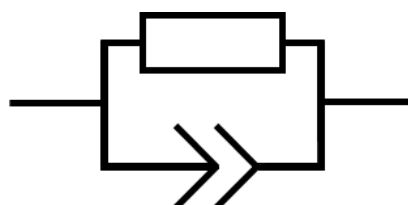


Abbildung 15 RQ-Glied

<sup>3</sup> Mit Erlaubnis von [44] übernommen.

Für die Impedanz von Q gilt:

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (32)$$
$$n: 0 \leq n \leq 1$$

Der zusätzliche Parameter  $n$  erlaubt aus mathematischer Sicht wesentlich mehr Spielraum bei der Anpassung von Ersatzschaltungen an gemessene Spektren. Bei Werten von  $n \geq 0.8$  wird Q als nichtideale Kapazität interpretiert. Für diesen Fall kann Q anhand von Formel 33 in Werte mit der Dimension einer echten Kapazität umgerechnet werden [27].

$$C = (R^{1-n} * Q)^{\frac{1}{n}} \quad (33)$$

Diese Näherung ist allerdings nur bei einfachen RQ-Gliedern zulässig.

#### **2.2.2.4 Impedanzspektroskopie an Mikroelektroden**

Mikroelektroden eignen sich besonders gut für Impedanzmessungen, da im 2-Punkt-Modus gemessen werden kann. Dies bedeutet, dass auf eine Referenzelektrode, die den Spannungsabfall an der Gegenelektrode umgeht, verzichtet werden kann. Der Verzicht ist möglich, da die Gegenelektrode deutlich größer (>100x) als die (Mikro)Arbeitselektrode ausgeführt ist und somit deren Impedanz gegenüber der Mikroelektrode mit kleinem Fehler vernachlässigt werden kann.

### **2.3 Spezielle Mikroelektrodengeometrie**

Im Rahmen dieser Arbeit kam eine Mikroelektrodengeometrie zum Einsatz, die speziell zur Untersuchung von Mischleitern entwickelt wurde [28][29].

Das katalytisch aktive Elektrodenmaterial (hier: GDC) ist als rechteckige (160x395  $\mu\text{m}^2$ ) Dünnschicht (200 nm) auf einem Elektrolytsubstrat (hier: YSZ-Einkristall) ausgeführt. Das als Stromsammler eingesetzte AZO ist in einer sogenannten „Fingergeometrie“ (Abbildung 16) entweder auf („top“) oder unter („bottom“) dem GDC, ebenfalls als Dünnschicht (100 nm), aufgebracht. Auf jeder Probe befinden sich zusätzlich zwei große Gegenelektroden, die aus denselben Materialien gefertigt sind und eine ca. 250x so große Fläche im Vergleich zu den Mikroelektroden haben. Die Abbildung 16 zeigt eine solche Mikroelektrode.

Die spezielle Geometrie der Mikroelektroden bzw. des Stromsammlers und das Vorhandensein einer deutlich größeren Gegenelektrode auf den Proben erlauben zwei unterschiedliche Messmodi (siehe Abbildung 17). Der erste wird als „in-plane“ bezeichnet. Bei diesem Modus sind die Finger in Serie geschaltet und haben entgegengesetztes Potential. Der zweite Messmodus ist der „elektrochemische“ (oder „echem“-Modus). Hier sind die Finger der Mikroelektrode parallel geschaltet und auf gleichem Potential. Die Wechselspannung wird zwischen der Mikroelektrode und der makroskopischen Gegenelektrode angelegt.

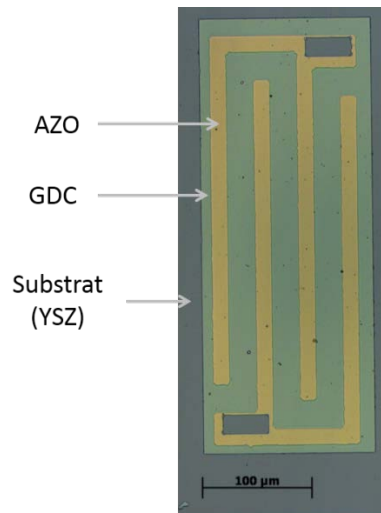


Abbildung 16 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Mikroelektrode

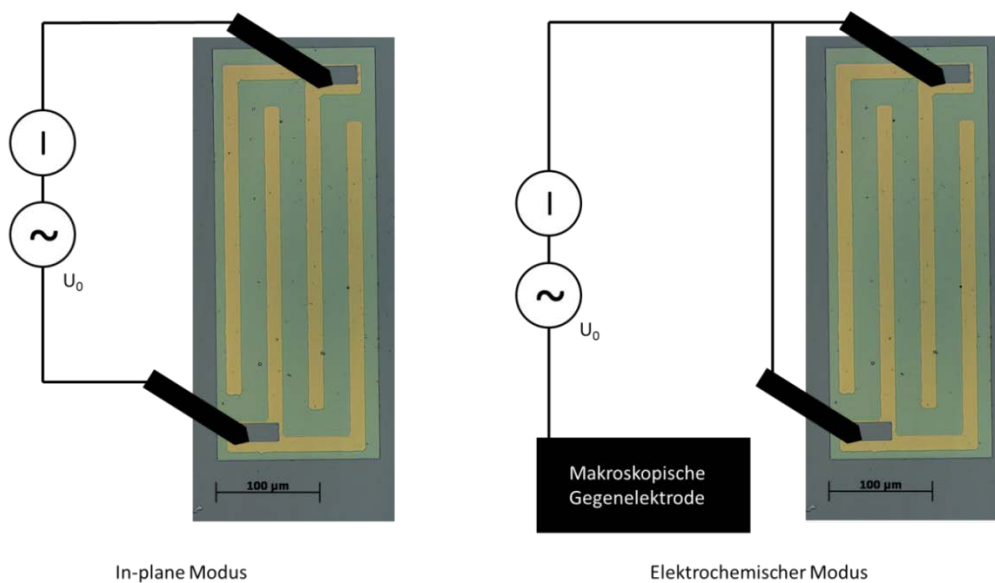


Abbildung 17 Messmodi "in-plane" und "elektrochemisch" an Mikroelektroden mit Fingergeometrie



Für jede Kombination aus Messmodus und „top“ oder „bottom“ Stromsammler wurde in [29] auf Basis von Übertragungsketten ein Ersatzschaltbild entwickelt. Mit diesen Ersatzschaltbildern ist es möglich, alle elektrischen Kenngrößen des Systems zu bestimmen und die elektrischen Eigenschaften des Mischleiters herauszuarbeiten.

Die interessantesten elektrischen Größen des Mischleiters sind dabei:

- Elektronische Leitfähigkeit ( $\sigma_{\text{eon}}$ )
- Ionische Leitfähigkeit ( $\sigma_{\text{ion}}$ )
- Chemische Kapazität ( $C_{\text{chem}}$ )
- Oberflächeneinbauwiderstand ( $R_{\text{surf}}$ )

### 2.3.1 Verwendetes Ersatzschaltbild

Die Ersatzschaltbilder aus [29] können auf das in Abbildung 18 dargestellte R-R||Q Ersatzschaltbild stark vereinfacht werden. Mit diesem ist es jedoch nicht mehr möglich, Informationen über  $\sigma_{\text{ion}}$  zu erhalten.  $R_{\text{off}}$  fasst alle hochfrequenten, resistiven Anteile des Impedanzspektrums in einem Offset-Widerstand zusammen.

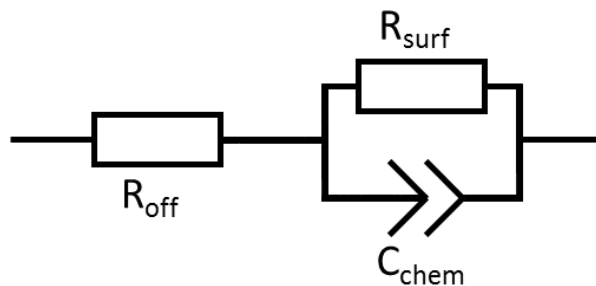


Abbildung 18 R-R||Q Schaltbild

$R_{\text{surf}}$  und  $C_{\text{chem}}$  werden durch Fitting des niederfrequenten, halbkreisähnlichen Teils des Impedanzspektrums einer Messung im „echem“ Modus mit R-R||Q erhalten.  $R_{\text{eon}}$  bzw.  $\sigma_{\text{eon}}$  werden analog aus den Impedanzspektren des „in-plane“ Modus berechnet. Weitere Details zur Auswertung finden sich unter 3.4.1.2.

# 3 Experimentelle Durchführung

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit lässt sich in zwei größere Bereiche unterteilen:

- Erzeugung und Charakterisierung von leitfähigen AZO-Dünnschichten (3.1 und 3.2)
- Herstellung und Analyse von Modellmikroelektroden auf Basis von AZO- und GDC-Dünnschichten (3.3.und 3.4)

## 3.1 Herstellung von AZO-Dünnschichten

### 3.1.1 Pulsed Laser Deposition

Pulsed Laser Deposition (PLD) ist ein hauptsächlich in der Forschung eingesetztes Verfahren der Physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) zur Herstellung von dünnen Schichten. Das Targetmaterial wird mit einem Laser in die Gasphase überführt und kondensiert anschließend auf einem, meist beheizten, Substrat. Dabei bildet sich die gewünschte Dünnschicht. Abbildung 19 zeigt den schematischen Aufbau der benutzten PLD-Kammer.

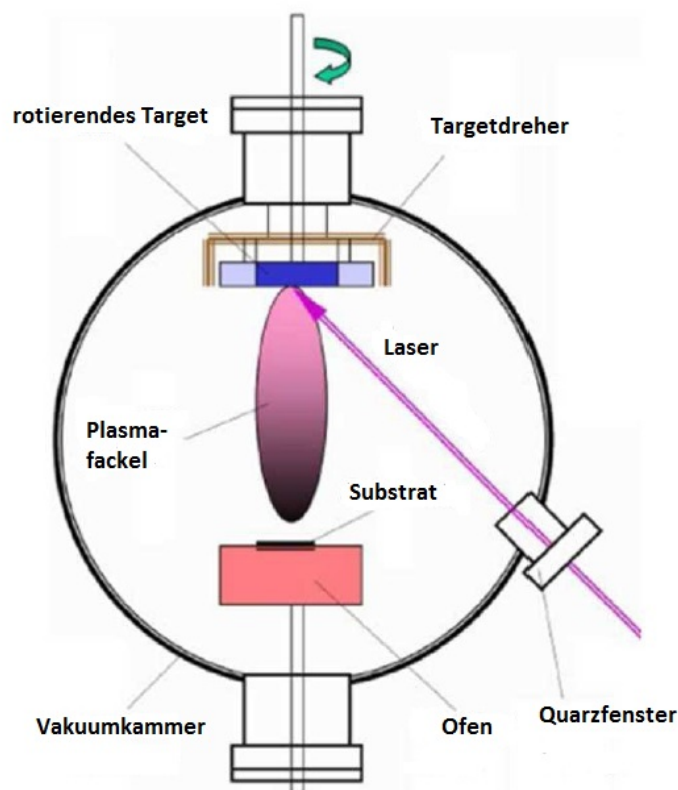


Abbildung 19 Schematischer Aufbau des PLD-Systems

Der eingesetzte Laser war ein KrF-Excimer-Laser mit einer Wellenlänge  $\lambda = 248 \text{ nm}$  (*COMPexPro 201F; Coherent*). Die Schichten wurden auf einseitig polierten YSZ(100) (9.5 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), D:  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ , Einkristallen (*CrysTec*) abgeschieden. Für strukturelle Untersuchungen wurden zusätzlich Saphir(0001) Einkristalle in den gleichen Dimensionen und ebenfalls einseitig poliert verwendet (*CrysTec*). Vor jeder Abscheidung wurde das Target abgeschliffen, mit Ethanol p.A. abgespült und mit  $\text{N}_2$  abgeblasen. Der Basisdruck der Kammer vor Einstellen der Gasatmosphäre betrug immer um die  $5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . Die spezifischen Abscheidparameter für die verwendeten Targetmaterialien (siehe Abschnitt 3.1.2 und 3.1.3) sind in Tabelle 1 zu finden.

Tabelle 1 PLD-Parameter für AZO und GDC-Dünnschichten

Target-material	Laser Energie [mJ]	Pulsrate [Hz]	Target-Substrat- Abstand [mm]	Substrattemperatur [°C]	$\text{pO}_2^*$ [mbar]
AZO	250	10	60	RT	$2 \times 10^{-2}$
GDC	400	5	60	650	$4 \times 10^{-2}$

\*Alphagaz Sauerstoff 1, Air Liquide

### 3.1.2 AZO-Target für Pulsed Laser Deposition

Im ersten Schritt der Herstellung wurde durch Verreiben von ZnO Pulver (99.0%; *Sigma-Aldrich Co.*) mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Pulver (99.998%; *Sigma-Aldrich Co.*) im Massenverhältnis 98:2 ( $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in einer Achat-Reibschale ein homogenes weißes Pulver erzeugt. Ein Teil davon wurde im zweiten Schritt kaltisostatisch bei ungefähr 240 MPa und einer Haltezeit von 1 min zu einem zylindrischen Pellet (Durchmesser ca. 12 mm; Dicke ca. 5 mm) gepresst. Dazu wurden Silikonformen verwendet. Beim dritten Herstellungsschritt wurde der Grünkörper mit dem in Abbildung 20 dargestellten Temperaturprogramm an Luft gesintert.

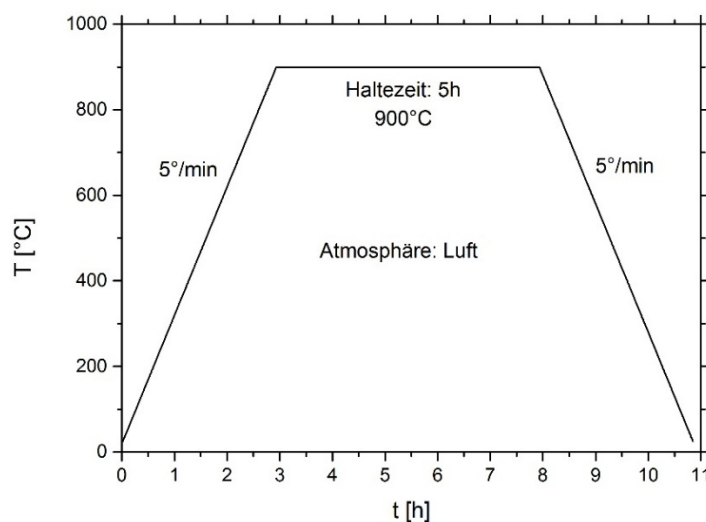


Abbildung 20 Temperaturprogramm AZO-Target-Sinterung

Nach dem Sintern ist das Material weiß, wird jedoch beim Abschleifen an den geschliffenen Stellen dauerhaft leicht gelblich, genauso wie eine Vergleichsprobe aus reinem ZnO. Der letzte Schritt bestand aus Aufkleben des gesinterten Pellets auf einen Targethalter aus Edelstahl mit speziellem Zweikomponenten-Keramikleber (*DURALCO 4700 HAT, Polytec PT*).

Abbildung 21 zeigt das Diffraktogramm eines fertigen AZO-Targets inklusive Zuordnung der einzelnen Reflexe zu den kristallographischen Orientierungen der hexagonalen Wurtzitstruktur von ZnO (PDF: 01-070-8070). Das Diffraktogramm wurde mit einem *PANalytical X'Pert Powder* Pulverdiffraktometer mit  $\beta$ -gefilterter Cu-K $\alpha$  Strahlung in Bragg-Brentano Geometrie aufgenommen.

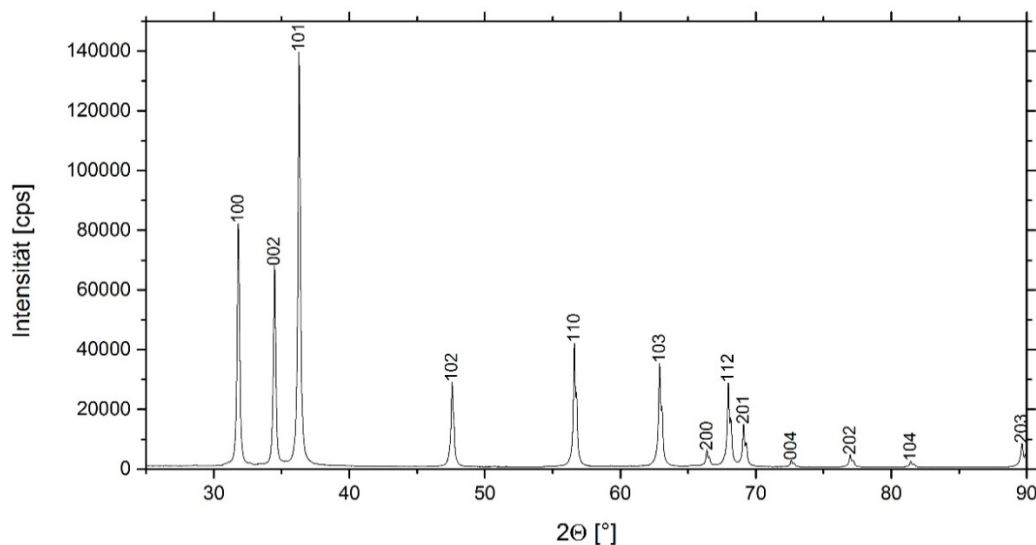


Abbildung 21 Diffraktogramm eines AZO-Targets mit Zuordnung der Reflexe zu den Kristallebenen von hexagonalem ZnO

Bei genauerer Betrachtung des Diffraktogramms (Abbildung 22), können einige kleine Peaks beobachtet werden. Fast alle dieser kleinen Reflexe können auf die Phase ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zurückgeführt werden. Die roten Linien in der Grafik repräsentieren diejenigen Winkel, an denen Peaks für ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF: 04-014-1595) zu erwarten sind. Zu beachten ist, dass diese Linien keine Information über die Intensitätsverteilung enthalten. Es ist gut zu sehen, dass das Diffraktogramm mit den Datenbankeinträgen zusammenpasst. Ein Teil des Targets besteht aus ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase. Die Entstehung dieser Phase ist thermodynamisch begünstigt und wird häufig in der Literatur berichtet [30].

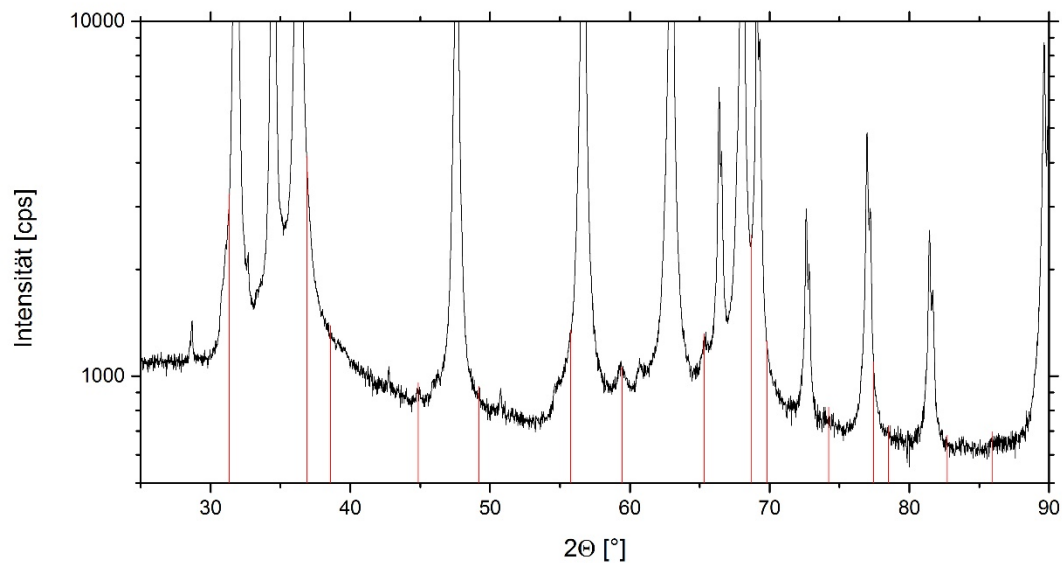


Abbildung 22 Logarithmiertes Diffraktogramm eines AZO-Targets mit Kennzeichnung der Reflexpositionen für die  $ZnAl_2O_4$ -Phase

Alle Targets, die zum Einsatz kamen (insg. 2), zeigen bei Röntgenbeugungsversuchen das gleiche Bild.

### 3.1.3 GDC-Target für Pulsed Laser Deposition

Das Target aus GDC wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht selbst hergestellt, sondern von vorangegangenen Arbeiten übernommen. Zur Herstellung wurde kommerziell erhältlich GDC-Pulver (*Treibacher Industrie AG*) kaltisostatisch zu Pellets gepresst (ca. 240 MPa) und der Grünkörper anschließend 2x5 h bei 1550°C an Luft gesintert.

### 3.1.4 Schichtdicken der PLD-Schichten

Die Schichtdicke, der mittels PLD erzeugten AZO-Schichten, wurde anhand repräsentativer Proben im Rasterelektronenmikroskop (*Quanta 200 FEGSEM, FEI*) bestimmt. Dazu wurden beschichtete Substrate in der Mitte gebrochen und im Elektronenmikroskop die Querschnitte der Bruchstellen betrachtet. Da der überwiegende Teil einer Probe nicht elektronisch leitend ist (Substrat), mussten die Proben vor Betrachtung mit 5 nm Gold beschichtet werden.

Im Folgenden sind Aufnahmen zweier Proben mit unterschiedlicher Abscheidedauer und folglich unterschiedlichen Schichtdicken zu sehen.

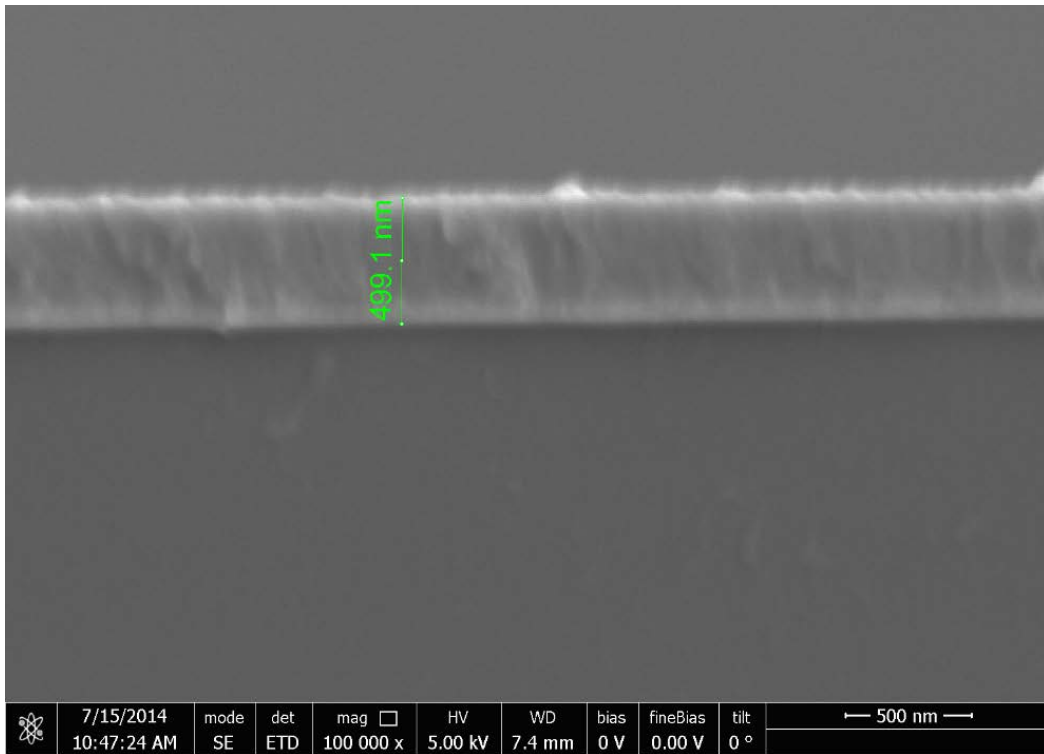


Abbildung 23 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnittes einer AZO-Dünnschicht bei 33 min Abscheidedauer

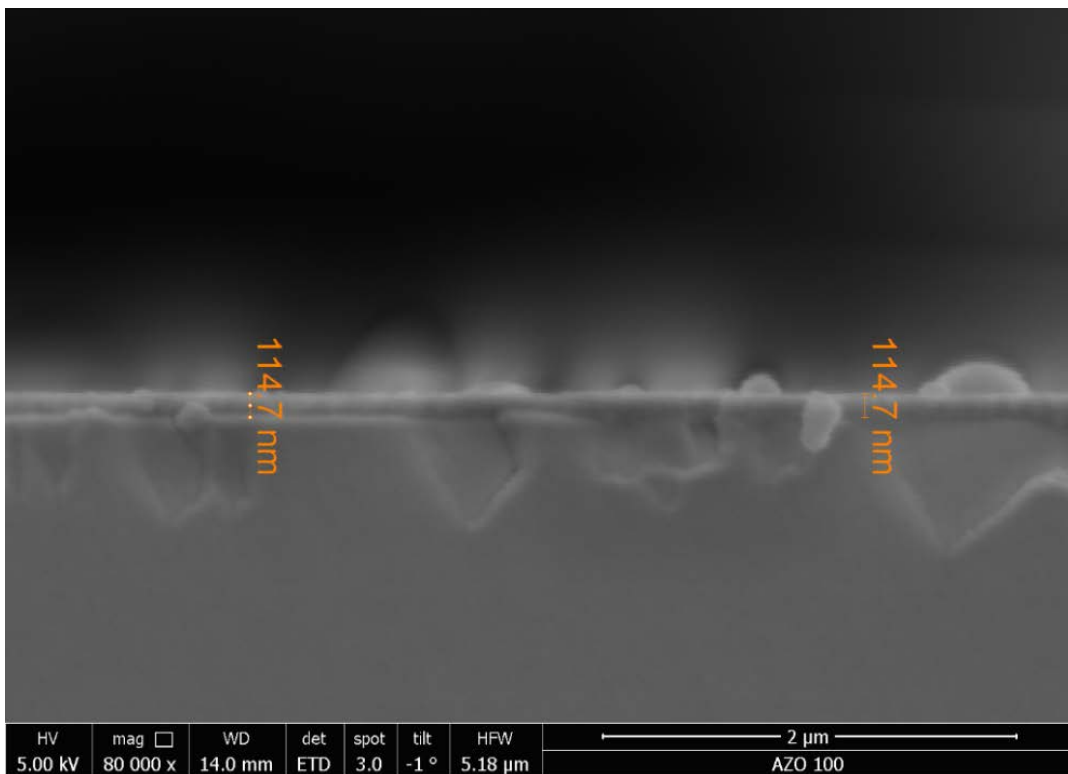


Abbildung 24 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnittes einer AZO-Dünnschicht bei 6,6 min Abscheidedauer

Die Schichtdicke hängt linear mit der Abscheidedauer zusammen. Es kann somit eine Abscheiderate von  $15.15 \text{ nmmin}^{-1}$  angenommen werden. Die Abscheiderate von GDC ist in der Arbeitsgruppe bekannt und beträgt  $13.3 \text{ nmmin}^{-1}$ .

In Tabelle 2 sind die bei gegebenen Parametern (siehe Tabelle 1) und gewählter Abscheidedauer erhaltenen Schichtdicken zusammengefasst.

Tabelle 2 AZO und GDC Schichtdicken

Material	Abscheidedauer [min]	Schichtdicke [nm]
AZO	33	500
AZO	6.6	100
GDC	15	200

## 3.2 Charakterisierung der AZO-Dünnschicht

### 3.2.1 Strukturuntersuchung mittels XRD

Strukturelle Untersuchungen wurden mit einem *Brucker D8 Discover mit GADDS (Generalized Area Detection Diffraction System)* in Bragg-Brentano Geometrie durchgeführt. Die Proben hatten eine Schichtdicke von 500 nm und wurden während den Messungen rotiert. Der Primärstrahl war  $\beta$ -gefilterte Cu-K $\alpha$  Strahlung. Die Messdauer pro Frame betrug 200 s. Als Substrate kamen YSZ und Saphir Einkristalle zum Einsatz.

Die im Ergebnisteil präsentierten eindimensionalen Diffraktogramme wurden erhalten, indem über einen sehr schmalen Chi-Bereich, der den Substratreflex einschließt, integriert wurde. Der gesamte  $2\theta$ -Bereich wurde durch überlappendes Aufsummieren ( $5^\circ$  in  $2\theta$ ) der einzelnen Frames abgebildet. Die Abbildung 25 zeigt einen Frame, in dem der punktförmige Einkristallreflex des Substrates (Saphir) und das Signal der AZO-Schicht deutlich zu erkennen sind.

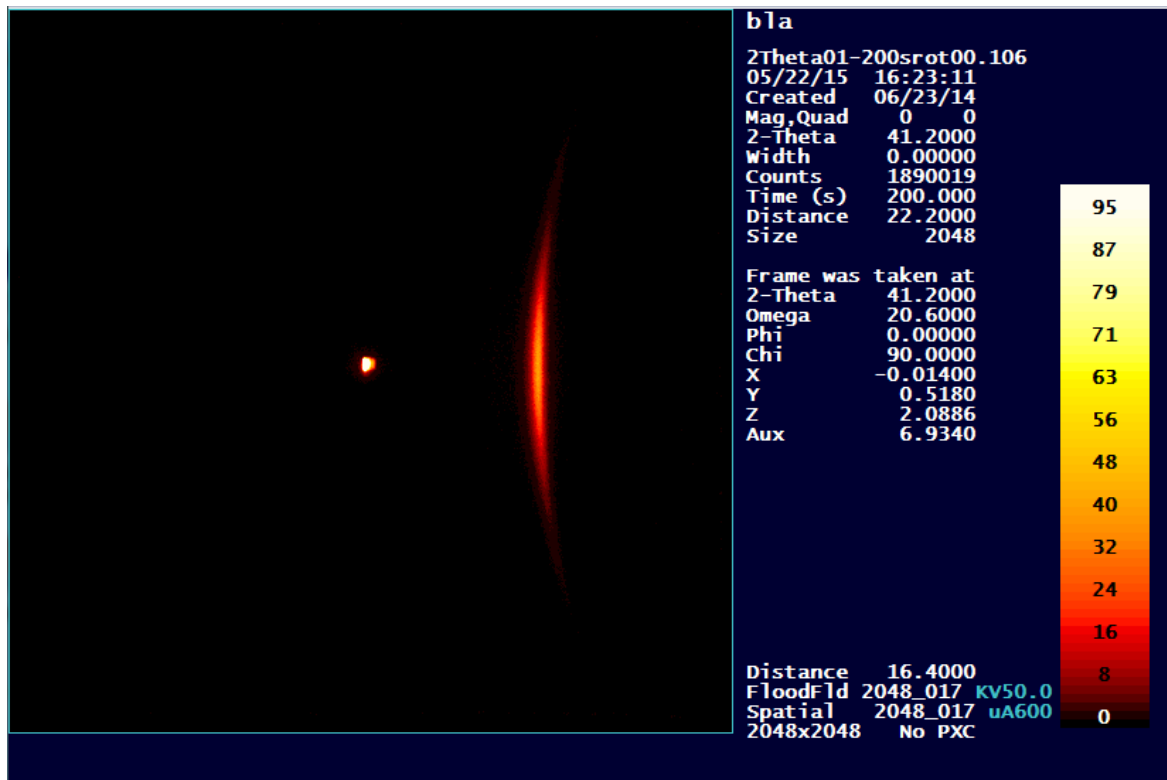


Abbildung 25 Frame bei  $2\theta=41^\circ$  in dem Substratreflex (punktförmig) und Schichtreflex zu sehen sind

Zur Analyse der Diffraktogramme wurde *Panalytical's X'pert Highscore* Software benutzt.

### 3.2.2 Van der Pauw Methode

Der Messaufbau erlaubt die Bestimmung des spezifischen Widerstandes bei unterschiedlichen Temperaturen und/oder unterschiedlichen Atmosphären nach der vdP-Methode (siehe 2.2.1). Die Probe wird am Ende des sogenannten Messschwertes aufgelegt und mit zwei Klammern eingespannt (Abbildung 26). Die Klammern dienen zur Fixierung der Probe und fungieren gleichzeitig auch als elektrische Kontakte.



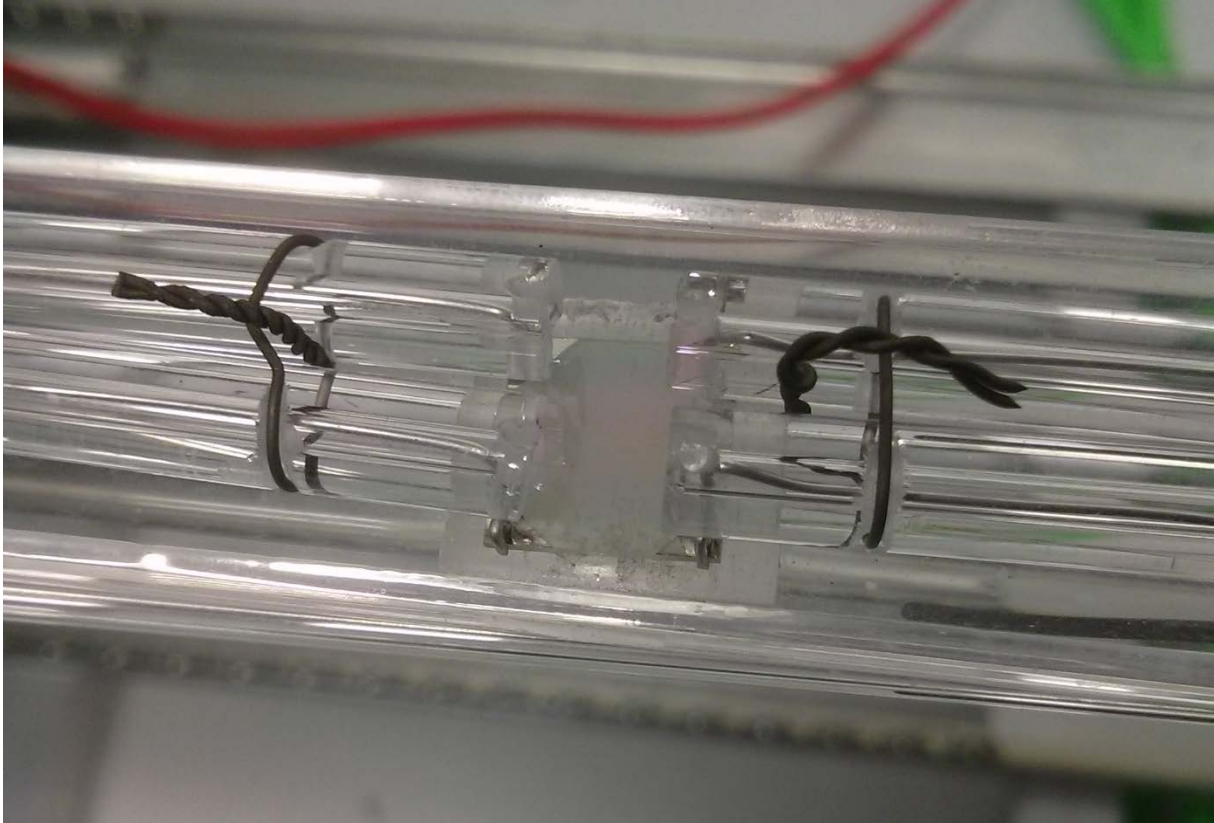


Abbildung 26 VdP-Setup: Offenes Messschwert mit kontaktierter Probe

Ist die Probe eingespannt und die Kontaktierung überprüft, wird ein Quarzmantel über das Schwert montiert und das System anschließend in einen Rohrofen (SR 40-200/12; Gero) eingeführt (Abbildung 27). Das Rohr des Ofens ist mit einem geerdeten Gitter ausgekleidet, um eventuelles Rauschen durch den stromdurchflossenen Ofen zu minimieren.

Die Temperatur wird über ein Thermoelement (TYP K), das sich Nahe der Probe befindet, mit einem Multimeter (Keithley 2000; Keithley Instruments) ausgelesen. Über Durchflussregler (FC 7700C; Aera) kann in Kombination mit einer Steuereinheit (ROD-4; Aera) eine definierte Gasatmosphäre eingestellt werden (siehe 3.2.2.3). Standardmäßig wird der Gasraum 30 min bei 200 sccm gespült um Restgase zu entfernen. Danach wird der Durchfluss auf 50 sccm abgesenkt. Die aktiven, stromführenden Terminals werden von einer Source Meter Unit (Keithley 2410; Keithley Instruments) versorgt und ausgelesen. Die Spannung an den inaktiven Terminals wird von einem Multimeter (Keithley 2000; Keithley Instruments) aufgezeichnet. Mit eigens programmierter Software („JavaLab“) lassen sich Spannung, Strom und Widerstand an der Source Meter Unit als auch die Spannung am Multimeter sowie die Temperatur aufzeichnen. Des Weiteren ist es mit der Software möglich, vollautomatisch Gas- und Temperaturwechsel vorzunehmen. Der Messaufbau erlaubt jedoch kein automatisches Vertauschen der Kontakte. Um dies vorzunehmen, gibt es eine externe manuelle Umschaltbox zwischen Messschwert und Impedanzanalysator.

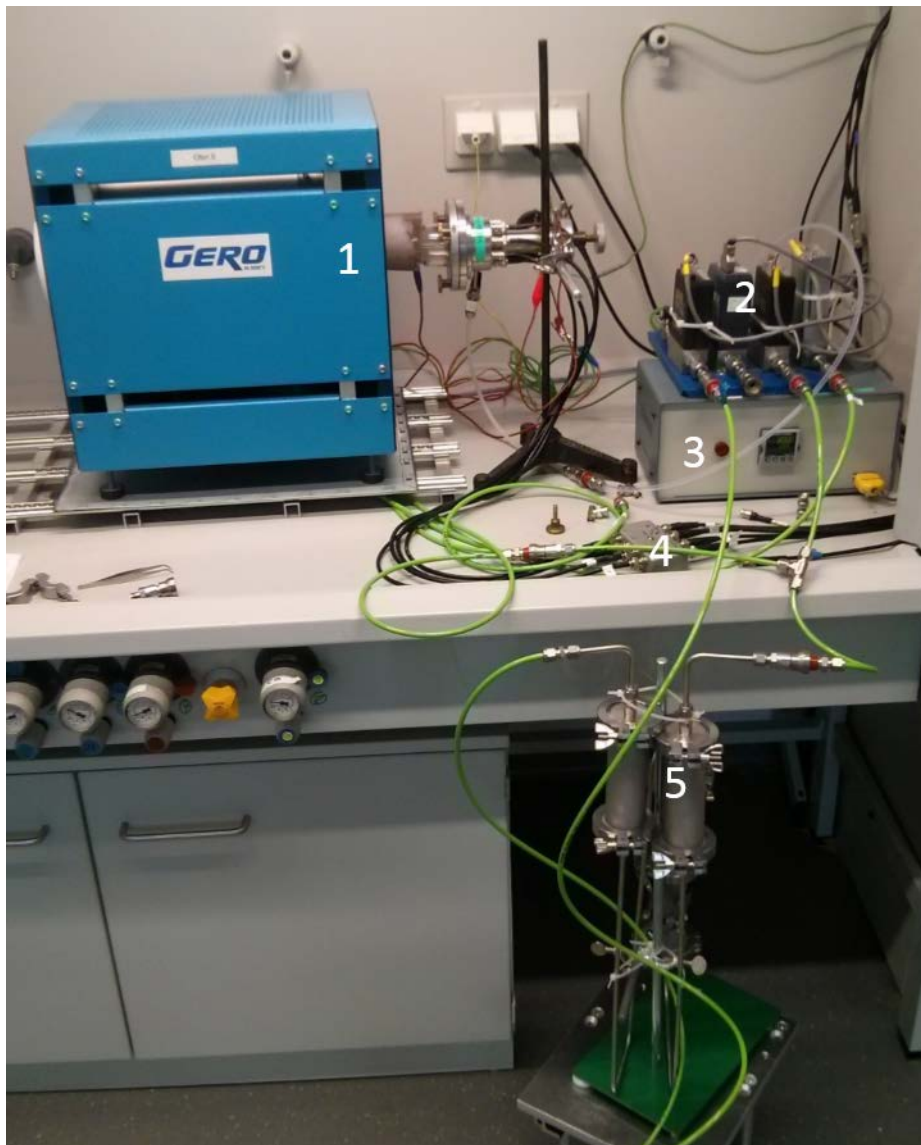


Abbildung 27 Übersicht VdP-Setup: Ofen mit eingeführtem Messschwert (1); Durchflussregler (2); Ofenregler (3); Umschaltbox (4); Gasbefeuchtungssystem (5)

Die Kontaktierung der AZO-Schicht ausschließlich über die Klammern erwies sich in der Praxis als suboptimal. Deswegen wurden die Ecken der Proben mit Pt durch Sputtern (*MED 020 Coating System und MCS 010 Control System, BAL-TEC*) beschichtet. Als Maske diente ein weiteres 10x10 Substrat-Plättchen, das im 45°-Winkel auf die zu beschichtende Probe aufgelegt wurde. Mit den in Tabelle 3 angegebenen Parametern werden die Pt-Schichten 200 nm dick. Zusätzlich dazu muss die Probe nach dem Sputtern an allen vier Kanten abgeschliffen werden. Ohne diesen Schritt ist nicht auszuschließen, dass Strom über die Seitenflächen des Substrates fließt und die Messergebnisse verfälscht. Eine zur Messung bereite Probe ist in Abbildung 28 zu sehen.

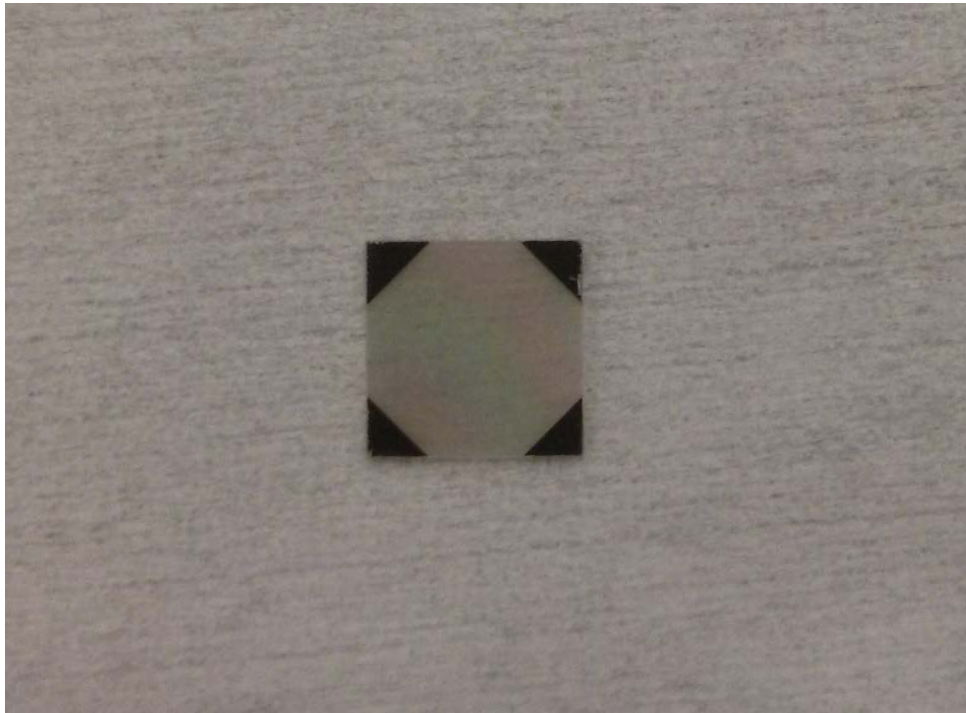


Abbildung 28 VdP-Probe mit Pt-Dünnschichtkontakten an den Ecken

Tabelle 3 Sputterparameter für Pt-Kontakte auf vdp-Probe

Sputterstrom [mA]	Ar Druck [mbar]	Sputterrate [ $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Abscheidedauer [s]
100	$2 \times 10^2$	0.7	290

### 3.2.2.1 Messvorgang und Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit aus den vdp-Daten

Die vdp-Proben wurden potentiostatisch mit einer Set-Spannung ( $U_{\text{set}}$ ) von 10 mV gemessen. Der 4-Punkt-vdp-Widerstand ( $R_{\text{AB,CD}}$  bzw.  $R_{\text{BC,DA}}$ ) wird erhalten aus den Stromwerten der Source Meter Unit ( $i_{\text{AB}}$  bzw.  $i_{\text{BC}}$ ) und den Spannungswerten am Multimeter ( $u_{\text{CD}}$  bzw.  $u_{\text{DA}}$ ). Zur Elimination von auftretenden Offsetspannungen (hauptsächlich Thermospannungen) wurden bei jeder Temperatur jeweils 18 Messpunkte mit positiver und negativer Set-Spannung aufgezeichnet. Aus den 36 Wertepaaren ( $i_{\text{AB}}:u_{\text{CD}}$  bzw.  $i_{\text{BC}}:u_{\text{DA}}$ ) wurde anschließend mittels linearer Regression der 4-Punkt-vdp-Widerstand aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet.

Da der Messaufbau kein automatisches Vertauschen der Kontakte erlaubt und es bei längeren Zyklen nicht immer möglich ist durch manuelles Umschalten sowohl  $R_{\text{AB,CD}}$  als auch  $R_{\text{BC,DA}}$  direkt zu messen, wurde häufig nur in einer Stellung gemessen. Der zweite für die vdp-Formel (siehe Formel 18) benötigte Widerstandswert wurde dann mit Hilfe eines zuvor bestimmten Geometriefaktors

berechnet. Dieser wurde erhalten, indem zu Beginn eines Zyklus beide Widerstandswerte gemessen und anschließend das Verhältnis der beiden zueinander berechnet wurde.

### 3.2.2.2 Fehlerabschätzung

Die Kontaktierung der Probe über die gesputterten Pt-Kontakte weicht von der idealen punktförmigen Kontaktierung am Rand der Probe, die theoretische Voraussetzung für die Anwendung des vdP-Theorems ist, ab. Aus diesem Grund wurden numerische Berechnungen mit der Software *COMSOL Multiphysics* gemacht, die Aufschluss über etwaige Fehler geben sollen. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist ein systematischer Fehler von 4%, wobei der Fehler die Widerstände geringer ausfallen lässt. Die Abbildung 29 zeigt die berechnete Spannungsverteilung für die gewählte vdP-Probengeometrie.

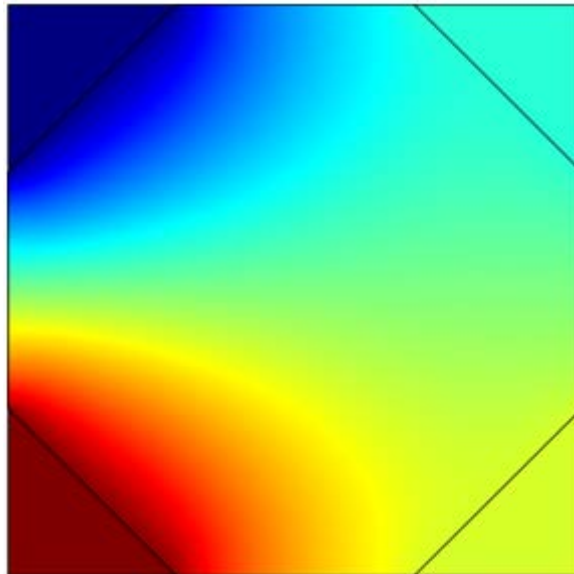


Abbildung 29 Graphische Darstellung der Spannungsverteilung für die vdP-Probengeometrie

Der Einsatz von YSZ-Einkristallen als Substrat bei vdP-Messungen verursacht einen vernachlässigbaren Fehler, da sich die Leitfähigkeiten bei den gemessenen Temperaturen um mindestens mehrere Größenordnungen ( $10^4$ ) unterscheiden.

### 3.2.2.3 Gasatmosphäre

Die reduzierende Arbeitsatmosphäre war bei allen Messungen eine Mischung aus  $H_2$ ,  $H_2O$  und Ar. Um diese zu erzeugen, wurde eine kommerziell erhältliche Gasmischung bestehend aus 2.4%  $H_2$  in Ar (ARCAL 10; Air Liquide) befeuchtet. Das Wasser dient einerseits zur Einstellung eines definierten Sauerstoffpartialdrucks und andererseits wird es bei elektrochemischen Messungen als Reaktionspartner benötigt (vgl. Formel 3).

Das Gasbefeuchtungssystem (Abbildung 30) erlaubt keine differenzierte Einstellung des  $H_2O$  Partialdruckes. Es kann jedoch bei hinreichend langsamem Gasdurchfluss angenommen werden, dass das durchströmende Gas mit  $H_2O$  gesättigt wird. Bei einer Umgebungstemperatur von 23°C und Normdruck (101,325 kPa) entspricht der  $H_2O$  Sättigungpartialdruck 28 mbar [31]. Der  $H_2$  Partialdruck wird mit 24 mbar angenommen. Anhand dieser Partialdrücke und thermochemischen Daten [32], kann der sich durch die Knallgasreaktion (Formel 3) im System einstellende Sauerstoffpartialdruck ( $p_{O_2}$ ) für unterschiedliche Temperaturen berechnet werden (Tabelle 4).

Tabelle 4 Berechnete Sauerstoffpartialdrücke bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [°C]	$p_{O_2}$ [mbar]
350	$2.67 \times 10^{-36}$
400	$3.02 \times 10^{-33}$
450	$1.30 \times 10^{-30}$
500	$2.59 \times 10^{-28}$
550	$2.73 \times 10^{-26}$
600	$1.70 \times 10^{-24}$
650	$6.79 \times 10^{-23}$



Abbildung 30 Gasbefeuchtungssystem

### 3.3 Herstellung von Modellmikroelektroden

#### 3.3.1 Probenaufbau

In Abschnitt 2.3 wurde schon auf den Aufbau der Mikroelektroden eingegangen. An dieser Stelle soll der Aufbau einer gesamten Probe erläutert werden.

Eine Probe für Mikromessungen besteht aus einem  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$  YSZ-Einkristall Substrat (gleich wie in 3.1.1), auf dem sich 120 Mikroarbeitselektroden befinden. Es gibt drei unterschiedliche Fingergeometrien für den AZO-Stromsammler (Abbildung 31), die anhand des Abstandes zwischen den Fingern ( $d_f$ ) in groß, mittel und klein unterteilt werden. Die relevanten Abmessungen sind in Abbildung 32 dargestellt und in Tabelle 5 angeführt. Die Hälfte der „Finger“ ist kurzgeschlossen. Somit gibt es sechs unterschiedliche Elektrodenarten. Zusätzlich sind noch zwei weitere, größere Elektroden ( $1.5 \times 10 \text{ mm}^2$ ) auf dem Substrat, die bei elektrochemischen Messungen als Gegenelektrode (GE) dienen.

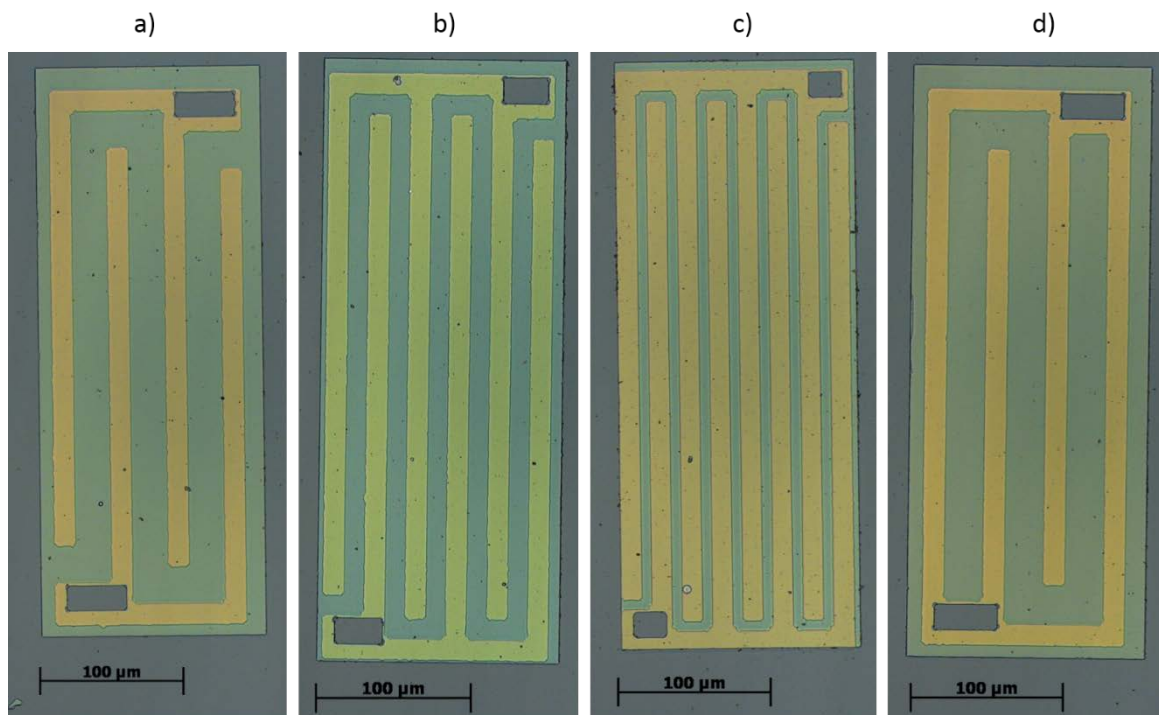


Abbildung 31 Mikroelektroden mit Stromsammler in Fingergeometrie a) „groß“ b) „mittel“ c) „klein“ d) „groß kurzgeschlossen“

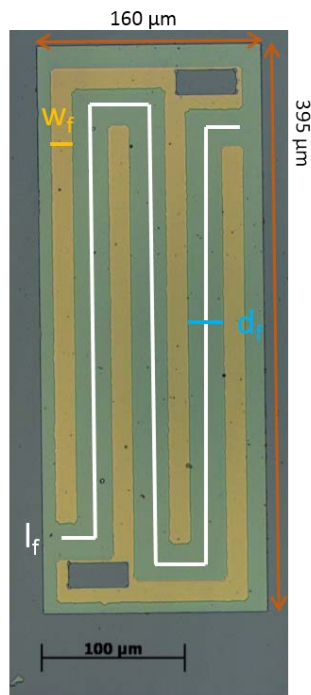


Abbildung 32 Mikroelektrode mit Kennzeichnung wesentlicher geometrischer Abmessungen

Tabelle 5 Abmessungen der Fingergeometrie-Mikrostrukturen des Stromsammlers

Bezeichnung	Anzahl Finger	Fingerbreite $w_f$ [ $\mu\text{m}$ ]	Fingerabstand $d_f$ [ $\mu\text{m}$ ]	Mäanderlänge $l_f$ [ $\mu\text{m}$ ]	Effektiver Umfang Fingergeometrie $c_f$ [ $\mu\text{m}$ ]
groß	4	15	25	1160	985
mittel	6	15	11.7	1840	1052
klein	8	15	5	2625	1090

### 3.3.2 Arbeitsschritte Probenherstellung

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit dem praktischen Aspekt der Probenherstellung. Insgesamt sind drei grundlegende Arbeitsschritte durchzuführen:

- Dünnschichterzeugung mittels Pulsed Laser Deposition (PLD),
- Mikrostrukturierung durch Fotolithographie und
- Ionenstrahlätzen

Die genaue Abfolge der Arbeitsschritte ist abhängig davon, ob AZO auf (top) oder unter (bottom) der GDC-Schicht aufzubringen ist. Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen den schematischen Probenherstellungsverlauf für den jeweiligen Fall.

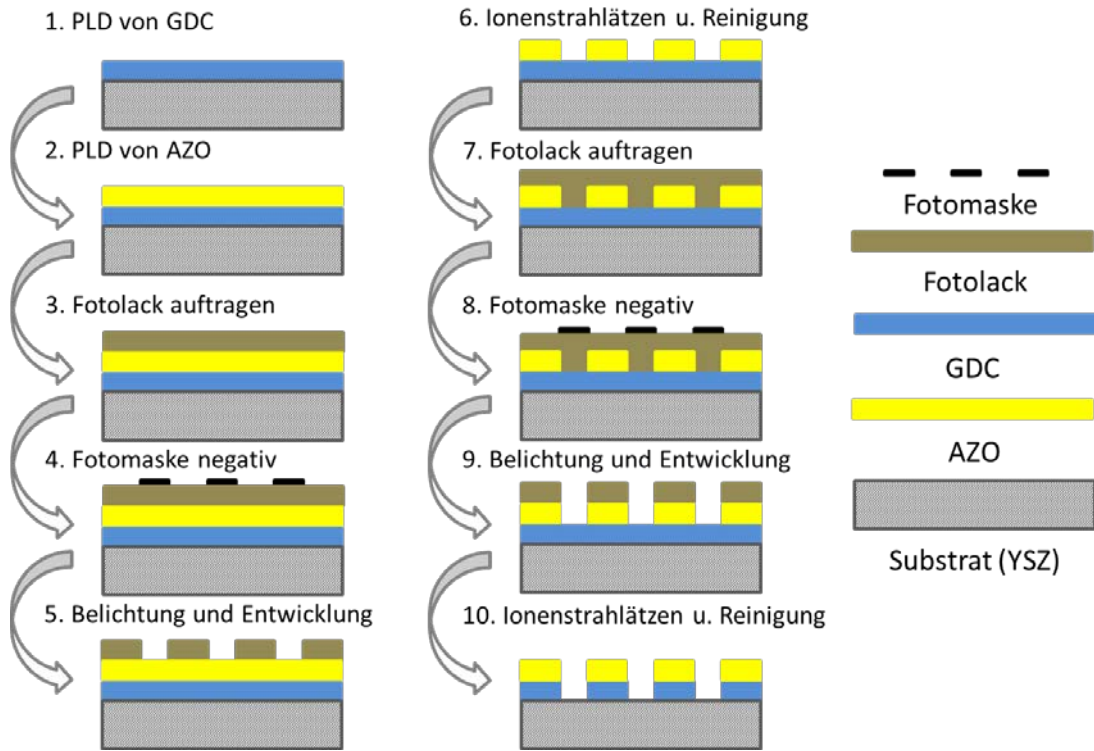


Abbildung 33 Schematischer Probenherstellungsablauf für Proben mit AZO-Mikrostruktur oberhalb der GDC-Schicht („top“)

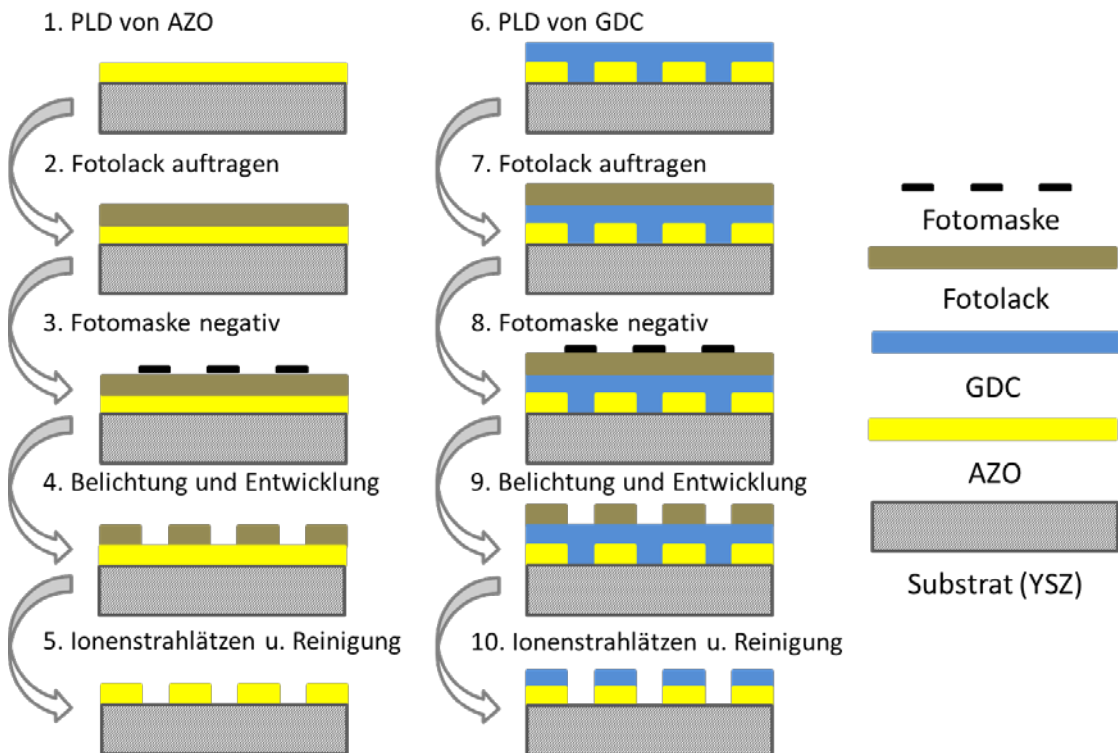


Abbildung 34 Schematischer Probenherstellungsablauf für Proben mit AZO-Mikrostruktur unterhalb der GDC-Schicht („bottom“)



Die genauen Arbeitsschritte und Parameter zu den jeweiligen Operationen sind in den folgenden Abschnitten (3.3.2.1, 3.3.2.2, 3.3.2.3) beschrieben.

Aus ökonomischen Gründen wurde jede fertige Probe in vier ähnlich große Stücke zerbrochen. Nach diesem Schritt ergibt sich ein Größenverhältnis von Arbeits- zu Gegenelektrode von ca. 1:125. Zusätzlich wurde auf die GE eine poröse Pt- Schicht durch Aufpinseln von Pt-Paste (*C51002P6, Gwent Group*) aufgetragen. Aufgrund dieser Maßnahmen, kann davon ausgegangen werden, dass der Beitrag der GE zur Impedanz vernachlässigt werden kann. Abbildung 35 zeigt ein zur Messung vorbereitetes Bruchstück.

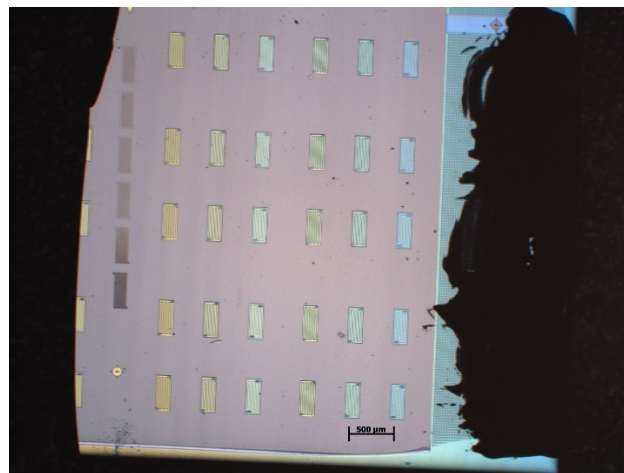


Abbildung 35 Zur Messung vorbereitetes Bruchstück (ca. 5x5 mm<sup>2</sup>) einer ursprünglich 10x10 mm<sup>2</sup> großen Probe mit aufgetragener Pt-Paste (rechts)

### 3.3.2.1 PLD

Die Beschreibung des PLD-Systems und eine genaue Darstellung der Schichtherstellung sind in Abschnitt 3.1.1 zu finden. Für die Mikroelektroden wurden 100 nm dicke AZO-Schichten sowie 200 nm dicke GDC-Schichten abgeschieden.

### 3.3.2.2 Fotolithografie

Bei der Fotolithografie wird im ersten Schritt Fotolack (*ma-N 1420 Negativ Photoresist, Micro Resist Technology*) mittels einem Spincoater (*Delta6RCTT; SUSS MicroTec*) auf die Probe aufgebracht. Der getrocknete Fotolack wird im nächsten Schritt mikrostrukturiert, indem eine Maske mit der gewählten Mikrostruktur (Abbildung 36) aufgelegt und die Probe durch diese Maske mit UV-Licht beleuchtet wird. Der Lack härtet an den belichteten Stellen aus, der nicht ausgehärtete Fotolack wird mit einer Entwicklerlösung (*ma-D 533S Developer, Micro Resist Technology*) abgewaschen. Die zurückbleibende Struktur dient zum Schutz der darunterliegenden Schicht beim Ionenstrahlätzen (siehe 3.3.2.3). Nach dem Ätzvorgang wird der restliche Lack mit Ethanol p.A. aufgelöst.

Fotolithografische-Verfahren sind sehr empfindlich auf Schmutz. Aus diesem Grund müssen alle Arbeitsschritte zur Herstellung einer mikrostrukturierten Lackschicht in einem Reinraum mit Flowbox durchgeführt werden. Parameter zu den einzelnen Arbeitsschritten sind in Tabelle 6 angeführt.

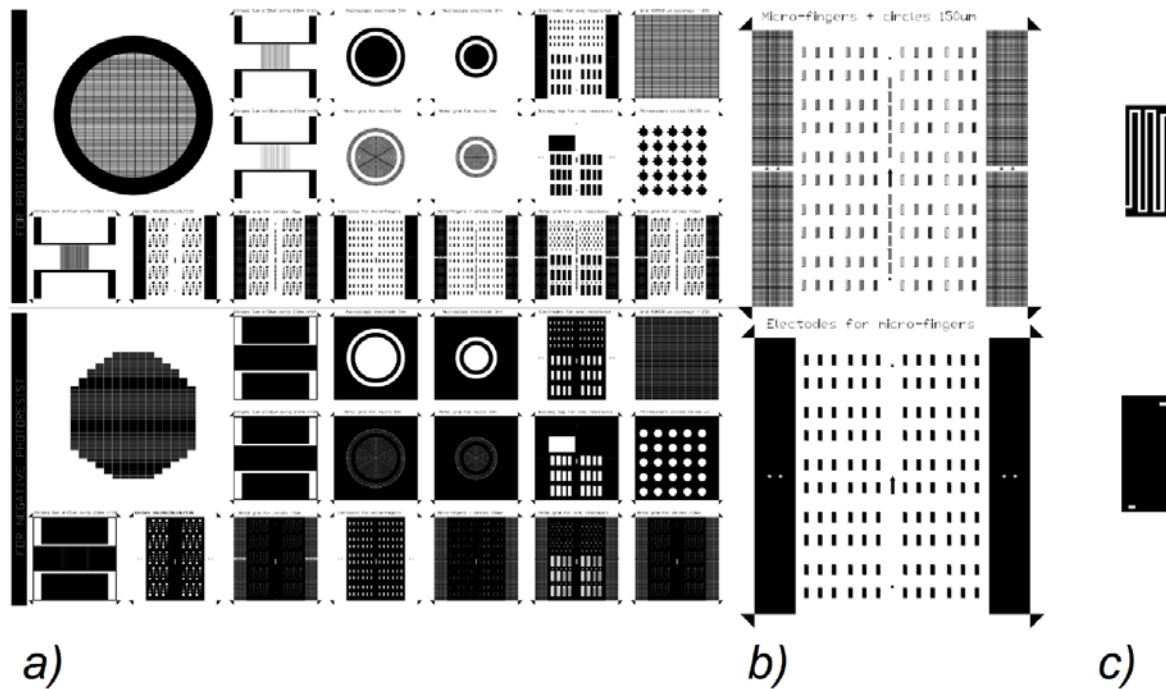


Abbildung 36 Fotomaske: a) Überblick gesamte Maske b) Nötige Teilbereiche der Maske für Mikroelektroden "Fingergeometrie" c) Masken für einzelne Elektrode

Tabelle 6 Parameter Fotolithografie

Parameter	Wert
Menge Fotolack	100 $\mu$ l
Drehzahl Spincoater	80 rps / 40 s
Trocknungstemperatur	100°C
Trocknungsdauer	2 min
Belichtungsdauer	40 s
Entwicklungsdauer	50-60 s

### 3.3.2.3 Ionenstrahlätzen

Das Ionenstrahlätzen ist ein physikalisches Trockenätzverfahren, das auf Kathodenzerstäubung (Sputtern) basiert. Der Ätzangriff erfolgt über Ar<sup>+</sup>-Ionen, deren kinetische Energie ausreichend hoch ist, um Atome aus dem Substrat herauszuschlagen. Dadurch wird das Substrat ohne chemische Veränderungen abgetragen.

Die Probe wird in der Vakuumkammer auf einen wassergekühlten Tisch aufgelegt. Für guten thermischen Kontakt sorgt Wärmeleitpaste. Vor dem Ätzen wird die Kammer auf einen Basisdruck im 10<sup>-6</sup> mbar Bereich evakuiert. Anschließend werden zuerst Spannungen an der Ionenkanone (*GEN Plasma Source; tectra*) und dann der Ar-Druck eingestellt. Der Ätzvorgang ist beendet, wenn über die gesamte Probe ein rosafarbener (YSZ) bzw. grüner (GDC) Farbschimmer zu erkennen ist.

Tabelle 7 Parameter Ionenstrahlätzen

<b>Einstellungen Sputtergun</b>		
	<i>Strom [mA]</i>	<i>Spannung [kV]</i>
Beam	1-1.5	3-3.5
Extractor	0.05	1.5-2
<b>Sonstige Einstellungen</b>		
	<i>Druck pAr [mbar]</i>	<i>Sputterstrom [mA]</i>
	1x10 <sup>-4</sup> – 1,2x10 <sup>-4</sup>	1.9-2.4
<b>Ätzdauer</b>		
	AZO (100 nm)	10-20
	GDC (200 nm)	35-70

### 3.3.2.4 Lift-off Verfahren als Alternative zu Ionenstrahlätzen

Das Lift-off-Verfahren bietet sich zur Mikrostrukturierung von Dünnschichten, die bei niedrigen Temperaturen bzw. Raumtemperatur abgeschieden werden, an. Zuerst wird der Fotolack aufgetragen und die von der Fotomaske vorgegebene Mikrostruktur auf den Lack durch Belichtung und Entwicklung abgebildet. Dann wird eine Schicht auf diese abgeschieden und anschließend der Lack mit einem Lösungsmittel aufgelöst. Dabei bleiben nur jene Stellen der Schicht erhalten, an denen sich kein Lack befunden hat. Der schematische Ablauf ist in Abbildung 37 illustriert.

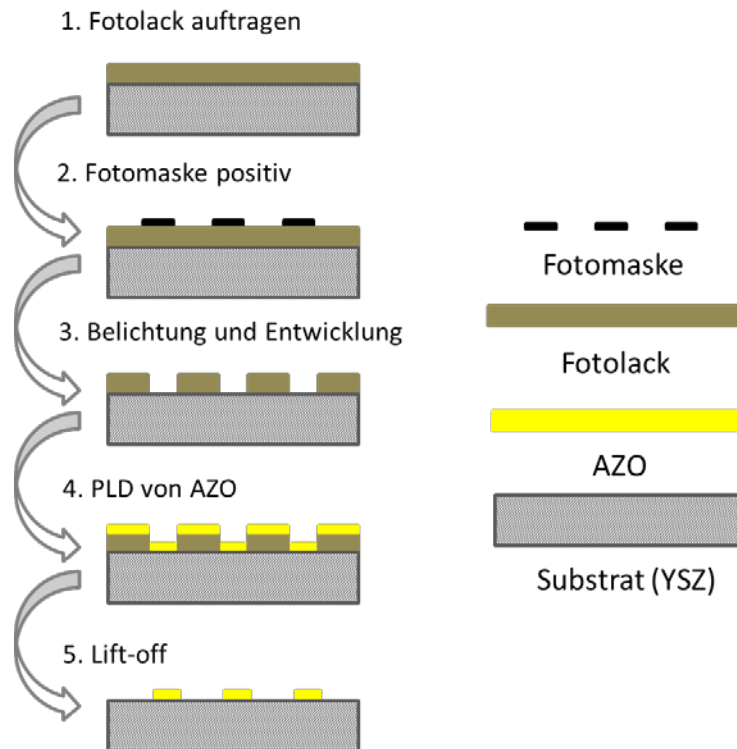


Abbildung 37 Schematischer Herstellungsablauf für Mikrostrukturen mit dem Lift-off-Verfahren

Das Verfahren ist prinzipiell einfacher und weniger aufwendig als Ionenstrahlätzen. Da AZO bei Raumtemperatur abgeschieden wurde, konnte auch mit Lift-off gearbeitet werden. Es wurden mehrere Versuche unternommen, jedoch funktionierte die Technik nie zufriedenstellend. In Abbildung 38 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme einer misslungenen Probe zu sehen. Die gut sichtbaren, gelben Cluster waren ohne Zerstörung der Mikrostrukturen nicht entfernbar. Es handelt sich dabei sehr wahrscheinlich um AZO.

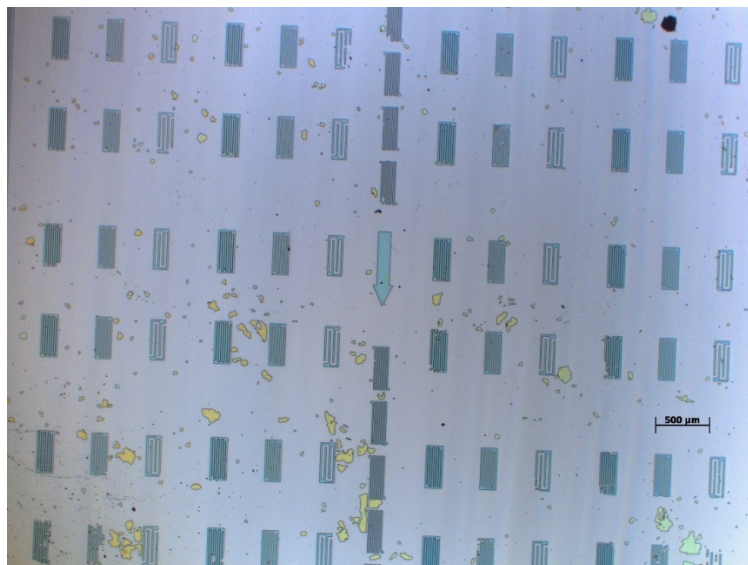


Abbildung 38 Misslungene Probe mit Lift-off-Verfahren

## 3.4 Charakterisierung der Modellmikroelektroden

### 3.4.1 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzmessungen wurden mit einem *Novocontrol Alpha-A High Performance Frequency Analyzer* in Kombination mit einem *Novocontrol POT/GAL 30 V/2 Interface* in einer Vakuum-Mikrokontaktapparatur [33] durchgeführt. Der Frequenzbereich der Messungen betrug standardmäßig 1 MHz bis 100 mHz. In einigen Fällen wurde der niederfrequente Bereich auf 10 mHz ausgeweitet. Die Amplitude der Wechselfspannung betrug immer 10 mV. Die Messungen wurden in reduzierender Atmosphäre durchgeführt. Details zur Gasatmosphäre sind unter 3.2.2.3 zu finden.

#### 3.4.1.1 Aufbau der Vakuum-Mikrokontaktapparatur

In Abbildung 39 ist die Vakuumkammer, das Gasbefeuchtungssystem, der Ofenregler (*Eurotherm 3200*) sowie das über der Vakuumkammer befindliche Mikroskop (*Mitutoyo*) zu sehen.

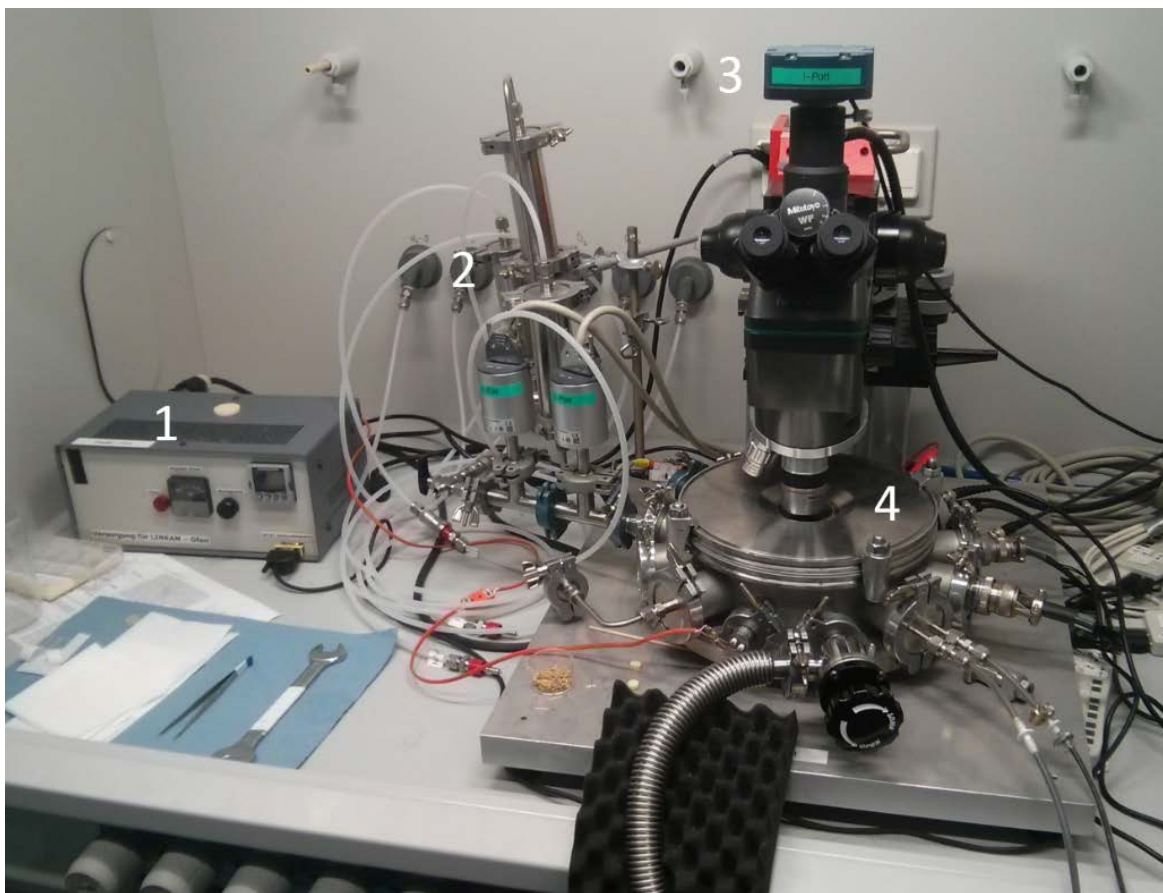


Abbildung 39 Messaufbau der Vakuum-Mikrokontaktapparatur: Ofenregler (1); Gasbefeuchtungssystem (2); Lichtmikroskop + Kamera (3); Vakuumkammer (4)

Im Inneren der Vakuumkammer (Abbildung 40) befindet sich ein kleiner Keramikofen (*Linkam TS1000 EV 17/3*) mit integriertem Thermoelement (Typ S). Zum Schutz der umliegenden Komponenten ist der Ofentisch wassergekühlt. Mit Hilfe von drei Mikromanipulatoren (*Newport Agilis*) kann die Probe mit den eingespannten Wolfram-Nadeln (*Karl Suss America, Inc.*) elektrisch kontaktiert werden. Die Steuerung erfolgt mittels Computer und kann durch das Mikroskop mit Kamera ebenfalls am Computer beobachtet werden. Dadurch ist eine präzise Kontaktierung der Mikrostrukturen ohne manuelle Berührung der Apparatur möglich.

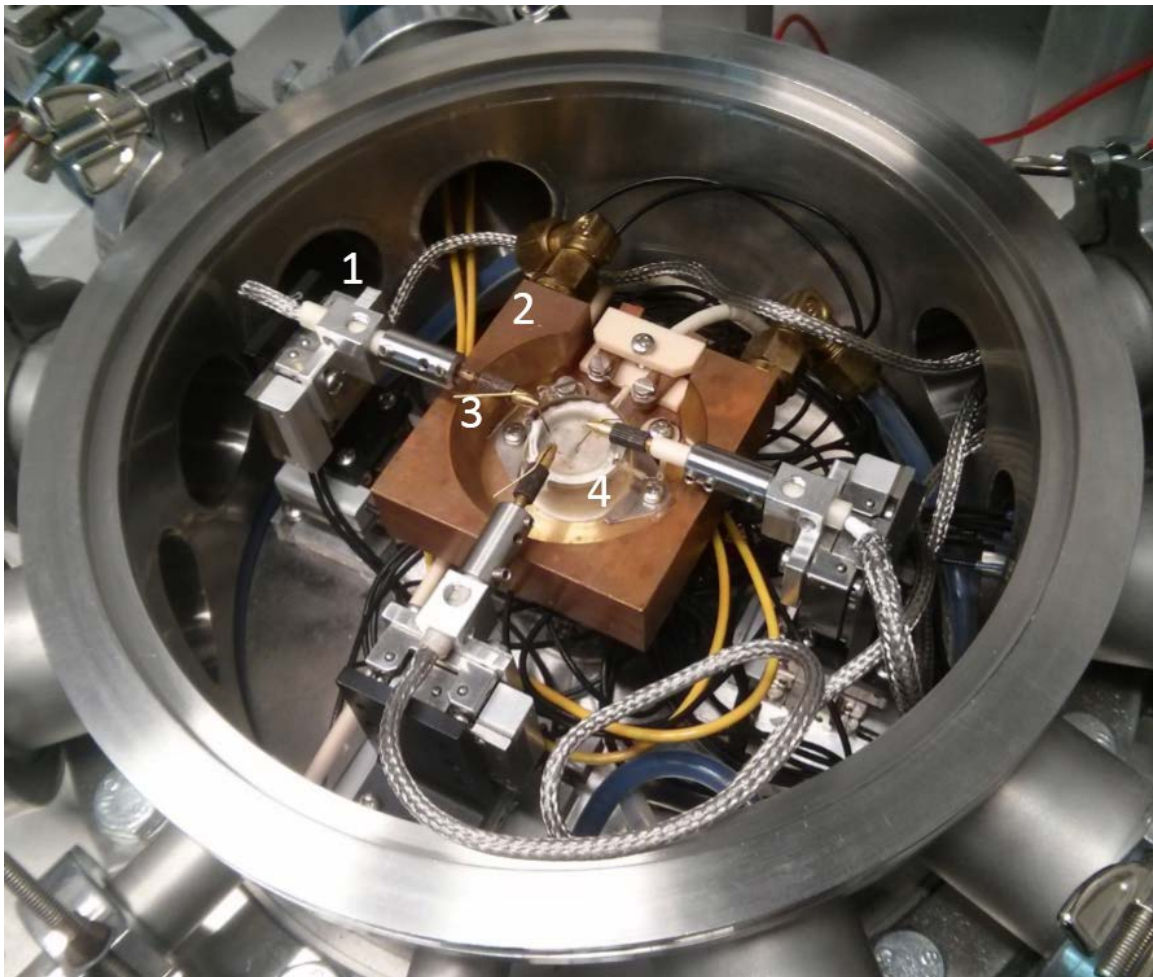


Abbildung 40 Innenraum der Vakuumkammer: Mikromanipulator (1); wassergekühlter Ofentisch (2); eingespannte Wolfram-Nadel (3); Keramikofen (4)

Die Probe wird so positioniert, dass alle (zu messenden) Elektroden mit den Nadeln durch die Mikromanipulatoren erreichbar sind. Anschließend wird die Kammer mit einer Drehschiebervakuumpumpe evakuiert und über ein Ventil mit der Arbeitsatmosphäre befüllt. Zur besseren Entfernung von Restgasen, vor allem Sauerstoff, wird der Vorgang des Evakuierens und Befüllens standardmäßig mehrmals (min. 3x) wiederholt.

Abbildung 41 zeigt die Kontaktierung einer Mikroelektrode mit AZO „top“ durch die Mikroskop-Kamera.

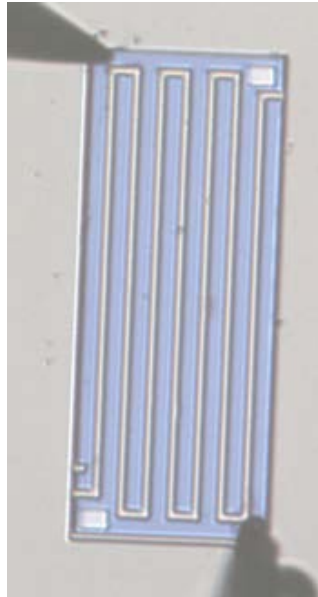


Abbildung 41 Lichtmikroskopische Aufnahme einer mit W-Nadeln kontaktierten Mikroelektrode; AZO "top"

### 3.4.1.2 Fitting der Impedanzspektren und Berechnung der elektrischen Größen

Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte mit dem Programm zView v3.1 (Scribner Associates, Inc) und dem unter Punkt 2.3.1 vorgestellten Ersatzschaltbild. Das Programm berechnet dabei folgende vier Fitparameter:

- CPE-T – entspricht Q aus Formel (33)
- CPE-P – entspricht n aus Formel (33)
- $R_s$  – entspricht dem Widerstand  $R_{off}$
- $R_p$  – entspricht dem Durchmesser des niederfrequenten Halbkreises im Spektrum

Zur Berechnung der chemischen Kapazitäten wurden die Werte von CPE-T und CPE-P mit Formel 33 in echte Kapazitäten umgerechnet und zum quantitativen Vergleich auf das GDC-Volumen einer Mikroelektrode ( $160 \times 395 \times 0.2 \mu\text{m}^3$ ) bezogen.

Der Oberflächeneinbauwiderstand  $R_{surf}$  entspricht dem  $R_p$ -Wert. Dieser wird zum quantitativen Vergleich auf die freie Elektrodenoberfläche bezogen als ASR (area specific resistance) bezeichnet. Die freie Oberfläche  $A_{frei}$  entspricht bei „bot“ Stromsammler der gesamten Elektrodenfläche ( $160 \times 395 \mu\text{m}^2$ ) und berechnet sich für „top“ Stromsammler anhand von Formel 34.

$$A_{\text{frei,top}} = A_{\text{total}} * \frac{d_f}{w_f * d_f} \quad (34)$$

df...Fingerabstand, wf...Fingerbreite

$C_{\text{chem}}$  und  $R_{\text{surf}}$  können nur aus Spektren, die im „echem“ Modus gemessen wurden, berechnet werden! Aus den „in-plane,, Spektren wird der gesamte laterale Widerstand  $R_{\text{ip}}$  zwischen zwei Fingern durch Addition von  $R_s$  mit  $R_p$  („DC-Widerstand“) berechnet. Unter geeigneten Voraussetzungen kann daraus anhand von (35) die elektronische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eon}}$  des Mischleiters bestimmt werden.

$$\sigma_{\text{eon}} = \frac{d_f}{(R_s + R_p) * l_f * d} \quad (35)$$

d...Schichtdicke (200 nm), lf...Mäanderlänge

Die Werte für  $d_f$ ,  $w_f$  und  $l_f$  sind in Tabelle 5 unter 3.3.1 zu finden. Abbildung 42 zeigt einen exemplarischen Fit mit der zView Software.

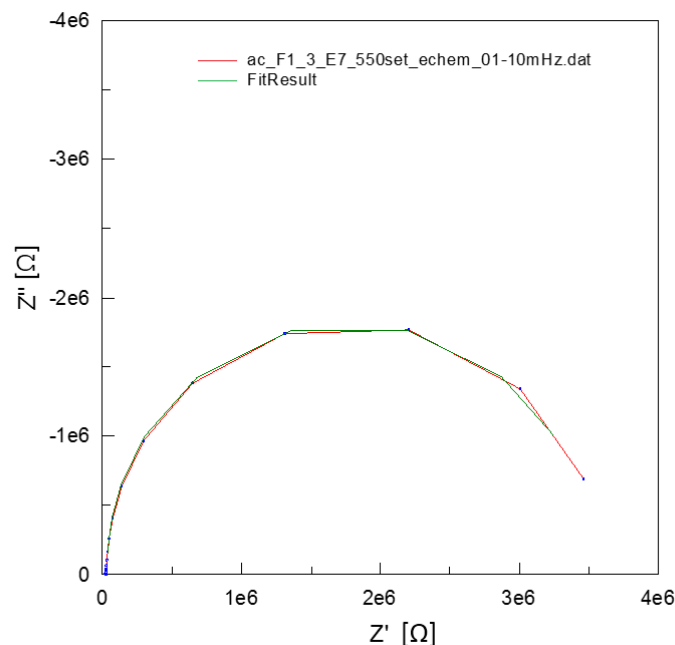


Abbildung 42 Exemplarischer Fit mit dem Programm zView



### 3.4.1.3 Bestimmung der tatsächlichen Elektrodentemperatur

Die Beheizung der Probe erfolgt von unten durch den Keramikofen. Aufgrund dieser Asymmetrie entstehen Temperaturgradienten im System. Zusätzlich gibt es Abkühlungseffekte an den Elektroden durch die metallischen Kontaktnadeln. Die tatsächliche Elektrodentemperatur ist dadurch teilweise deutlich niedriger, als die vom Thermoelement des Ofens ausgelesene (Set-)Temperatur [34].

Zur Bestimmung der genauen Elektrodentemperatur während der Messung, wurde die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten (YSZ) herangezogen. Durch Umstellen der logarithmierten Arrhenius-Gleichung [35] nach T ergibt sich:

$$T = \frac{E_A}{k_B \ln\left(\frac{\sigma_{\text{ion,YSZ}}}{\sigma_0}\right)} \quad (36)$$

Die Werte für  $E_A$  und  $\sigma_0$  des eingesetzten YSZ-Einkristall-Elektrolyten wurden in der Arbeitsgruppe bestimmt und betragen im relevanten Temperaturbereich (200-550°C):

$$E_A = 1.136 \text{ eV}; \sigma_0 = 21091.8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Für kreisrunde Mikroelektroden, deren Durchmesser hinreichend kleiner als die Dicke des darunterliegenden Elektrolyten ist, gilt folgender Zusammenhang:

$$R_{\text{YSZ}} = \frac{1}{2\sigma_{\text{ion,YSZ}}d} \quad (37)$$

$R_{\text{YSZ}}$  ... Ausbreitungswiderstand;  $\sigma_{\text{ion,YSZ}}$  ... ionische Leitfähigkeit YSZ; d ... Durchmesser Mikroelektrode

Der Ausbreitungswiderstand kann im hochfrequenten Bereich der Impedanzspektren bei elektrochemischem Messmodus abgelesen werden [36]. Somit kann über (37) die ionische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{ion,YSZ}}$  bestimmt und mittels (36) die tatsächliche Elektrodentemperatur berechnet werden.

Formel 37 eignet sich in erster Näherung auch für rechteckige Elektroden hinreichend kleiner Fläche. Es wurde ein Äquivalentdurchmesser von  $d = 300 \mu\text{m}$  für die Berechnungen verwendet.

### 3.4.2 Kompatibilitätsprüfungen

Es wurden Versuche durchgeführt, die die chemische Kompatibilität der verwendeten Materialien bei Betriebsbedingungen als Untersuchungsgegenstand hatte. Dazu wurde AZO Pulver mit jeweils einem weiteren Material des Modellsystems (GDC oder YSZ) in einer Achat-Reibschale verrieben, kaltisostatisch zu einem zylindrischen Pellet verpresst und anschließend unter reduzierenden Bedingungen (siehe 3.2.2.3) gesintert. Das AZO Pulver wurde durch Zerstoßen und Mahlen in einer Kugelmühle (*MM40 mit Wolframcarbid Behälter und Mahlkörper; Retsch*) von AZO-Pellets (siehe Abschnitt 3.1.2) gewonnen. Die unterschiedlichen Stoffsysteme und Bedingungen sind der Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8 Testbedingungen der Kompatibilitätsprüfungen von AZO/GDC und AZO/YSZ

Stoffsystem	Gewichtsanteile w%	Sintertemperatur [°C]	Sinterdauer [h]
AZO/YSZ	50/50	800	5
AZO/GDC	50/50	800	5

Es konnte festgestellt werden, dass die Materialien unter den gewählten Bedingungen keine neuen Phasen bei XRD-Analyse zeigen. Die Materialien werden daher als chemisch kompatibel betrachtet. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung 43 und Abbildung 44 zu sehen.

Zur Auswertung wurden folgende PDFs herangezogen:

AZO 01-078-2585; YSZ 04-001-9306; GDC 04-016-6174

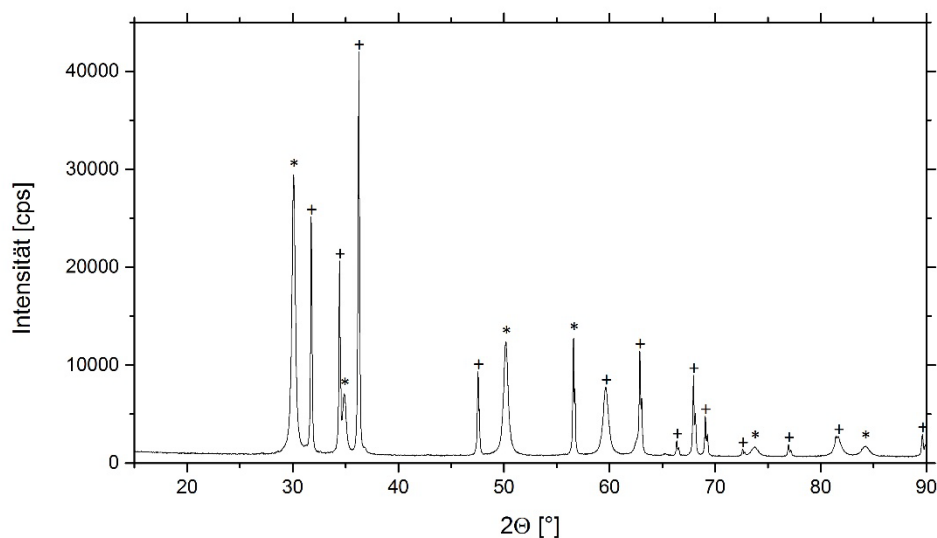


Abbildung 43 Diffraktogramm eines zylindrischen Pellets aus AZO und YSZ (50:50 w%) nach 5h bei 800°C  
+ ... AZO; \* ... YSZ

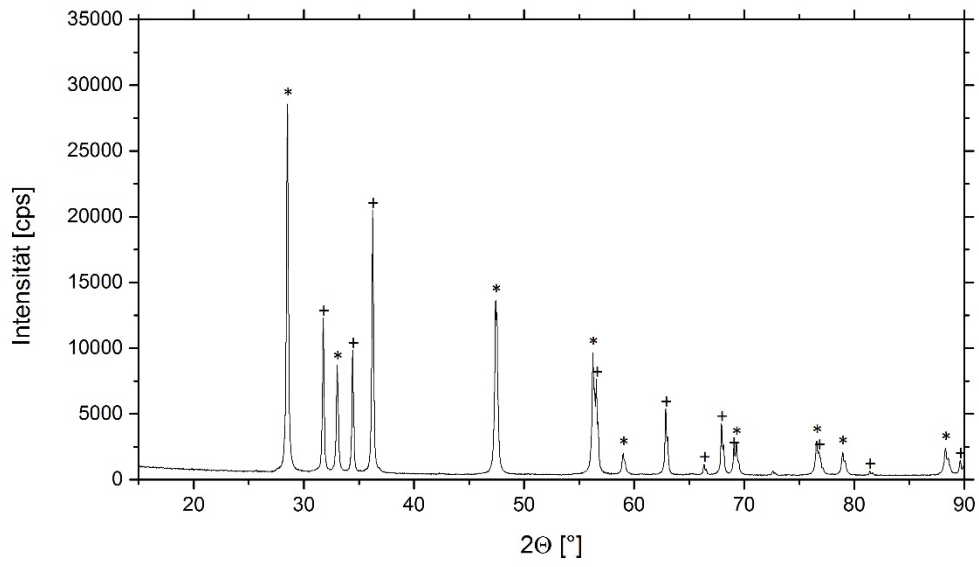


Abbildung 44 Diffraktogramm eines zylindrischen Pellets aus AZO und GDC (50:50 w%) nach 5h bei 800°C  
+ ... AZO; \* ... GDC

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 AZO Dünnschichten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der strukturellen und elektrischen Untersuchungen an AZO-Dünnschichten auf YSZ-Substraten präsentiert.

### 4.1.1 Struktureller Aufbau

#### 4.1.1.1 XRD Messungen

Die strukturellen Untersuchungen mittels XRD an den AZO-Dünnschichten zeigen, dass die Schichten mit PLD bei Raumtemperatur c-Achsen orientiert aufwachsen. Dies gilt sowohl für YSZ-Einkristallsubstrate als auch für Saphir-Einkristallsubstrate.

Das Diffraktogramm der Probe mit YSZ Substrat (Abbildung 45) zeigt zwei Peaks bei  $2\theta = 34.6^\circ$  und bei  $2\theta = 73^\circ$ .

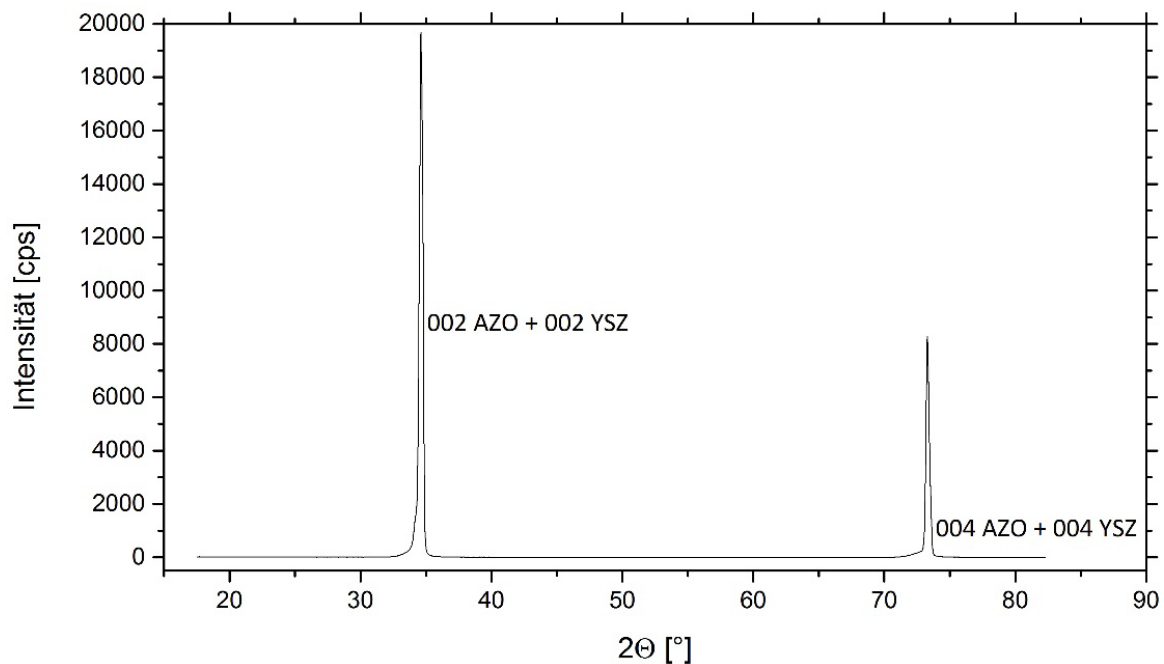


Abbildung 45 Diffraktogramm einer 500 nm AZO Dünnschicht auf einem YSZ(100)-Einkristallsubstrat

Im Fall von YSZ-Substraten überlagern die (002) Reflexe und die (004) Reflexe von AZO und YSZ komplett. Dies hängt damit zusammen, dass die Werte des c-Gitterparameters beider Materialien sehr ähnlich sind (YSZ  $c=5.142 \text{ \AA}$  PDF 01-070-4432; ZnO  $c=5.2049 \text{ \AA}$  PDF 01-070-8070). Weitere Reflexe sind aufgrund der c-Achsen Orientierung nicht vorhanden.

Bei Saphir Substraten sind drei Peaks im Diffraktogramm zu sehen (Abbildung 46). Diese befinden sich bei  $2\theta = 34.6^\circ$ ,  $2\theta = 41.4^\circ$  und bei  $2\theta = 73^\circ$

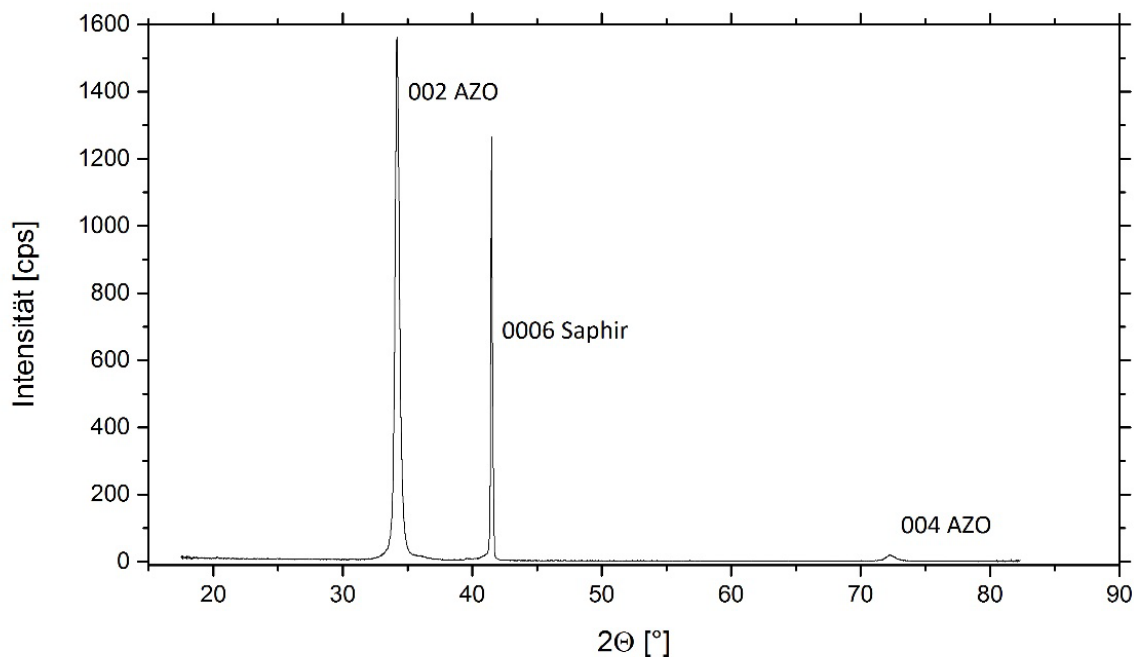


Abbildung 46 Diffraktogramm einer 500 nm AZO Dünnschicht auf einem Saphir(0001)-Einkristallsubstrat

Die Beugungsinformation der AZO-Schicht kann bei Substraten aus Saphir deutlich besser gesehen werden als im Fall von YSZ. Saphir hat eine geringere Beugungsintensität als YSZ. Zusätzlich beugt der Saphir Einkristall bei anderen Winkeln aufgrund deutlich verschiedener Gitterparameter (PDF 00-046-1212).

#### 4.1.1.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Ergänzend zu den XRD-Untersuchungen wurden auch Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchquerschnitten gemacht. Die Abbildung 47 zeigt eine schräge Bruchstelle einer Probe mit 500 nm Schichtdicke. Es ist gut zu erkennen, dass die Schicht aus vielen einzelnen Säulen besteht. Sie ist somit polykristallin, jedoch sind die Kristallite c-Achsen orientiert aufgewachsen.

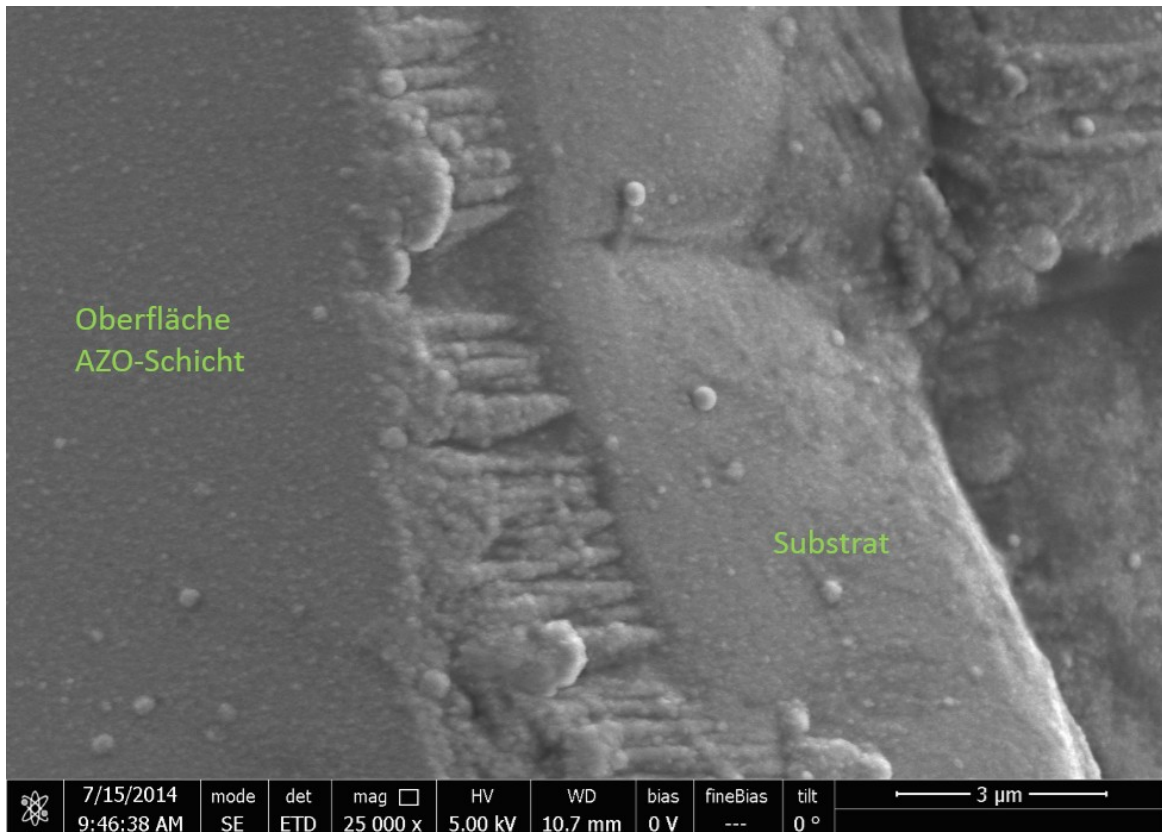


Abbildung 47 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer schrägen Bruchstelle einer Probe mit 500 nm AZO-Schicht

#### 4.1.1.3 Lichtmikroskopische Betrachtung

Die Schichten zeigen viele Pünktchen unter dem Lichtmikroskop (Abbildung 48). Einige davon sind vermutlich Schmutz, der auch durch Reinigungsversuche mit Ethanol p.A. und Abblasen mit N<sub>2</sub> nicht entfernt werden konnte. Es sind jedoch auch viele runde Formen zu erkennen, die mit einer möglichen Tröpfchenbildung während des PLD-Prozesses erklärbar sind. Dies ist ein durchaus bekanntes Phänomen bei PLD von ZnO [37]. Es besteht auch die Möglichkeit, dass kleine Stücke aus dem relativ weichen Target während der Abscheidung herausgeschlagen wurden und diese teilweise fest mit der Schicht verwachsen sind. Die Tatsache, dass in der verwendeten PLD-Kammer das Substrat direkt unter dem Target platziert ist, würde solche Phänomene jedenfalls begünstigen.



Abbildung 48 Lichtmikroskopische Aufnahme (Auflicht) einer bei RT abgeschiedenen AZO-Dünnschicht

#### 4.1.2 Spezifische Leitfähigkeit - van der Pauw

Folgender Abschnitt zeigt, dass leitfähige AZO-Dünnschichten, die im späteren Verlauf Anwendung in den Modellmikroelektroden finden, erzeugt werden konnten.

##### 4.1.2.1 Erhaltene Messergebnisse

Die Abbildungen 49 und 50 zeigen typische Messungen bei Raumtemperatur und etwas mehr als 600°C. Es ist gut zu sehen, dass in beiden Fällen der Strom- und Spannungsverlauf sehr konstant ist und es dadurch kaum Rauschen gibt. Weiters ist zu erkennen, dass im Falle von Raumtemperatur die Messwerte aufgrund der Spannungsumkehr symmetrisch um den Spannungsnullpunkt verteilt sind. Steigt die Temperatur, treten Thermospannungen auf und die Messwerte sind nicht mehr symmetrisch. Dies ist deutlich in Abbildung 50 zu erkennen. Bei über 600°C ist der Offset im Bereich des gemessenen Spannungsabfalles und die Messwerte ändern dadurch trotz Umpolung von  $U_{\text{set}}$  nicht das Vorzeichen.

Es konnte auch festgestellt werden, dass die vdP-Widerstände ( $R_{AB,CD}$  und  $R_{BC,DA}$ ) sehr ähnlich sind und deswegen berechnete Geometriefaktoren zwischen 0.95 und 1.05 liegen.

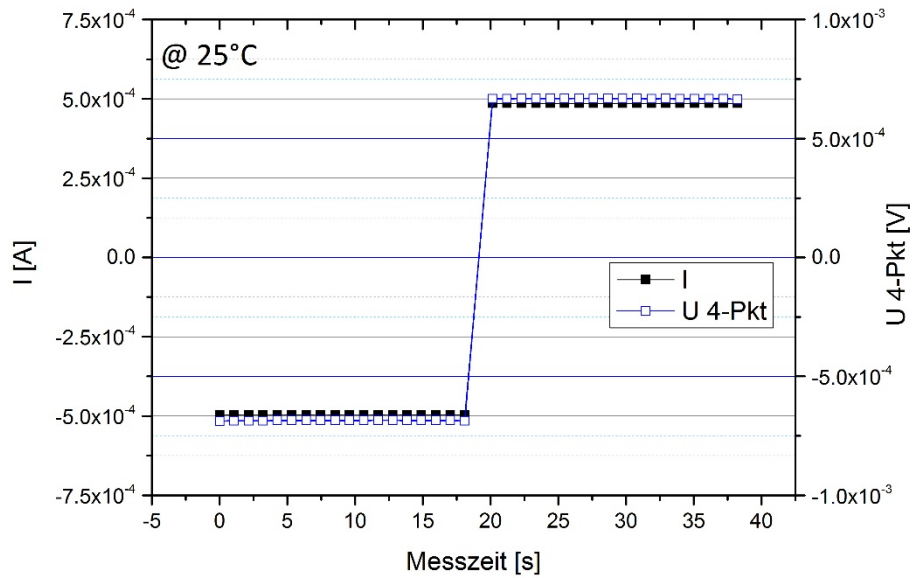


Abbildung 49 Typische vdP-Messung bei Raumtemperatur; 500 nm AZO auf YSZ-Einkristall,  $U_{Set} = 10$  mV

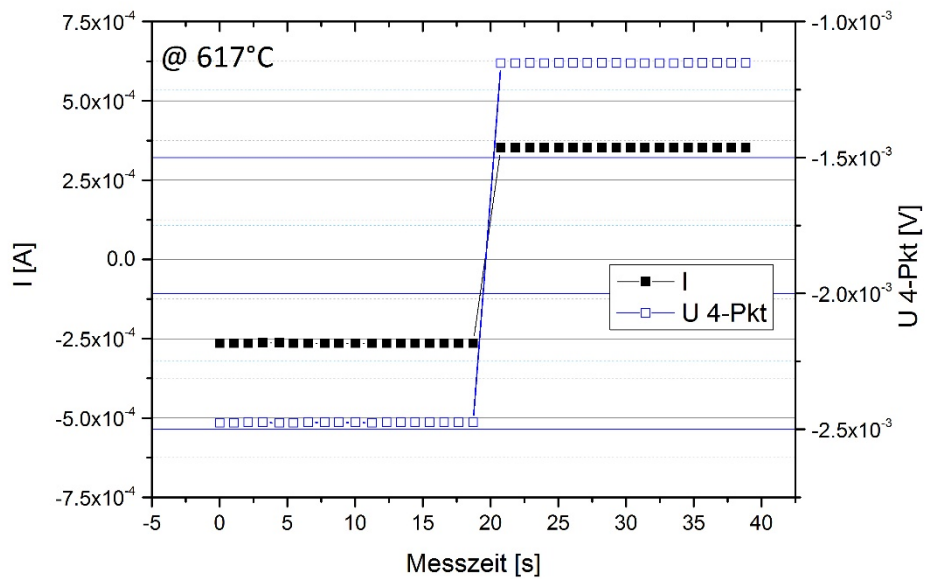


Abbildung 50 Typische vdP-Messung bei 617°C; 500 nm AZO auf YSZ-Einkristall,  $U_{Set} = 10$  mV



#### 4.1.2.2 Temperaturabhängigkeit

Die AZO-Dünnschichten zeigen bei den vdP-Messungen unter reduzierenden Bedingungen (siehe 3.2.2.3) sehr hohe elektronische Leitfähigkeit. Diese ist im Temperaturbereich von 200°C bis 620°C nur schwach temperaturabhängig und der Verlauf reversibel. Bei Temperaturen ab ca. 640°C musste starke Degradation festgestellt werden.

Abbildung 51 zeigt den Leitfähigkeitsverlauf bei einem Set-Temperaturzyklus zwischen 250°C und 650°C. Die vom Thermoelement nahe der Probe ausgelesenen tatsächlichen Proben Temperaturen liegen zwischen 25°C und 35°C unter den Set-Temperaturen. Es ist sehr gut zu sehen, dass die Leitfähigkeit der Schicht unter vdP-Messbedingungen nur geringfügig von der Temperatur abhängig ist. Der im Vergleich zum Abkühlen (blau) weniger glatte Verlauf beim Aufheizen (rot) könnte durch mögliche strukturelle Umordnungen in der Schicht zustande gekommen sein. Die Schichten wurden ohne vorangehende Temperaturbehandlung gemessen.

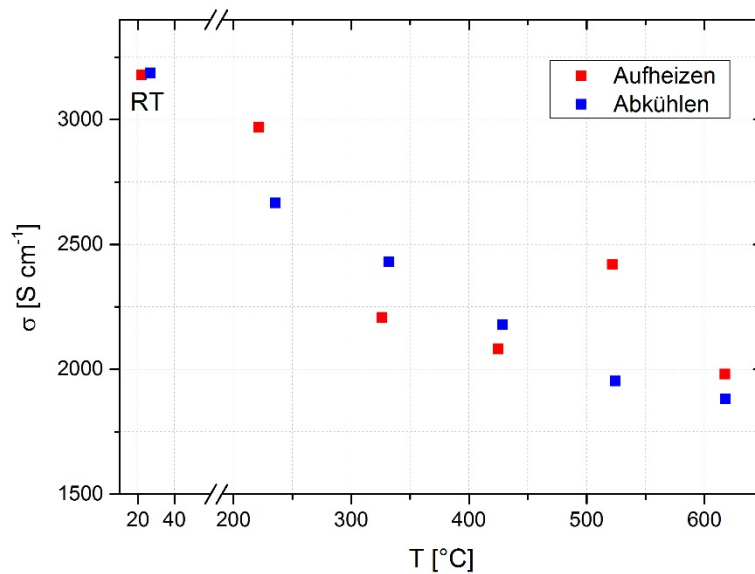


Abbildung 51 Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit einer AZO-Dünnschicht (500 nm auf YSZ-Einkristall) bei einem Temperaturzyklus zwischen 250°C und 650°C (set)

In Abbildung 52 ist der kritische Temperaturbereich (614°C bis 707°C), in dem Degradationsphänomene auftreten, dargestellt.

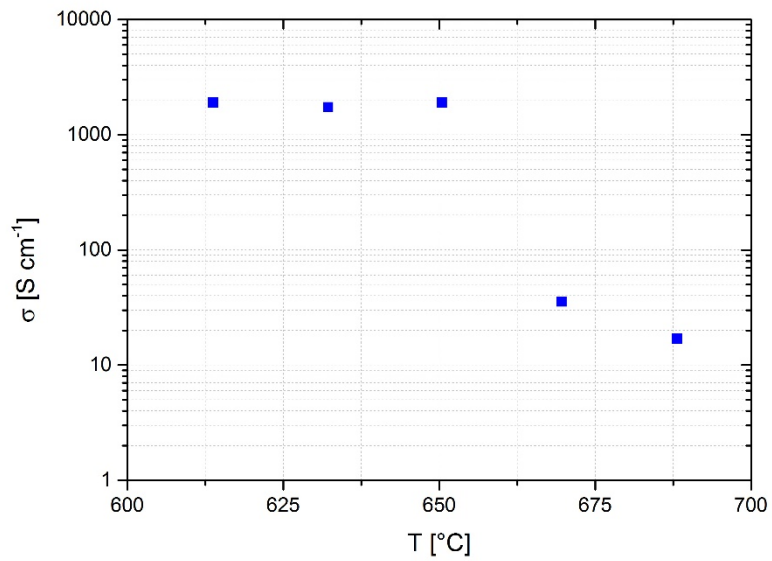


Abbildung 52 Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit einer AZO-Dünnschicht (500 nm auf YSZ-Einkristall) zwischen 650°C und 750°C (set) in 20°-Schritten

Der Leitfähigkeitsverlust tritt sehr abrupt auf und ist permanent. Es kommt zu mit freiem Auge erkennbaren optischen Veränderungen um die Pt-Kontakte (Abbildung 53).

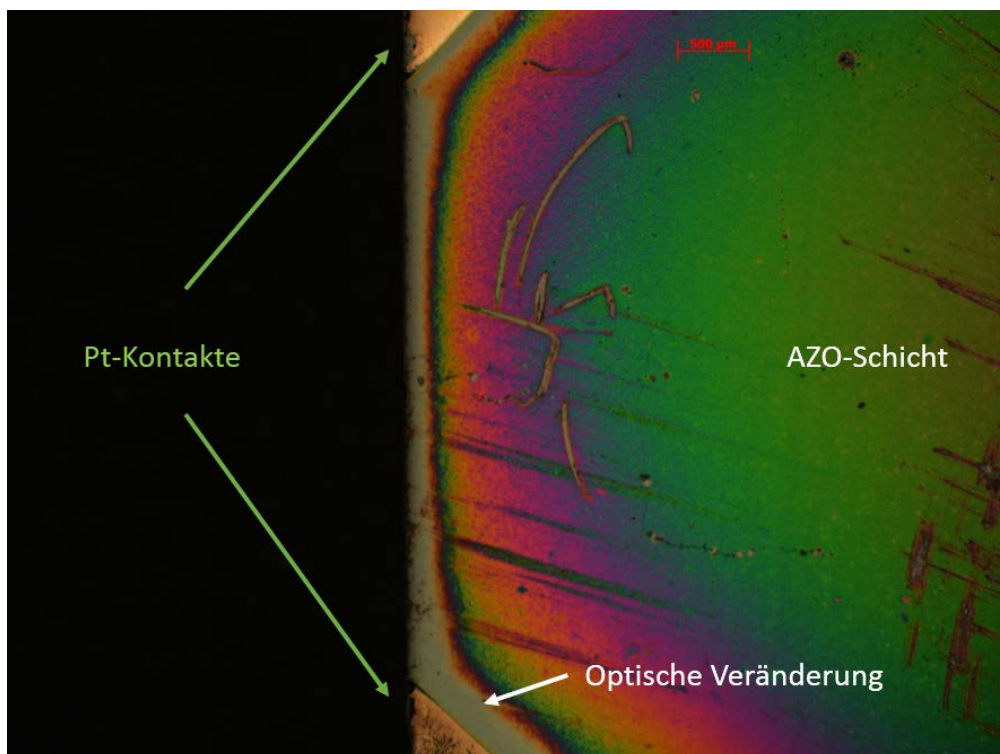


Abbildung 53 VdP-Probe mit sichtbaren Veränderungen an den Pt-Kontakten

Mittels EDX-Analyse konnte festgestellt werden, dass der Zinkgehalt in den Zonen um die Kontakte deutlich niedriger ist, als in der Mitte der Probe. In Abbildung 54 werden die beiden EDX-Spektren verglichen.

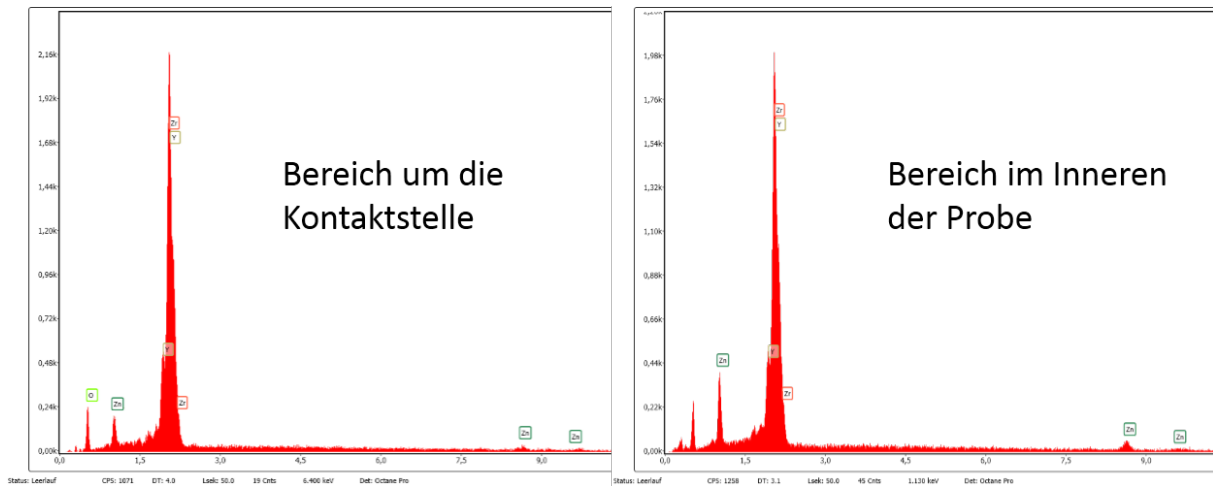
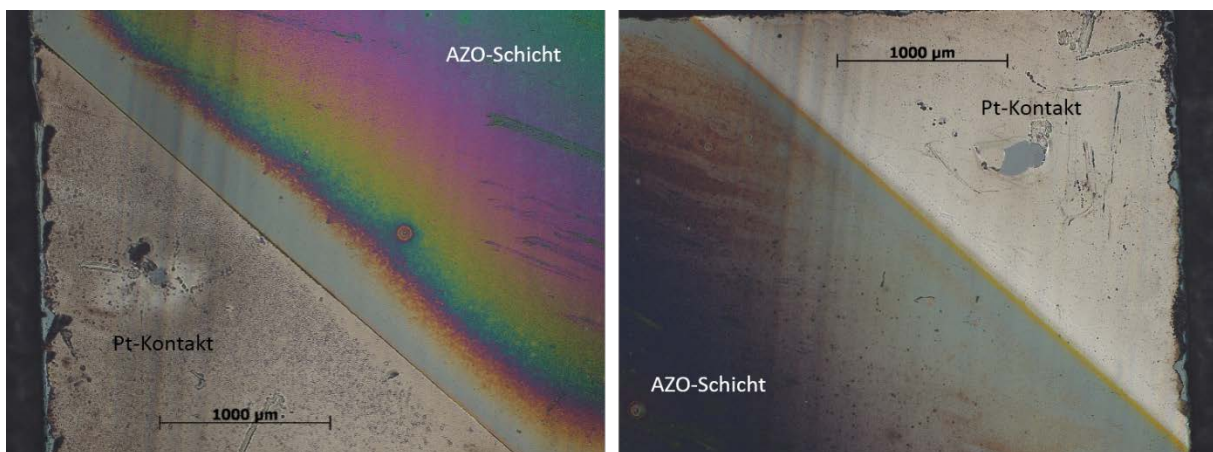


Abbildung 54 EDX-Analyse einer VdP-Probe mit optischen Veränderungen nach den Messungen

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Schicht bzw. das Zink abdampft. Hier ist zu bemerken, dass diejenigen Kontakte, die während der gesamten Messung länger als aktive Terminals (stromführend) gedient haben, stärker betroffen sind, als diejenigen, die hauptsächlich zur passiven Spannungsmessung benutzt wurden. Es liegt somit nahe, dass ein Stromfluss den Abbau der Leitfähigkeit beschleunigt.



Hauptsächlich passiver Kontakt

Hauptsächlich aktiver Kontakt

Abbildung 55 Vergleich von zwei Kontakten einer vdP-Probe; links: Kontakt hauptsächlich als passives Terminal genutzt, rechts: Kontakt hauptsächlich als aktives Terminal genutzt

Unter den kritischen Temperaturen ist die Schicht stabil, zeigt bei längeren Messungen jedoch einen Trend zu leicht höheren Widerständen, die stärker streuen. In Abbildung 56 ist eine Messung über mehr als 5 Stunden bei 566°C zu sehen.

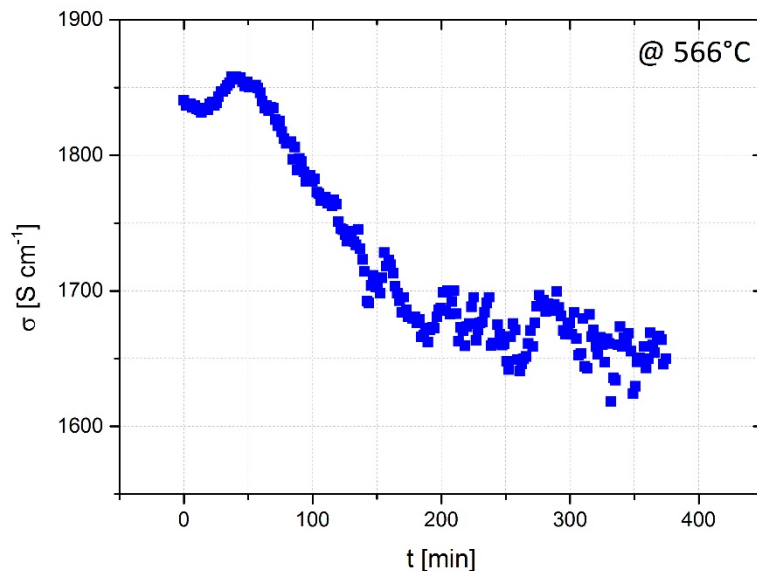


Abbildung 56 Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit einer AZO-Dünnschicht (500 nm auf YSZ-Einkristall) während 221 Messungen in minütigem Abstand bei 566°C

## 4.2 AZO im Modellsystem

In diesem Kapitel werden gemessene Spektren sowie daraus berechnete elektrische Größen vorgestellt und mit Literaturdaten verglichen.

### 4.2.1 Gemessene Impedanzspektren

Folgender Abschnitt zeigt und diskutiert repräsentative Spektren und deren Abhängigkeit von Temperatur und Geometrie.

#### 4.2.1.1 Temperaturabhängigkeit

Bei allen Proben konnte in beiden Messmodi eine eindeutige temperaturabhängige Veränderung der Impedanzspektren beobachtet werden. Aufgrund von auftretenden Degradationsphänomenen (siehe 4.4) wurde oft nur ein SET-Temperaturbereich von 400°C bis 550°C untersucht. Das entspricht tatsächlichen Elektrodentemperaturen von ca. 350°C bis 480°C.

Die folgenden vier Abbildungen (57-60) zeigen repräsentative Spektren für beide Messmodi sowie „top“ und „bottom“ Anordnung des AZO-Stromsammlers.

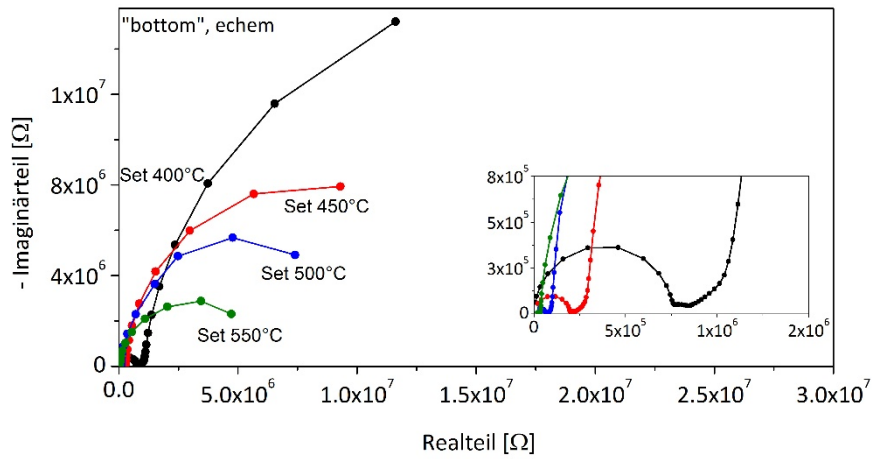


Abbildung 57 Impedanzspektren bei unterschiedlicher Temperatur einer Elektrode mit „bottom“ Stromsammler. Gemessen im „echem“ Modus.

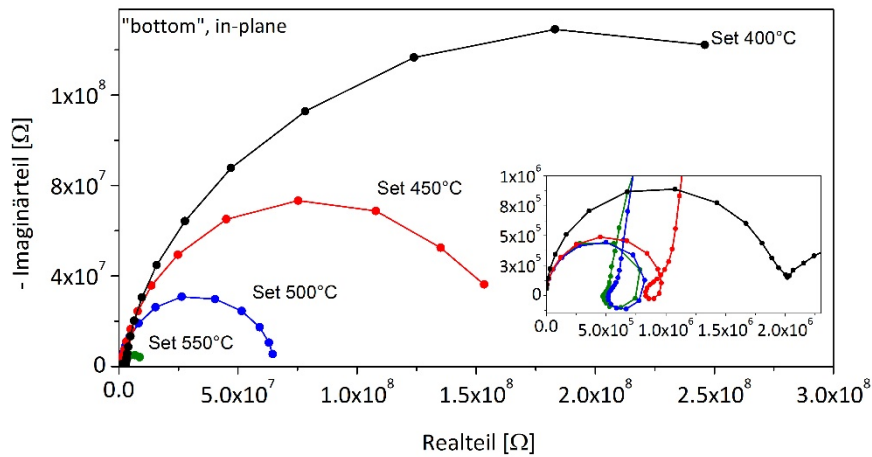


Abbildung 58 Impedanzspektren bei unterschiedlicher Temperatur einer Elektrode mit „bottom“ Stromsammler. Gemessen im „in-plane“ Modus.

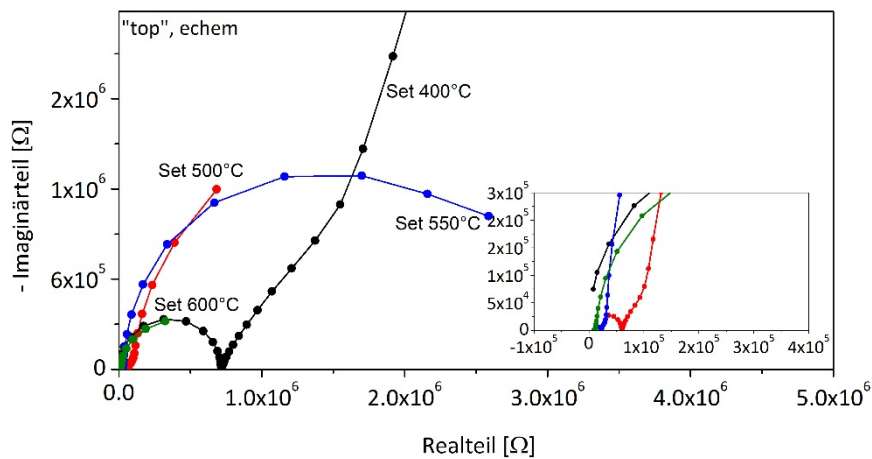


Abbildung 59 Impedanzspektren bei unterschiedlicher Temperatur einer Elektrode mit „top“ Stromsammler. Gemessen im „echem“ Modus.

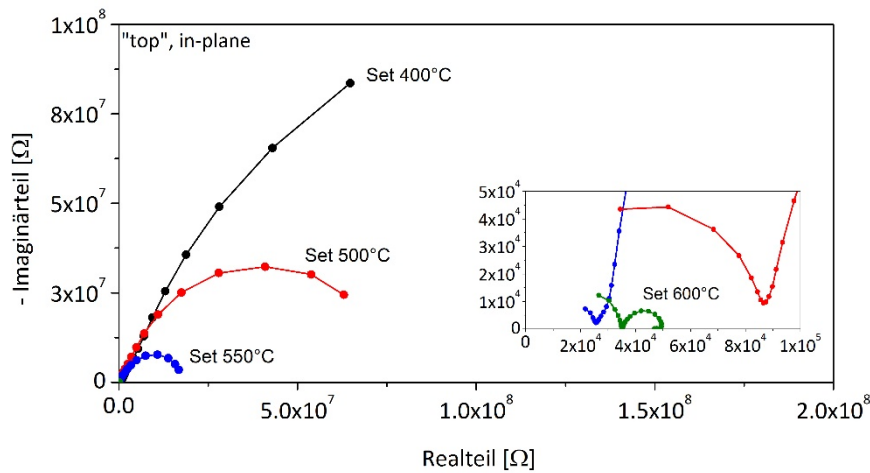


Abbildung 60 Impedanzspektren bei unterschiedlicher Temperatur einer Elektrode mit „top“ Stromsammler. Gemessen im „in-plane“ Modus.

In Abbildung 58 sind in der Vergrößerung des nieder- und mittelfrequenten Bereichs Krinkel bzw. „Loops“ zu sehen. Diese wurden des Öfteren bei „in-plane“ Messungen beobachtet und können mit einem kapazitiven Strom auf Masse erklärt werden. Siehe dazu [38]. Auffällig war, dass die Loops erst auftraten oder ausgeprägter waren, wenn die makroskopische Gegenelektrode kontaktiert war. Abbildung 61 zeigt den nieder- und mittelfrequenten Bereich von zwei direkt hintereinander aufgenommenen Spektren. Nach der ersten Messung (blau) wurde die Gegenelektrode dekontaktiert.

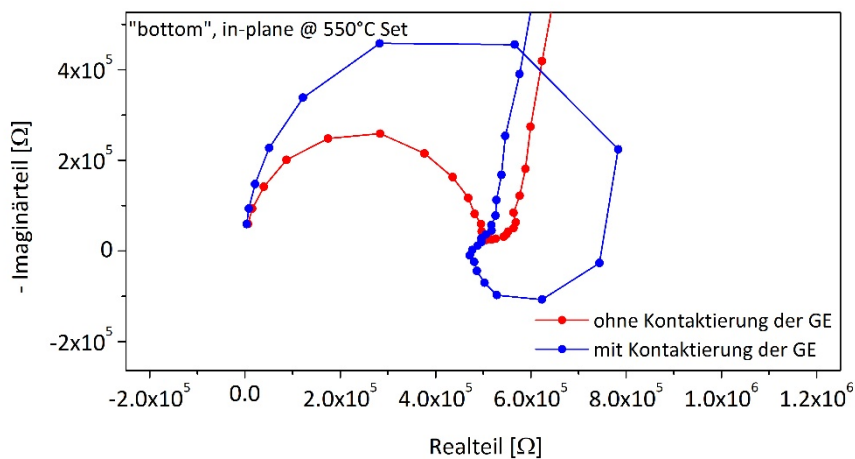


Abbildung 61 Vergleich des nieder- bis mittelfrequenten Bereichs zweier „in-plane“ Messungen mit und ohne Kontaktierung der Gegenelektrode

Bei genauerer Betrachtung der Spektren in den Abbildungen 57-60 fällt auf, dass bei niedrigen Temperaturen der „in-plane“ Widerstand (Durchmesser des niederfrequenten Halbkreises) wesentlich größer als der „echem“ Widerstand ist. Dieses Phänomen konnte bei allen Proben unter jeglichen Geometrien, sowohl „top“ als auch „bottom“, beobachtet werden.

Unter der Annahme, dass die beiden Finger identisch sind und sich die Elektrode bei „in-plane“ und „echem“ Messung im gleichen Zustand befindet, dürfte der „in-plane“-Widerstand nach der Theorie maximal das Vierfache des „echem“-Widerstandes ausmachen. Der Extremfall tritt ein, wenn GDC keine elektronische Leitfähigkeit besitzt. Da sich die Widerstände der beiden Modi um deutlich mehr als das Vierfache unterscheiden, muss es eine Abweichung von dieser idealen Annahme geben.

In Abbildung 62 ist dieser Sachverhalt nochmals verdeutlicht. Zusätzlich sind auch Spektren eines Pt/GDC-Systems<sup>4</sup> mit gleicher Geometrie eingezeichnet. Auch hier ist bei niedrigen Temperaturen der „in-plane“ Halbkreis größer als jener, der im „echem“ Modus auftritt. Die Widerstände unterscheiden sich jedoch um weniger als den Faktor 4 und sind damit im Rahmen der Theorie erklärbar.

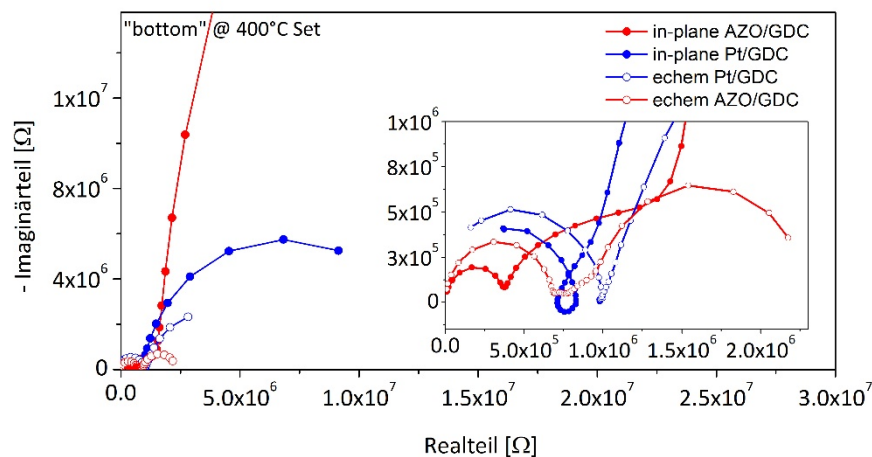


Abbildung 62 Vergleich von „in-plane“ und „echem“ Spektrum bei Set400°C; rot: AZO/GDC, blau: Pt/GDC

Der Fakt, dass das Phänomen auch bei dem Pt/GDC-System auftritt, schließt aus, dass rein das AZO dafür verantwortlich zu machen ist. Vielmehr deutet dies auf die schlechte elektronische Leitfähigkeit des GDCs bei diesen Temperaturen hin.

<sup>4</sup> Die Daten des Pt/GDC-Systems wurden im Rahmen von [45] aufgezeichnet und zum Zwecke dieser Arbeit von dort entliehen.

Warum der Umstand bei AZO/GDC deutlich verstärkter auftritt, kann nur mit Abweichen vom idealen Verhalten erklärt werden. Folgende Punkte könnten dabei eine wesentliche Rolle spielen:

- Die beiden Finger sind nicht identisch aufgrund unterschiedlicher Kontaktwiderstände zwischen AZO und der W-Nadel und/oder dem GDC.
- Die Elektroden sind aufgrund von Thermospannungen und/oder Mischpotentialen nicht im gleichen elektrochemischen Zustand.
- Die elektronische Leitfähigkeit der AZO-Finger ist schlecht.

Der erste Punkt wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht, es ist jedoch davon auszugehen, dass die Kontaktwiderstände nur eine geringe Auswirkung haben. Hinzu kommt, dass sich Kontaktwiderstände in beiden Messmodi gleich auswirken sollten.

Bezüglich des zweiten Punktes konnten tatsächlich Spannungen im Bereich von 350 mV bei Set400°C im „echem“-Modus (zwischen Mikroelektrode und Gegenelektrode) festgestellt werden. Die zugehörigen Ströme liegen im unteren nA-Bereich. Da der Impedanzanalysator während der Messung einen virtuellen Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden erzeugt, ist dieser Stromfluss der Messung überlagert und die Elektroden sind nicht im Gleichgewicht. Thermospannungen als Ursache sind sehr wahrscheinlich, da die Vakuumkammer nicht homogen geheizt ist und dadurch Temperaturgradienten auftreten. Die gesamten 350 mV sind jedoch in Anbetracht der Tatsache, dass Seebeck-Koeffizienten üblicherweise im  $\mu\text{VK}^{-1}$  Bereich liegen [39][40], und den eher niedrigen Temperaturen nur schwer zu erklären. Ein zusätzlich vorhandenes Mischpotential [41] ist somit ebenfalls sehr wahrscheinlich. Dieses könnte mit der Auftragung von Pt-Paste auf die Gegenelektrode und dem Vorhandensein von Restsauerstoff im Messaufbau zusammenhängen.

Um die Auswirkungen der Spannung auf die Messung zu überprüfen, wurde zur Kompensation der Spannung bzw. des Stromflusses ein Sperrkondensator in den Messaufbau mit einer Kapazität von 100 nF eingebaut.

Die niederfrequenten Halbkreise der Spektren im „echem“ Modus werden dadurch größer und entwickeln sich somit in die gewünschte Richtung. Zum Vergleich wurde auch ein Bias von 400 mV mit entgegengesetztem Vorzeichen zur gemessenen Spannung angelegt. Diese Maßnahme zeigt den gleichen Effekt wie der Sperrkondensator. In Abbildung 63 sind die Veränderungen der Impedanzspektren durch den Sperrkondensator bzw. den Bias dargestellt.



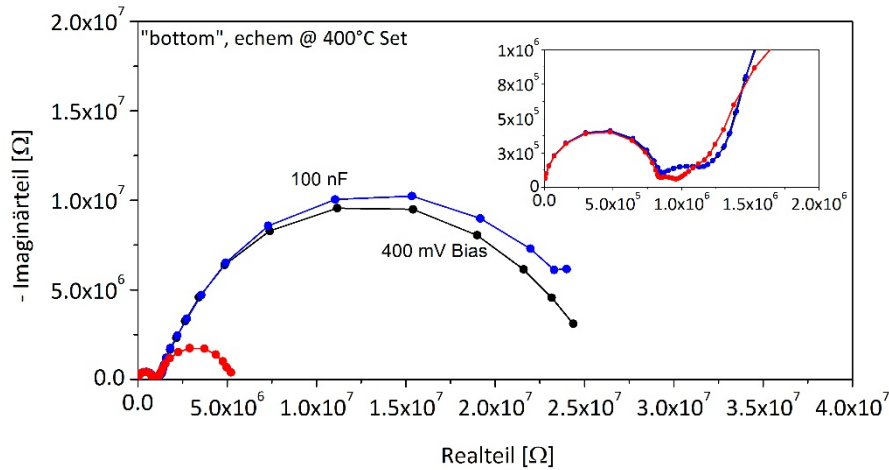


Abbildung 63 Vergleich von drei Impedanzspektren einer Mikroelektrode @ 400°C Set; rot: reguläre Messung, blau: mit Sperrkondensator, schwarz: 400 mV „Gegen-,Bias

Vergleicht man „echem“ Messungen mit Sperrkondensator mit den dazugehörigen „in-plane“ Spektren (Abbildung 64), ist zu sehen, dass das Verhalten jedoch immer noch nicht ideal ist und sich die Widerstände um den Faktor 4 unterscheiden.

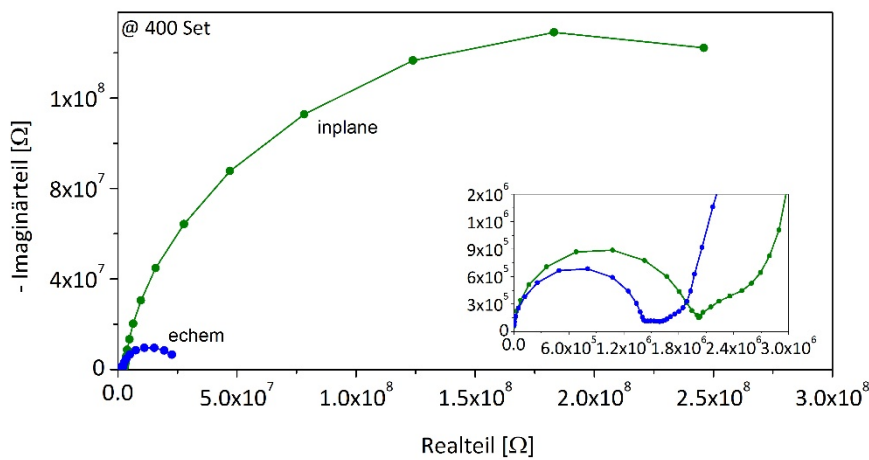


Abbildung 64 Vergleich von „in-plane“ Messung und „echem“ Messung mit Sperrkondensator @ 400°C Set

Der letzte Punkt der Aufzählung wurde ebenfalls überprüft, indem Messungen an Elektroden mit „kurzgeschlossenen“ AZO-Fingern (Abbildung 31 d) durchgeführt wurden. Die Messung ist analog zum „in-plane“-Messmodus. Auf eine genaue Interpretation der Spektren wurde verzichtet, jedoch muss der Achsenabschnitt, bei dem die Ortskurve im niederfrequenten Bereich die Realachse schneidet (DC-Widerstand), den Widerstand der gut leitenden Komponente (AZO) widerspiegeln. Ein Rückschluss auf die spezifische Leitfähigkeit des AZO ist aufgrund undefinierter Geometrie und

Stromverteilung nicht möglich. Aber es kann eine Abschätzung über die Leitfähigkeit der Finger gemacht werden und durch Variation der Temperatur eine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. In Abbildung 65 sind diese Messungen über einen Set-Temperaturbereich von 300°C bis 600°C dargestellt. Zusätzlich wurde auch bei Raumtemperatur gemessen.

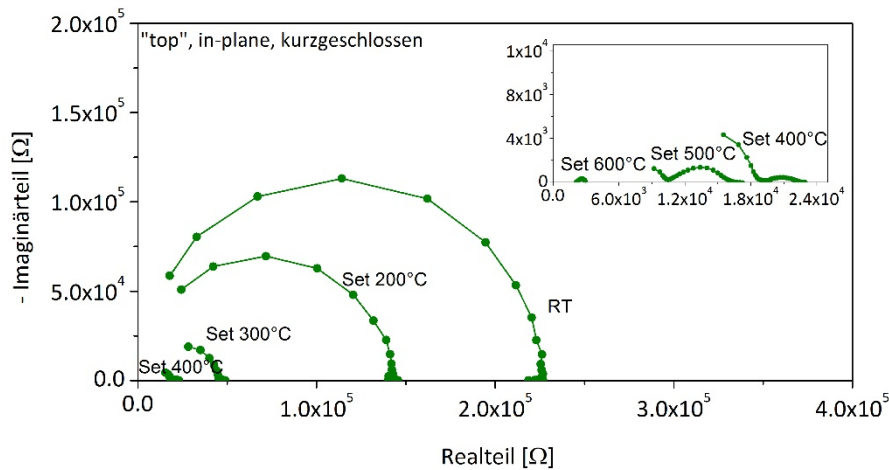


Abbildung 65 Temperaturabhängige Veränderung der Impedanzspektren von Messungen an Elektroden mit „kurzgeschlossenen“ AZO-Fingern

Die starke Temperaturabhängigkeit des DC-Widerstandes steht im Widerspruch mit den vdP-Messungen, die eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von AZO zeigen. Ein möglicher Grund dafür ist, dass im vdP-Messtand die Dauer zur Einstellung einer konstanten Temperatur wesentlich länger ist. Die Probe ist daher eher im Gleichgewicht als bei Messungen in der Vakuum-Mikrokontaktapparatur.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es durchaus wahrscheinlich ist, dass alle drei genannten Phänomene zur Abweichung vom idealen Verhalten beitragen.

Mit steigenden Temperaturen nähern sich die Halbkreisdurchmesser der „in-plane“ und „echem“ Impedanzspektren immer mehr an. Dies ist in Abbildung 66 verdeutlicht. Doch auch in diesem Fall ist das Verhalten nicht rein anhand der theoretischen Überlegungen in [28] zu erklären.

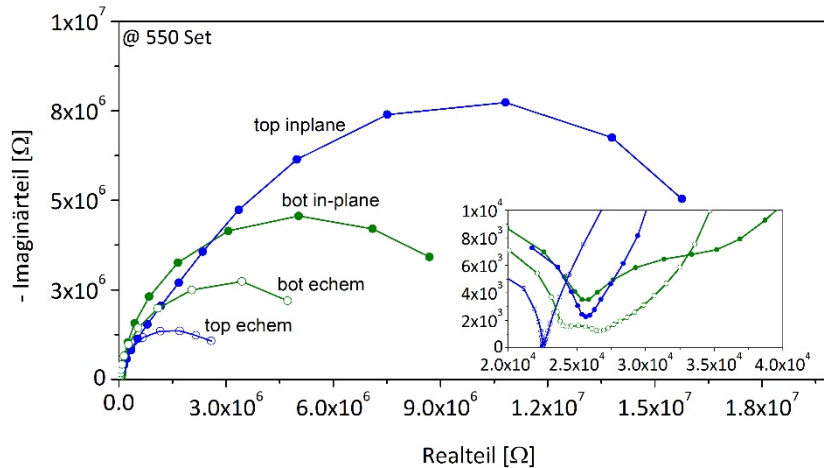


Abbildung 66 Vergleich von „in-plane und „echem“ Spektren sowohl für „bot“ als auch „top“ AZO-Stromsammler bei Set 550°C

#### 4.2.1.2 Geometrieabhängigkeit

##### In-plane Messungen

Im Falle des „in-plane“ Messmodus ist bei der niedrigsten Set-Temperatur zunächst nur eine sehr geringe Abhängigkeit vom Fingerabstand zu erkennen. Diese wird jedoch mit zunehmender Temperatur sehr deutlich. Die Durchmesser der niederfrequenten Halbkreise nehmen dabei mit abnehmendem Fingerabstand ab.

In Abbildung 67 ist zu sehen, dass es bei 400°C Set-Temperatur (ca. 350°C real) noch keine starke Geometrieabhängigkeit des großen, niederfrequenten Halbkreises gibt. Dies deutet auch darauf hin, dass die elektronische Leitfähigkeit des GDC bei diesen Temperaturen gering ist.

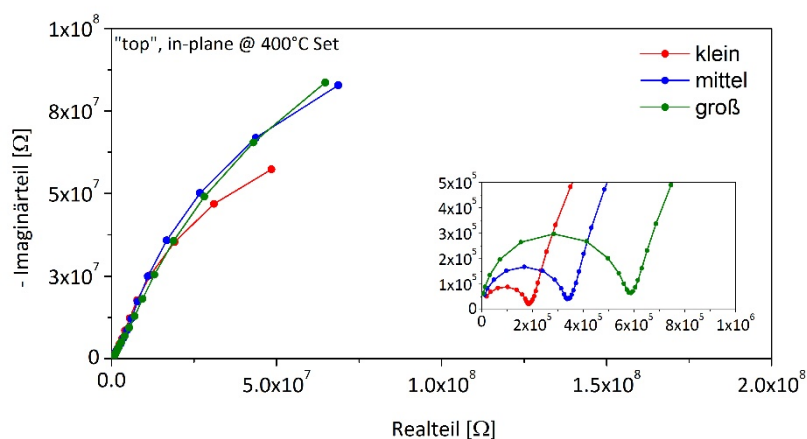


Abbildung 67 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 400°C

Erreichen die realen Temperaturen etwas mehr als 400°C (500Set), ist der gesamte Verlauf der Ortskurve deutlich vom Fingerabstand geprägt (Abbildung 68).

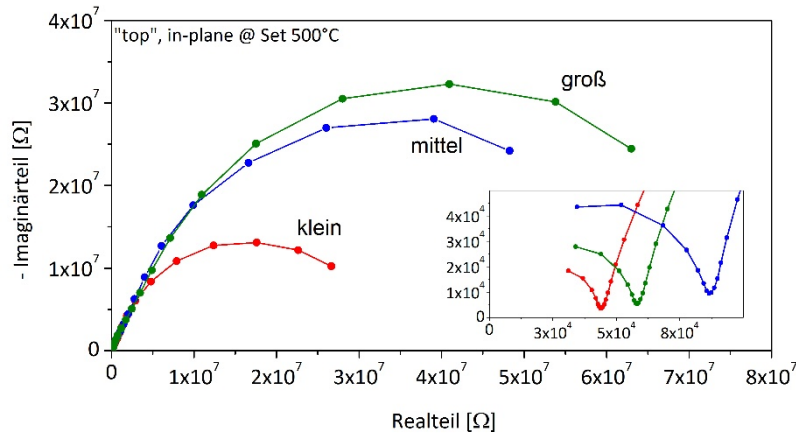


Abbildung 68 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 500°C

Der Trend setzt sich bei weiterem Temperaturanstieg auf Set 550°C fort (Abbildung 69). Hier ist die Geometrieabhängigkeit sehr stark ausgeprägt.

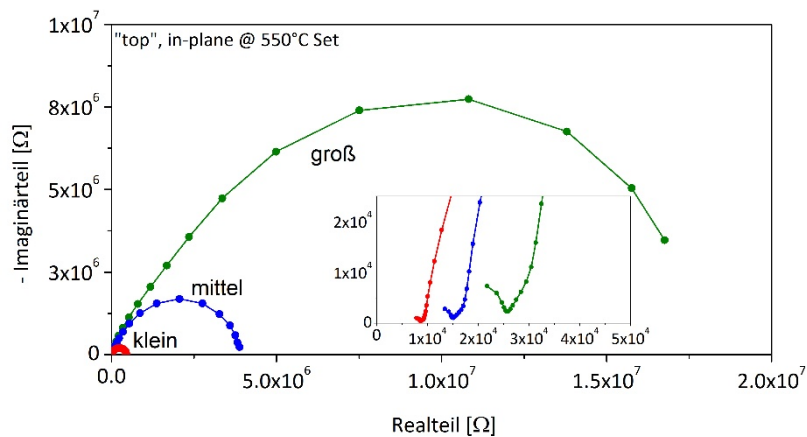


Abbildung 69 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 550°C

Wird die Temperatur noch weiter erhöht, treten erste Unregelmäßigkeiten auf. In Abbildung 70 ist gut zu sehen, dass die logische Abfolge „groß – mittel – klein“ nicht mehr gegeben ist. Es treten wahrscheinlich erste Degradationen auf. Die Messung an der Elektrode mit kleinem Fingerabstand (rot) war zeitlich die letzte.

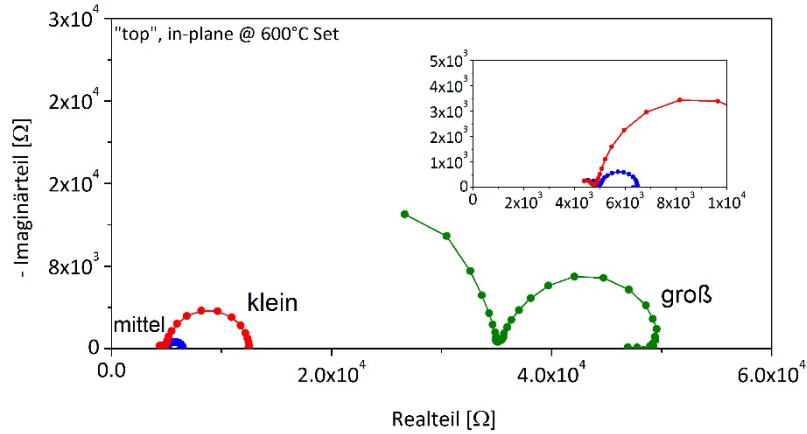


Abbildung 70 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 600°C, „top“

Bei 650°C Set-Temperatur passt die logische Abfolge (Abbildung 71), die Halbkreisdurchmesser beginnen jedoch wieder zuzunehmen. Diese negative Veränderung hängt sehr wahrscheinlich mit einem Abbau der Leitfähigkeit der AZO-Finger zusammen.

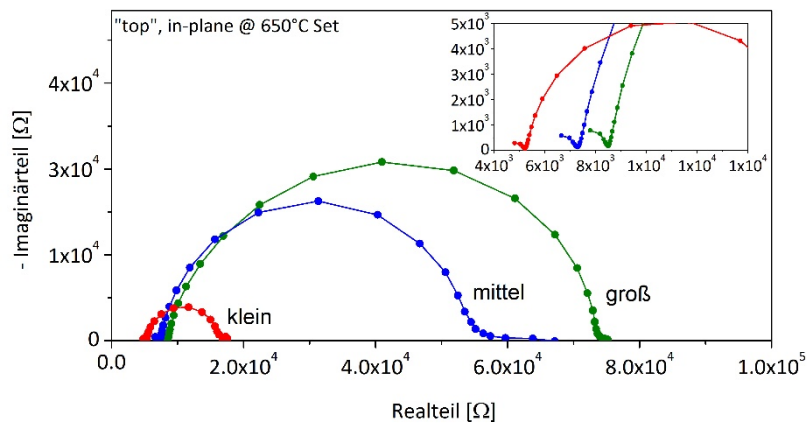


Abbildung 71 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 550°C, „top“

Der Trend bei „bottom“ Stromsammler verhält sich analog. Als Beispiel ist die Geometrieabhängigkeit bei einer Set-Temperatur von 500°C in Abbildung 72 dargestellt.

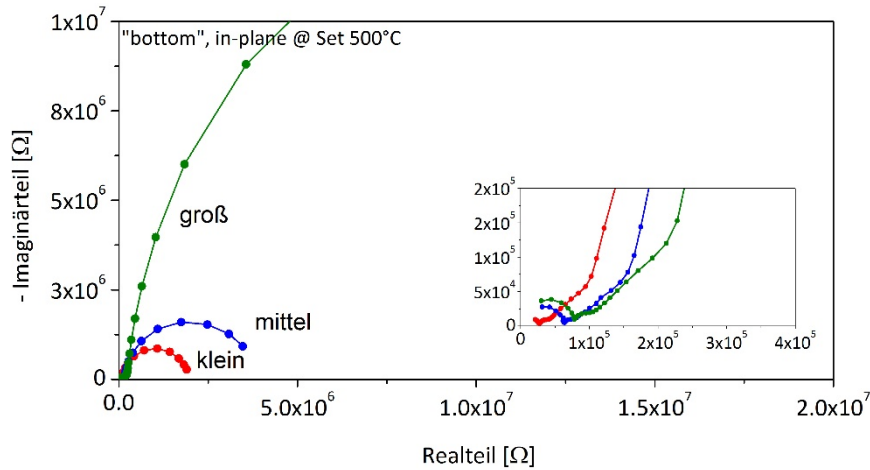


Abbildung 72 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 500°C, „bottom“

### Elektrochemische Messungen

Auch bei „echem“ Spektren kann bei Set-Temperaturen ab 550°C eine Abhängigkeit von der Stromsammlergeometrie beobachtet werden. Darunter sind meist keine eindeutigen Trends zu erkennen.

Grundsätzlich wäre zu erwarten, dass im Falle eines „top“ Stromsammlers der Gesamtwiderstand und damit der Durchmesser des niederfrequenten Halbkreises mit abnehmendem Fingerabstand zunimmt, da weniger freie Oberfläche des GDCs für den elektrochemischen Sauerstoffaustausch zur Verfügung steht. Dieses Verhalten konnte beobachtet werden und ist in Abbildung 73 demonstriert.

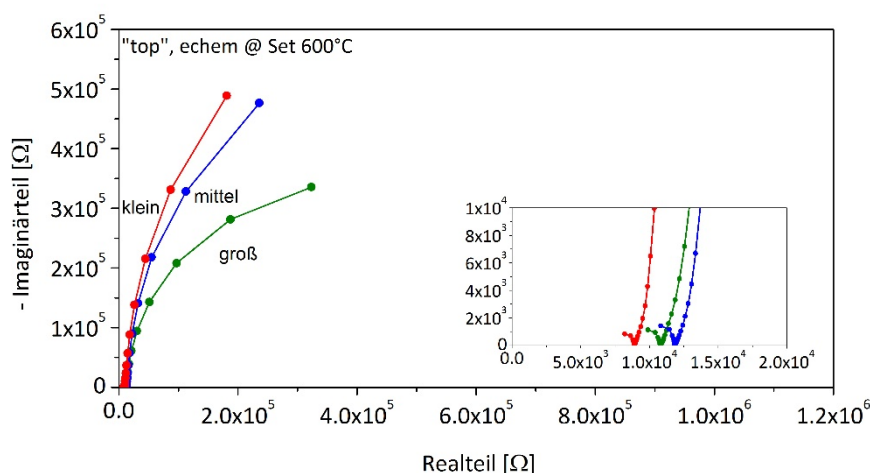


Abbildung 73 Vergleich von „echem“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 600°C, „top“

Ein Abweichen von diesem Verhalten wäre möglich, wenn, aufgrund mangelnder elektronischer Leitfähigkeit des GDCs, nicht die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche aktiv ist. Dieser Zustand wurde höchst wahrscheinlich bei niedrigeren Temperaturen beobachtet. Hinzu kommt, dass zeitliche Veränderungen der Probe wesentlichen Einfluss auf die logische Abfolge haben können. Ein Beispiel für „echem“ Messungen an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand bei 400°C Set ist in Abbildung 74 zu sehen.

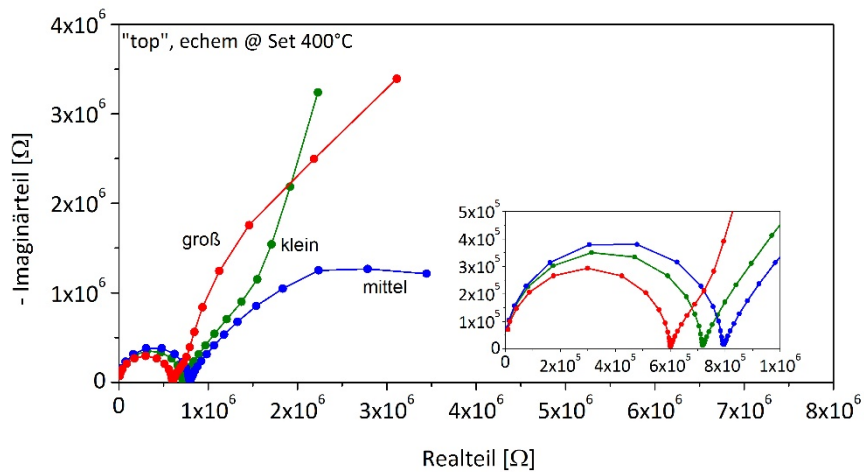


Abbildung 74 Vergleich von „echem“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 400°C, „top“

Bei „bot“ Stromsammler sollte bei komplett aktiver Oberfläche kein Unterschied zwischen den drei Fingergeometrien beobachtet werden. Tatsächlich zeigen die gemessenen Spektren bei Set 600°C einen ähnlichen Verlauf und deuten auf eine komplett aktive Oberfläche hin (Abbildung 75).

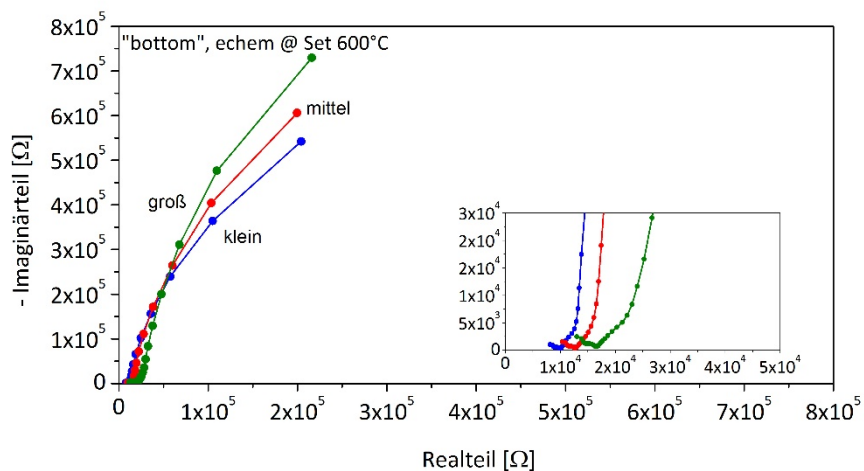


Abbildung 75 Vergleich von „echem“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 600°C, „bottom“

Als Beispiel für niedrige Set-Temperaturen von 400°C dient Abbildung 76. Hier ist auch deutlich zu sehen, dass die Gesamtwiderstände im „echem“ Messmodus bei diesen niedrigen Temperaturen erstaunlich gering sind.

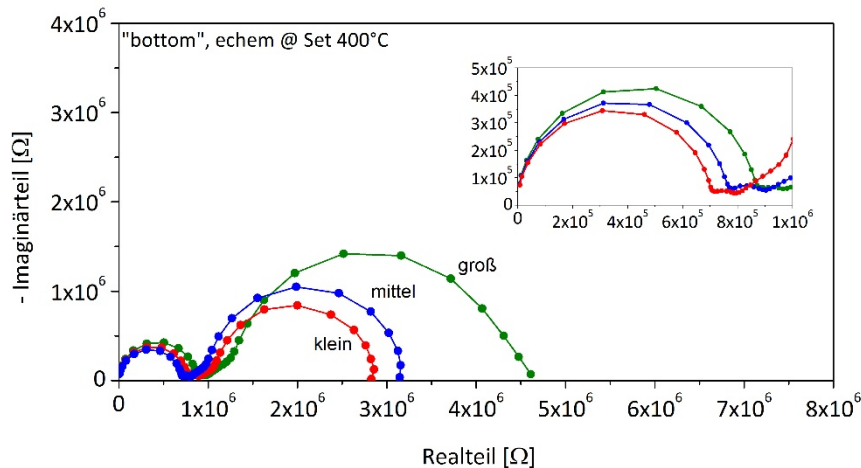


Abbildung 76 Vergleich von „echem“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 400°C, „bottom“

### 4.3 Elektrische Kenngrößen des GDC

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Auswertung der elektrischen Kenngrößen  $C_{\text{chem}}$ , ASR und  $\sigma_{\text{eon}}$  vorgestellt, verglichen und interpretiert. Die zum direkten Vergleich herangezogenen Daten stammen von Messungen mit Pt-Stromsammlern [42] und wurden zum Zwecke der optimalen Vergleichbarkeit mit dem vereinfachten Ersatzschaltbild (Abbildung 18) erneut ausgewertet. Ein direkter Vergleich ist jedoch nur für „bottom“ Stromsammler möglich, da Pt auch katalytische Aktivität für den Sauerstoffeinbau aufweist.

#### 4.3.1 Chemische Kapazität ( $C_{\text{chem}}$ )

Die chemische Kapazität wurde aus Messungen im „echem“ Modus, wie sie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurden, erhalten. Sie ist sehr gut reproduzierbar und zeigt eine eindeutige Temperaturabhängigkeit für „top“ als auch „bottom“. Die Werte sind mit den Referenzdaten aus [42] und weiteren Literaturdaten [43] sehr gut vergleichbar. Auch die berechneten Aktivierungsenergien sind stimmig und unterscheiden sich für „top“ und „bottom“ AZO-Stromsammler nur geringfügig. In den Abbildungen 77 und 78 sind die Arrheniusgraphen zur chemischen Kapazität dargestellt.



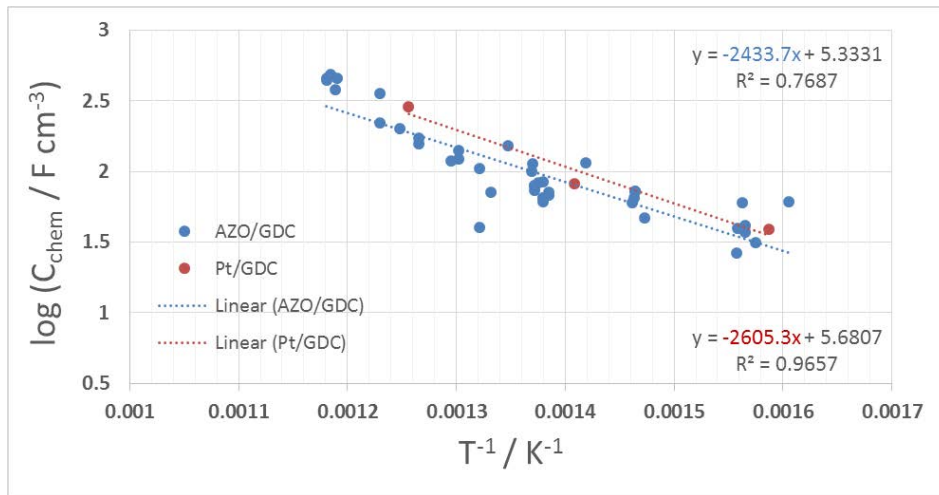


Abbildung 77 Arrheniusgraph für  $C_{chem}$  des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „bottom“ Stromsammler, alle Fingerabstände

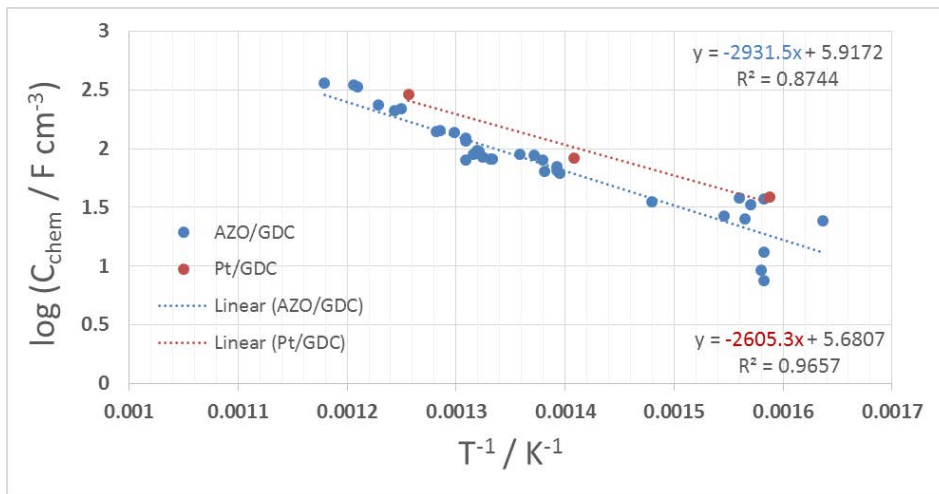


Abbildung 78 Arrheniusgraph für  $C_{chem}$  des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „top“ Stromsammler, alle Fingerabstände

Die aus den Steigungen berechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 9 zusammengefasst und Werten des Pt/GDC-Systems gegenübergestellt.

Tabelle 9 Aktivierungsenergien zur chemischen Kapazität

	AZO/GDC „top“	AZO/GDC „ bot“	Pt/GDC („bot“)
Aktivierungsenergie [eV]	0.58	0.48	0.51

Es kann somit festgehalten werden, dass die Bestimmung der Volumeneigenschaft  $C_{\text{chem}}$  mit dem AZO-Stromsammler gleiches bzw. annähernd gleiches Ergebnis liefert wie der Stromsammler aus Platin.

#### 4.3.2 Flächenbezogener Einbauwiderstand (ASR)

Der Einbauwiderstand wurde ebenfalls aus „echem“ Messungen berechnet. Im Gegensatz zur chemischen Kapazität streut die ASR sehr stark. Werden alle auswertbaren Messergebnisse in einem Arrheniusgraphen dargestellt, wird deutlich, dass die Berechnung einer Aktivierungsenergie in diesem Fall wenig sinnvoll ist. Die Daten sind in den folgenden beiden Arrheniusgraphen (Abbildungen 79 und 80) eingezeichnet.

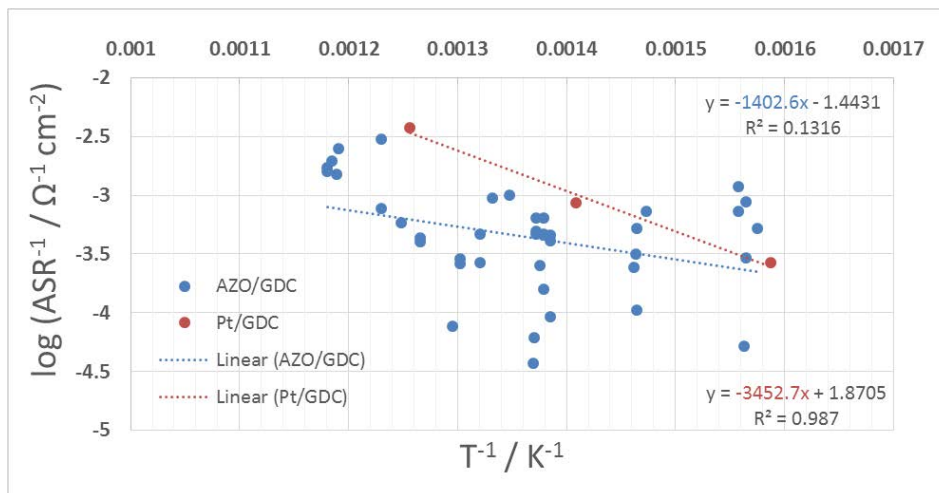


Abbildung 79 Arrheniusgraph für ASR des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „bottom“ Stromsammler, alle Geometrien

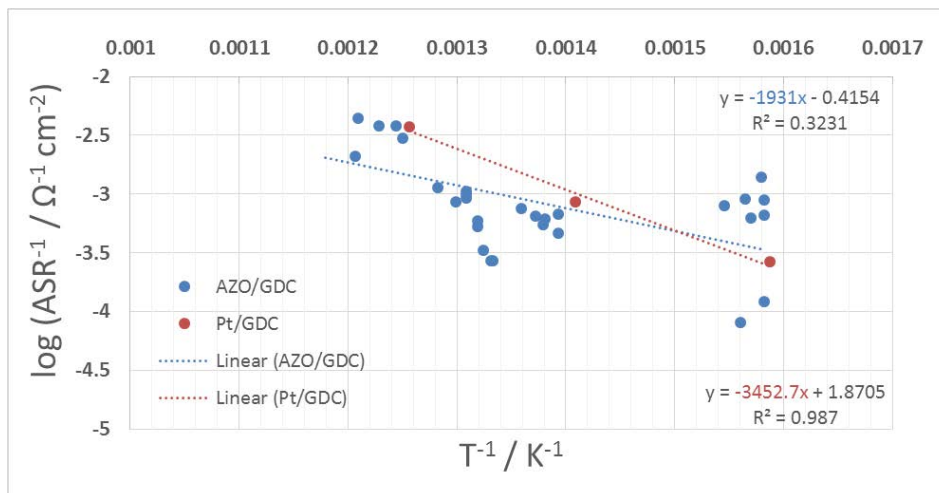


Abbildung 80 Arrheniusgraph für ASR des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „top“ Stromsammler, alle Geometrien

Eine wirklich eingehende Erklärung, warum die Werte so streuen, konnte nicht gefunden werden. Die maximalen Fehler, die durch das Fitting der Halbkreise entstehen, sind im Bereich von 10 %, also deutlich unter den beobachteten Streuungen. Grundsätzlich sind natürlich auch eventuelle Verunreinigungen der Oberfläche während der Probenherstellung oder dem Messvorgang nicht ganz auszuschließen.

Festgehalten werden muss, dass der flächenbezogene Einbauwiderstand mit dem AZO-Stromsammler und dem gewählten Probenaufbau sowie den Messbedingungen nicht zufriedenstellend bzw. sinnvoll bestimmt werden konnte.

### 4.3.3 Elektronische Leitfähigkeit ( $\sigma_{\text{eon}}$ )

Eine Konsequenz des Fakts „in-plane“-Widerstand größer „echem“-Widerstand ist, dass der DC-Widerstand  $R_{\text{ip}}$  nicht den rein elektronischen Widerstand  $R_{\text{eon}}$  des GDCs widerspiegelt, sondern zusätzlich auch Beiträge ionischer Leitfähigkeit in Kombination mit elektrochemischen Ein-/Ausbaureaktionen enthält. Die aus den „in-plane“ Messungen berechneten Leitfähigkeiten sind somit größer, als die rein elektronische Leitfähigkeit des GDCs. Im Folgenden wird deshalb von einer „in-plane Leitfähigkeit“ ( $\sigma_{\text{ip}}$ ) gesprochen, die alle Beiträge enthält.

Im Vergleich mit dem Pt/GDC-System sind die Leitfähigkeiten bei niedrigen Temperaturen ungefähr eine Größenordnung kleiner. Bei höheren Temperaturen (ab 500°C Set) erreichen die „in-plane“ Leitfähigkeiten das Niveau des Pt/GDC Systems. Daraus ergibt sich naturgemäß eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie. Die Abbildungen 81 und 82 zeigen Arrheniusgraphen der elektronischen Leitfähigkeit bzw. der „in-plane-Leitfähigkeit“.

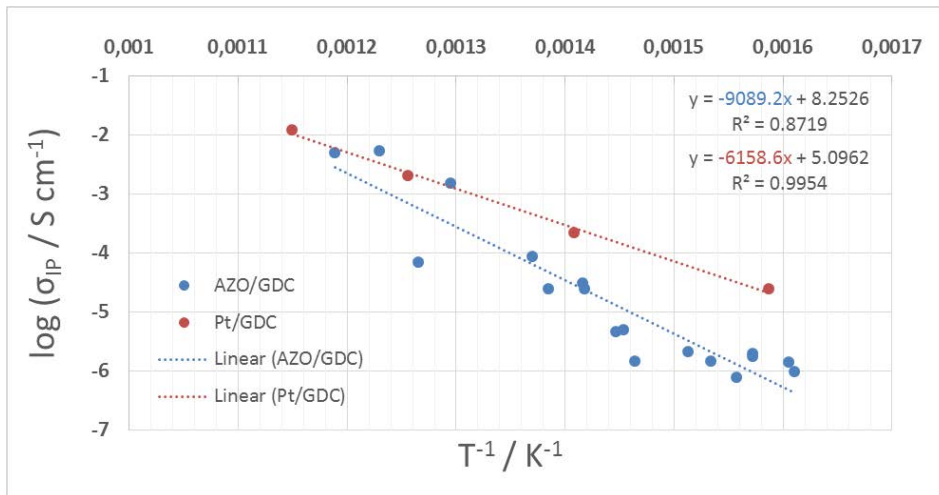


Abbildung 81 Arrheniusgraph für  $\sigma_{eon}$  bzw.  $\sigma_{ip}$  des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „bot“ Stromsammler, alle Fingerabstände

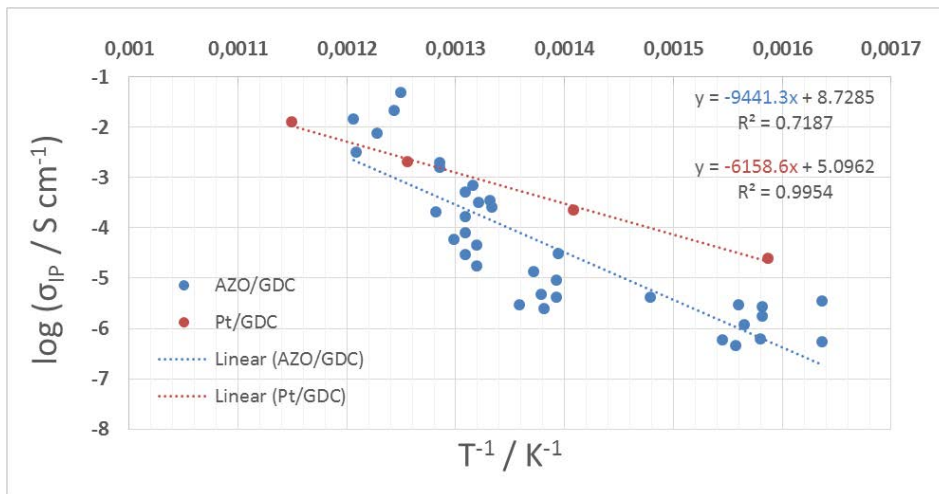


Abbildung 82 Arrheniusgraph für  $\sigma_{eon}$  bzw.  $\sigma_{ip}$  des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „top“ Stromsammler, alle Fingerabstände

In der Tabelle 10 sind die aus den Graphen berechneten Aktivierungsenergien für den betrachteten Temperaturbereich angegeben. Es sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen „top“ und „bottom“ AZO-Stromsammler zu erkennen.

Tabelle 10 Aktivierungsenergien zur elektronischen bzw. „in-plane Leitfähigkeit“

	AZO/GDC „top“	AZO/GDC „ bot“	Pt/GDC („bot“)
Aktivierungsenergie [eV]	1.87	1.80	1.22

## 4.4 Degradation

Wie bei den vdP-Messungen, musste auch im Mikroelektrodensystem starke, permanente Degradation festgestellt werden. Diese tritt hier allerdings schon bei niedrigeren Temperaturen ab ca. 550°C auf.

Bei Mikroelektroden mit „top“ AZO-Stromsammler beginnt die Degradation ab ca. 550°C und äußert sich durch optische Veränderungen des AZOs und einer Zunahme der Impedanz. In Abbildung 83 sind die optischen Veränderungen an einer Elektrode durch Temperaturerhöhung demonstriert.

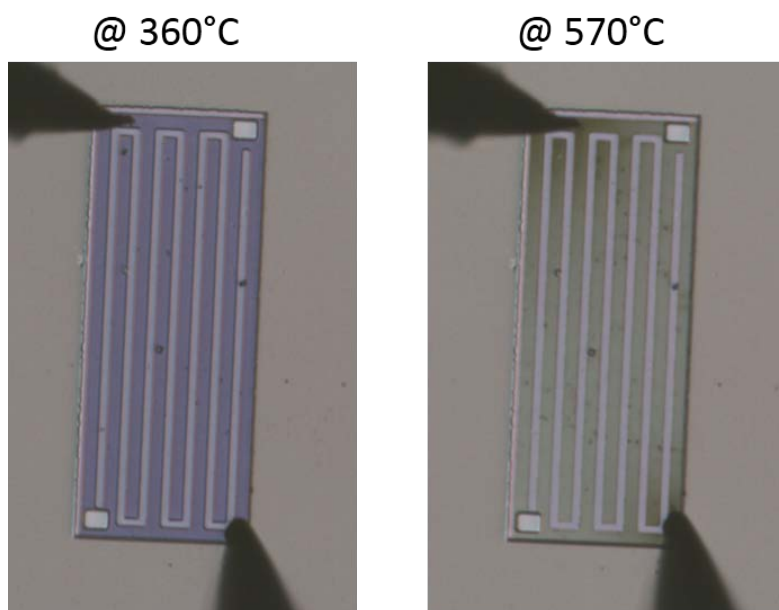


Abbildung 83 Optische Veränderungen am AZO-Stromsammler bei 570°C verglichen mit 360°C

Die beschriebenen Veränderungen treffen bei 570°C auf alle Elektroden zu. Interessant ist, dass Messungen die Degradation stark begünstigen. Auffälligstes Beispiel ist eine Elektrode, die bei 550°C durch Messungen im „echem“ Modus vollkommen degradiert ist, während alle anderen Elektroden keine Veränderungen aufweisen. Abbildung 84 zeigt die durch Messungen hervorgerufene stufenweise Veränderung des Stromsammlers. Die zugehörigen Impedanzspektren der sechs „echem“ Messungen sind in Abbildung 85 dargestellt. Die Widerstände nehmen zu und der niederfrequente Halbkreis wird immer flacher. Dies drückt sich auch im Fitparameter  $n$  des Konstant-Phasen-Elements aus, der für das zuletzt gemessene Spektrum nur mehr 0.7 beträgt. Auch der hochfrequente Bereich des Spektrums verschiebt sich immer mehr zu größeren Werten. Dieses Ergebnis wurde an einer anderen Elektrode exakt reproduziert.

Es ist durchaus möglich, dass die Unterschiede in der Schichtdicke (vdP:500 nm, ME: 100 nm) für die verschiedenen Degradationstemperaturen verantwortlich sind.

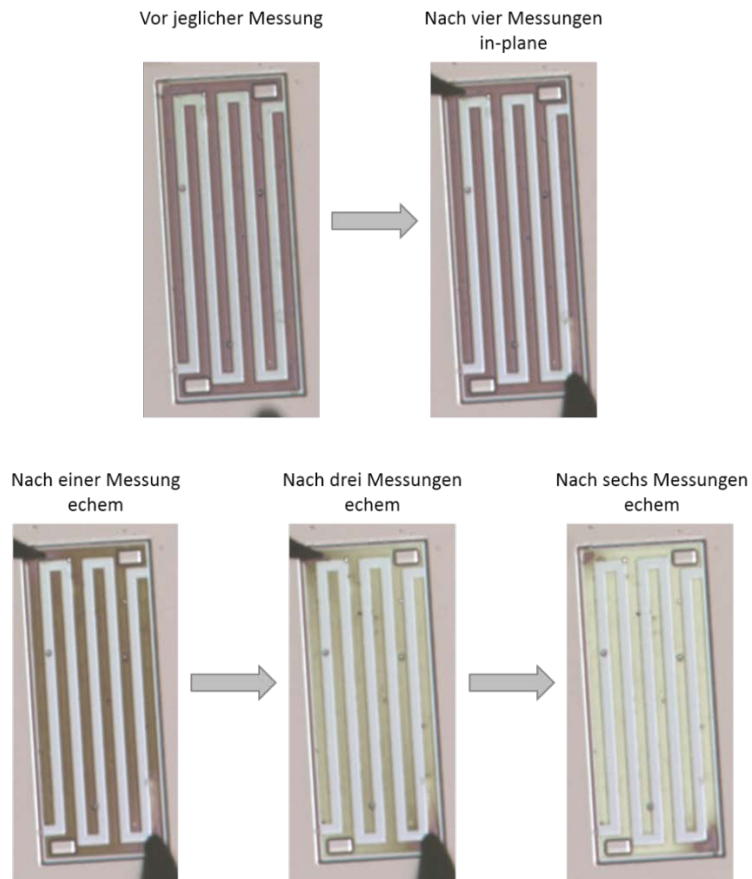


Abbildung 84 Durch Impedanzmessungen hervorgerufene optische Veränderungen des „top“ AZO-Stromsammlers bei einer Elektrodentemperatur von 550°C

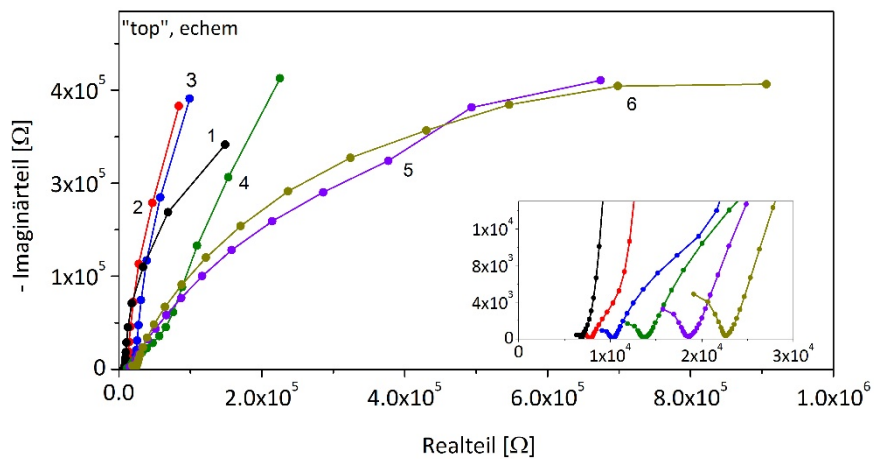


Abbildung 85 Impedanzspektren der sechs „echem“ Messungen, die zur Degradation der betrachteten Elektrode geführt haben

Mittels EDX-Messungen konnte gezeigt werden, dass die gelb gewordenen AZO-Finger deutlich weniger Zn enthalten als Finger, die keine farbliche Veränderung zeigen (Abbildung 86). Dieses Ergebnis legt nahe, dass gleich wie bei den vdP-Proben, Zn abdampft.

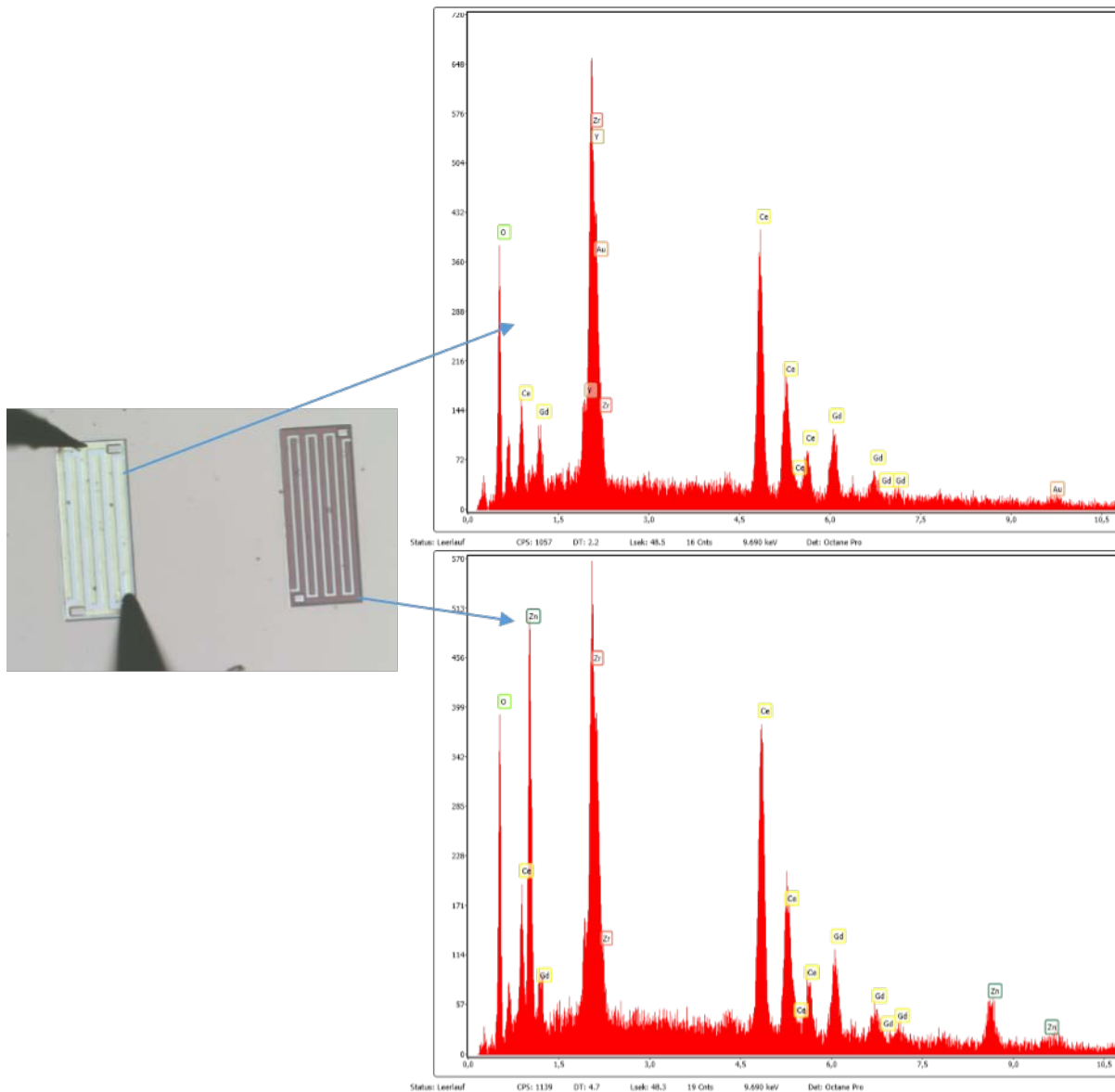
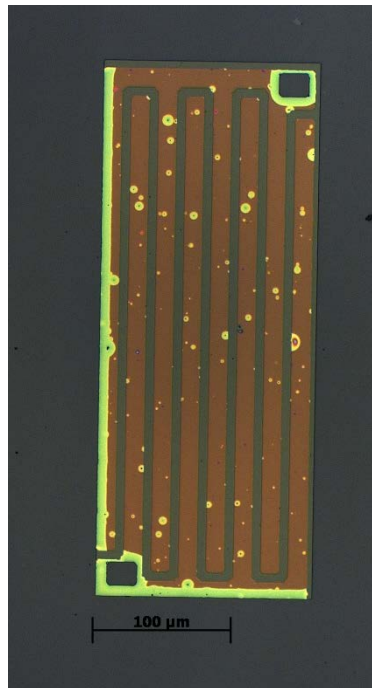


Abbildung 86 EDX-Spektren der Finger einer degradierten und einer nicht degradierten, benachbarten Elektrode

Auch Mikroelektroden mit „bottom“ Stromsammler zeigen optische Veränderungen (Abbildung 87). Ab Temperaturen über 550°C bilden sich „Bläschen“ und Stellen, die in direktem Kontakt mit der Atmosphäre sind, hellen stark auf. Betreffend der elektrischen Eigenschaften, sind Elektroden mit „bottom“ AZO langlebiger. Ein direkter Einfluss von Messungen wurde bei dieser Geometrie nicht beobachtet.



*Abbildung 87 Optische Veränderungen an einer Elektrode mit „bot“ AZO-Stromsammler*

In größeren Mengen abdampfendes Zn kann eventuell auch durch Wiederabscheidung zu Verunreinigungen der Oberflächen führen.

Zu höheren Temperaturen wurde aufgrund der beobachteten Phänomene nicht übergegangen.



## 5 Conclusio

Es konnten sehr gut leitfähige AZO-Dünnschichten (500 nm) aus einem selbsthergestellten keramischen Target (2w% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 98w% ZnO) mittels PLD bei Raumtemperatur erzeugt werden. XRD-Untersuchungen zeigen, dass die AZO-Schichten c-Achsen orientiert aufwachsen. Die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen mit der vdP-Methode offenbart eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 3200 Scm<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur. Wird die Temperatur erhöht, nimmt die Leitfähigkeit leicht ab und ist bei 620°C knapp unter 2000 Scm<sup>-1</sup>. Ab ca. 640°C tritt jedoch starke Degradation auf. Optische Veränderungen um die Pt-Kontakte der degradierten Proben konnten als Regionen niedrigen Zn-Gehalts mit Hilfe von EDX identifiziert werden. Sehr wahrscheinlich geht Zn in die Gasphase über.

Die genannten Ergebnisse und Kompatibilitätsprüfungen, die bei XRD-Analyse zeigen, dass AZO sowohl mit GDC als auch YSZ keine neuen Phasen bildet, bescheinigen AZO Einsetzbarkeit im AZO-GDC-YSZ-Mikroelektrodenmodellsystem. In diesem System ist das Verhalten von AZO (100 nm) jedoch etwas anders. Es kommt schon bei niedrigeren Temperaturen (ab ca. 500°C) zu Degradationsphänomenen, die ebenfalls mit optischen Veränderungen einhergehen.

Die gemessenen Impedanzspektren zeigen Temperatur- und Geometrieabhängigkeit. Die halbkreisähnlichen Ortskurvenverläufe und der gesamte Widerstand werden mit zunehmender Temperatur deutlich kleiner. Bei der Geometrievariation ist eine Abhängigkeit vom Fingerabstand und der freien Oberfläche des Mischleiters („top“ oder „bottom“) zu erkennen. Es treten jedoch auch Unregelmäßigkeiten auf.

Ein besonderes Phänomen ist, dass der „in-plane“-Widerstand um deutlich mehr als das Vierfache größer als der „echem“-Widerstand ist. Dies gilt vor allem für niedrige Set-Temperaturen (400-500°C) und ist anhand theoretischer Überlegungen zur Probengeometrie nur schwer zu erklären.

Die Berechnung der elektrischen Kenngrößen des GDCs chemische Kapazität, Oberflächeneinbauwiderstand und elektronische Leitfähigkeit des Mischleiters (GDC) ist über ein vereinfachtes Ersatzschaltbild teilweise möglich. Die Volumeneigenschaft chemische Kapazität ist am besten mit Literaturdaten und einem Pt/GDC-System vergleichbar. Der flächenbezogene Einbauwiderstand streut hingegen sehr stark und kann daher nicht verglichen werden. Bei der Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit spielt das Phänomen „in-plane“-Widerstand > „echem“-Widerstand eine wesentliche Rolle. Es lassen sich dadurch nur „in-plane Leitfähigkeiten“ bestimmen, die im Vergleich zu dem Pt/GDC-System eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie aufweisen.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse muss die Eignung von AZO als Stromsammler unter reduzierenden Bedingungen in Festoxidbrennstoffzellen angezweifelt werden. AZO bewirkt zwar durchaus eine Verteilung der Elektronen, jedoch scheint die Stabilitätsgrenze des Materials schon bei relativ niedrigen Temperaturen erreicht zu sein. Im Mikroelektrodenmodellsystem können wichtige elektrische Parameter des Mischleiters GDC nur bedingt bestimmt werden. Das Verhalten im Vergleich zu einem Pt/GDC Mikroelektrodenmodellsystem gleicher Geometrie ist jedenfalls anders.

AZO als Stromsammler für Modellsysteme zur zuverlässigen Bestimmung elektrischer Kenngrößen ist unter den Messbedingungen dieser Arbeit nicht gut geeignet.

Es muss zuletzt jedoch auch festgehalten werden, dass es noch viele offene Fragen gibt, die zur Beantwortung weiterer Forschung bedürfen.

# Nachwort

„Endlich fertig!“ - Dieser Gedanke beginnt sich langsam in meinem Kopf zu verbreiten, schreibe ich doch gerade eben die letzten Zeilen meiner Diplomarbeit. Rückblickend war es eine sehr interessante und lehrreiche Zeit, in der ich mich in vielen Bereichen weiterentwickeln konnte. Ich möchte dieses Nachwort nutzen, um den Menschen zu danken, die mir diese Arbeit ermöglicht und mich auf meinem Weg unterstützt haben.

Beginnen möchte ich mit Prof. Jürgen Fleig, der mir eine Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe ermöglicht und für einen unkomplizierten Ablauf bis zum Schluss gesorgt hat. Für einen reibungslosen Ablauf mitverantwortlich war auch mein Betreuer Dr. Alexander Opitz, der mir immer freundlich und kompetent begegnet ist. Danke Jürgen und Alex!

Für Wohlbefinden am Arbeitsplatz sind natürlich hauptsächlich die Kollegen und Kolleginnen verantwortlich. Ich habe mich immer wohlfühlt und konnte zusätzlich auf kompetenten Austausch setzen. Auch Spaß hat dabei nicht gefehlt! Dafür möchte ich mich bei allen Kollegen und Kolleginnen bedanken!

Den größten und wichtigsten Beitrag zu meinem Studium und der Diplomarbeit haben meine Eltern, die mir alle Entscheidungen überlassen und mich dann dabei unterstützt haben. Euer Sohn kann sich keine besseren Eltern wünschen! Ich danke euch!

Eine Person muss an dieser Stelle noch erwähnt werden. Ja Vinc, die bist du. Ich denke, wir beide wollen gar nicht wissen, wie unser Studium verlaufen wäre, wenn wir nicht ein unschlagbares Team über lange Zeit gebildet hätten. Und schließlich hat sich durch das gemeinsame Lernen auch eine wahre Freundschaft entwickelt.

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schematischer Aufbau einer Festoxidbrennstoffzelle inklusive elektrochemischer Abläufe	- 8 -
Abbildung 2 Verlauf von Spannung und Leistungsdichte in Abhängigkeit der Stromdichte in einer $H_2/O_2$ Zelle [8]	- 11 -
Abbildung 3 Perkolierendes Netzwerk der Anodenkomponenten Ni und YSZ [10]	- 13 -
Abbildung 4 Elementarzelle des hexagonalen Zinkoxides (grau: Zn; gelb: O) [20]	- 17 -
Abbildung 5 Übersicht über mögliche Punktdefekte in einer zweidimensionalen NiO-Struktur [21]	- 18 -
-	
Abbildung 6 Energie in Abhängigkeit von der Defektkonzentration	- 19 -
Abbildung 7 Schematische Darstellung des Bändermodells für elektronische Nichtleiter, Halbleiter und Leiter [22]	- 21 -
Abbildung 8 Zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke eines Halbleiters durch Dotierung [23]	- 22 -
Abbildung 9 Schematische Darstellung der Messung von $RAB, CD$	- 23 -
Abbildung 10 Schematische Darstellung der Messung von $RBC, DA$	- 24 -
Abbildung 11 Graphische Darstellung des Korrekturfaktors für die allgemeine van-der-Pauw-Gleichung [26]	- 25 -
Abbildung 12 RC-Glied	- 28 -
Abbildung 13 Impedanzspektrum eines idealen RC-Gliedes im Nyquist-Diagramm	- 29 -
Abbildung 14 Impedanzspektrum zweier idealer RC-Glieder in Serie im Nyquist-Diagramm	- 30 -
Abbildung 15 RQ-Glied	- 30 -
Abbildung 16 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Mikroelektrode	- 32 -
Abbildung 17 Messmodi "in-plane" und "elektrochemisch" an Mikroelektroden mit Fingergeometrie	- 32 -
Abbildung 18 R-R   Q Schaltbild	- 33 -
Abbildung 19 Schematischer Aufbau des PLD-Systems	- 34 -
Abbildung 20 Temperaturprogramm AZO-Target-Sinterung	- 35 -
Abbildung 21 Diffraktogramm eines AZO-Targets mit Zuordnung der Reflexe zu den Kristallebenen von hexagonalem ZnO	- 36 -
Abbildung 22 Logarithmiertes Diffraktogramm eines AZO-Targets mit Kennzeichnung der Reflexpositionen für die $ZnAl_2O_4$ -Phase	- 37 -
Abbildung 23 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnittes einer AZO-Dünnschicht bei 33 min Abscheidedauer	- 38 -
Abbildung 24 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnittes einer AZO-Dünnschicht bei 6,6 min Abscheidedauer	- 38 -
Abbildung 25 Frame bei $2\theta=41^\circ$ in dem Substratreflex (punktförmig) und Schichtreflex zu sehen sind	- 40 -
Abbildung 26 VdP-Setup: Offenes Messschwert mit kontaktierter Probe	- 41 -
Abbildung 27 Übersicht VdP-Setup: Ofen mit eingeführtem Messschwert (1); Durchflussregler (2); Ofenregler (3); Umschaltbox (4); Gasbefeuchtungssystem (5)	- 42 -

Abbildung 28 VdP-Probe mit Pt-Dünnschichtkontakten an den Ecken .....	- 43 -
Abbildung 29 Graphische Darstellung der Spannungsverteilung für die vdP-Probengeometrie.....	- 44 -
Abbildung 30 Gasbefeuchtungssystem .....	- 45 -
Abbildung 31 Mikroelektroden mit Stromsammeler in Fingergeometrie a) „groß“ b) „mittel“ c) „klein“ d) „groß kurzgeschlossen“ .....	- 46 -
Abbildung 32 Mikroelektrode mit Kennzeichnung wesentlicher geometrischer Abmessungen.....	- 47 -
Abbildung 33 Schematischer Probenherstellungsablauf für Proben mit AZO-Mikrostruktur oberhalb der GDC-Schicht („top“) .....	- 48 -
Abbildung 34 Schematischer Probenherstellungsablauf für Proben mit AZO-Mikrostruktur unterhalb der GDC-Schicht („bottom“). .....	- 48 -
Abbildung 35 Zur Messung bereites Bruchstück (ca. 5x5 mm <sup>2</sup> ) einer ursprünglich 10x10 mm <sup>2</sup> großen Probe mit aufgetragener Pt-Paste (rechts) .....	- 49 -
Abbildung 36 Fotomaske: a) Überblick gesamte Maske b) Nötige Teilbereiche der Maske für Mikroelektroden "Fingergeometrie" c) Masken für einzelne Elektrode.....	- 50 -
Abbildung 37 Schematischer Herstellungsablauf für Mikrostrukturen mit dem Lift-off-Verfahren. -	52 -
Abbildung 38 Misslungene Probe mit Lift-off-Verfahren .....	- 52 -
Abbildung 39 Messaufbau der Vakuum-Mikrokontaktapparatur: Ofenregler (1); Gasbefeuchtungssystem (2); Lichtmikroskop + Kamera (3); Vakuumkammer (4).....	- 53 -
Abbildung 40 Innenraum der Vakuumkammer: Mikromanipulator (1); wassergekühlter Ofentisch (2); eingespannte Wolfram-Nadel (3); Keramikofen (4).....	- 54 -
Abbildung 41 Lichtmikroskopische Aufnahme einer mit W-Nadeln kontaktierten Mikroelektrode; AZO "top" .....	- 55 -
Abbildung 42 Exemplarischer Fit mit dem Programm zView.....	- 56 -
Abbildung 43 Diffraktogramm eines zylindrischen Pellets aus AZO und YSZ (50:50 w%) nach 5h bei 800°C + ... AZO; * ... YSZ.....	- 58 -
Abbildung 44 Diffraktogramm eines zylindrischen Pellets aus AZO und GDC (50:50 w%) nach 5h bei 800°C + ... AZO; * ... GDC .....	- 59 -
Abbildung 45 Diffraktogramm einer 500 nm AZO Dünnschicht auf einem YSZ(100)-Einkristallsubstrat -	60 -
Abbildung 46 Diffraktogramm einer 500 nm AZO Dünnschicht auf einem Saphir(0001)- Einkristallsubstrat.....	- 61 -
Abbildung 47 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer schrägen Bruchstelle einer Probe mit 500 nm AZO-Schicht .....	- 62 -
Abbildung 48 Lichtmikroskopische Aufnahme (Auflicht) einer bei RT abgeschiedenen AZO- Dünnschicht.....	- 63 -
Abbildung 49 Typische vdP-Messung bei Raumtemperatur; 500 nm AZO auf YSZ-Einkristall, U <sub>Set</sub> = 10 mV .....	- 64 -
Abbildung 50 Typische vdP-Messung bei 617°C; 500 nm AZO auf YSZ-Einkristall, U <sub>Set</sub> = 10 mV .....	- 64 -
Abbildung 51 Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit einer AZO-Dünnschicht (500 nm auf YSZ- Einkristall) bei einem Temperaturzyklus zwischen 250°C und 650°C (set) .....	- 65 -
Abbildung 52 Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit einer AZO-Dünnschicht (500 nm auf YSZ- Einkristall) zwischen 650°C und 750°C (set) in 20°-Schritten .....	- 66 -
Abbildung 53 VdP-Probe mit sichtbaren Veränderungen an den Pt-Kontakten.....	- 66 -
Abbildung 54 EDX-Analyse einer VdP-Probe mit optischen Veränderungen nach den Messungen -	67 -
Abbildung 55 Vergleich von zwei Kontakten einer vdP-Probe; links: Kontakt hauptsächlich als passives Terminal genutzt, rechts: Kontakt hauptsächlich als aktives Terminal genutzt.....	- 67 -

Abbildung 56 Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit einer AZO-Dünnschicht (500 nm auf YSZ-Einkristall) während 221 Messungen in minütigem Abstand bei 566°C .....	68 -
Abbildung 57 Impedanzspektren bei unterschiedlicher Temperatur einer Elektrode mit „bottom“ Stromsammler. Gemessen im „echem“ Modus.....	69 -
Abbildung 58 Impedanzspektren bei unterschiedlicher Temperatur einer Elektrode mit „bottom“ Stromsammler. Gemessen im „in-plane“ Modus. ....	69 -
Abbildung 59 Impedanzspektren bei unterschiedlicher Temperatur einer Elektrode mit „top“ Stromsammler. Gemessen im „echem“ Modus.....	69 -
Abbildung 60 Impedanzspektren bei unterschiedlicher Temperatur einer Elektrode mit „top“ Stromsammler. Gemessen im „in-plane“ Modus. ....	70 -
Abbildung 61 Vergleich des nieder- bis mittelfrequenten Bereichs zweier „in-plane“ Messungen mit und ohne Kontaktierung der Gegenelektrode .....	70 -
Abbildung 62 Vergleich von „in-plane“ und „echem“ Spektrum bei Set400°C; rot: AZO/GDC, blau: Pt/GDC.....	71 -
Abbildung 63 Vergleich von drei Impedanzspektren einer Mikroelektrode @ 400°C Set; rot: reguläre Messung, blau: mit Sperrkondensator, schwarz: 400 mV „Gegen-„Bias .....	73 -
Abbildung 64 Vergleich von „in-plane“ Messung und „echem“ Messung mit Sperrkondensator @ 400°C Set .....	73 -
Abbildung 65 Temperaturabhängige Veränderung der Impedanzspektren von Messungen an Elektroden mit „kurzgeschlossenen“ AZO-Fingern .....	74 -
Abbildung 66 Vergleich von „in-plane und „echem“ Spektren sowohl für „bot“ als auch „top“ AZO-Stromsammler bei Set 550°C.....	75 -
Abbildung 67 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 400°C .....	75 -
Abbildung 68 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 500°C .....	76 -
Abbildung 69 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 550°C .....	76 -
Abbildung 70 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 600°C, „top“.....	77 -
Abbildung 71 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 550°C, „top“.....	77 -
Abbildung 72 Vergleich von „in-plane“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 500°C, „bottom“ .....	78 -
Abbildung 73 Vergleich von „echem“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 600°C, „top“ .....	78 -
Abbildung 74 Vergleich von „echem“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 400°C, „top“ .....	79 -
Abbildung 75 Vergleich von „echem“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 600°C, „bottom“ .....	79 -
Abbildung 76 Vergleich von „echem“ Impedanzspektren an Elektroden mit unterschiedlichem Fingerabstand des AZO-Stromsammlers bei Set 400°C, „bottom“ .....	80 -
Abbildung 77 Arrheniusgraph für $C_{chem}$ des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „bottom“ Stromsammler, alle Fingerabstände.....	81 -
Abbildung 78 Arrheniusgraph für $C_{chem}$ des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „top“ Stromsammler, alle Fingerabstände .....	81 -

Abbildung 79 Arrheniusgraph für ASR des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „bottom“ Stromsammler, alle Geometrien .....	- 82 -
Abbildung 80 Arrheniusgraph für ASR des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „top“ Stromsammler, alle Geometrien.....	- 83 -
Abbildung 81 Arrheniusgraph für $\sigma_{\text{eon}}$ bzw. $\sigma_{\text{ip}}$ des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „bot“ Stromsammler, alle Fingerabstände.....	- 84 -
Abbildung 82 Arrheniusgraph für $\sigma_{\text{eon}}$ bzw. $\sigma_{\text{ip}}$ des GDCs im AZO/GDC-System inkl. Vergleichswerte eines Pt/GDC-Systems; „top“ Stromsammler, alle Fingerabstände.....	- 84 -
Abbildung 83 Optische Veränderungen am AZO-Stromsammler bei 570°C verglichen mit 360°C ..	- 85 -
Abbildung 84 Durch Impedanzmessungen hervorgerufene optische Veränderungen des „top“ AZO-Stromsammlers bei einer Elektrodentemperatur von 550°C.....	- 86 -
Abbildung 85 Impedanzspektren der sechs „echem“ Messungen, die zur Degradation der betrachteten Elektrode geführt haben .....	- 86 -
Abbildung 86 EDX-Spektren der Finger einer degradierten und einer nicht degradierten, benachbarten Elektrode.....	- 87 -
Abbildung 87 Optische Veränderungen an einer Elektrode mit „bot“ AZO-Stromsammler .....	- 88 -

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 PLD-Parameter für AZO und GDC-Dünnschichten.....	- 35 -
Tabelle 2 AZO und GDC Schichtdicken .....	- 39 -
Tabelle 3 Sputterparameter für Pt-Kontakte auf vdP-Probe .....	- 43 -
Tabelle 4 Berechnete Sauerstoffpartialdrücke bei unterschiedlichen Temperaturen.....	- 45 -
Tabelle 5 Abmessungen der Fingergeometrie-Mikrostrukturen des Stromsammlers .....	- 47 -
Tabelle 6 Parameter Fotolithografie .....	- 50 -
Tabelle 7 Parameter Ionenstrahlätzen.....	- 51 -
Tabelle 8 Testbedingungen der Kompatibilitätsprüfungen von AZO/GDC und AZO/YSZ .....	- 58 -
Tabelle 9 Aktivierungsenergien zur chemischen Kapazität.....	- 81 -
Tabelle 10 Aktivierungsenergien zur elektronischen bzw. „in-plane Leitfähigkeit“ .....	- 84 -

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Singhal, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications," *Solid State Ionics*, vol. 152–153, pp. 405–410, 2002.
- [2] A. Lindermeir, R.-U. Dietrich, and C. Szepanski, "Development of a Portable Propane Driven 300 W SOFC-System," in *Advances in Solid Oxide Fuel Cells IX*, John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 1–10.
- [3] P. K. Cheekatamarla, C. M. Finnerty, C. R. Robinson, S. M. Andrews, J. a. Brodie, Y. Lu, and P. G. DeWald, "Design, integration and demonstration of a 50 W JP8/kerosene fueled portable SOFC power generator," *J. Power Sources*, vol. 193, no. 2, pp. 797–803, 2009.
- [4] S. L. Douvartzides, F. a. Coutelieres, a. K. Demin, and P. E. Tsiakaras, "Fuel options for solid oxide fuel cells: A thermodynamic analysis," *AIChE J.*, vol. 49, no. 1, pp. 248–257, 2003.
- [5] N. Q. Minh, "Solid oxide fuel cell technology?features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 271–277, Oct. 2004.
- [6] S. Badwal, "Stability of solid oxide fuel cell components," *Solid State Ionics*, vol. 143, pp. 39–46, 2001.
- [7] C. H. Hamann and W. Vielstich, "Der Begriff der Überspannung," in *Elektrochemie*, 2005, pp. 157–158.
- [8] Universitätsvorlesung, "Vorlesungsunterlagen zu 'Technische Elektrochemie II,'" 2014.
- [9] P. Holtappels and U. Stimming, "Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)," in *Handbook of Fuel Cells - Volume 1 Fundamentals and Survey of Systems*, 2003, p. 338.
- [10] "Solid Oxide Fuel Cells," *DoITPoMS*. [Online]. Available: [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high\\_temp\\_sofc.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php). [Accessed: 01-Apr-2015].
- [11] J. H. Koh, Y. S. Yoo, J. W. Park, and H. C. Lim, "Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel," *Solid State Ionics*, vol. 149, no. 3–4, pp. 157–166, 2002.
- [12] S. Zha, Z. Cheng, and M. Liu, "Sulfur Poisoning and Regeneration of Ni-Based Anodes in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, p. B201, 2007.
- [13] J. W. Fergus, "Oxide anode materials for solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 17–18, pp. 1529–1541, 2006.
- [14] J. B. Goodenough and Y.-H. Huang, "Alternative anode materials for solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 1–10, Nov. 2007.



- [15] M. Mogensen, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1–4, pp. 63–94, 2000.
- [16] O. a. Marina and M. Mogensen, "High-temperature conversion of methane on a composite gadolinia-doped ceria–gold electrode," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 189, no. 1, pp. 117–126, 1999.
- [17] W. C. Chueh, W. Lai, and S. M. Haile, "Electrochemical behavior of ceria with selected metal electrodes," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 21–26, pp. 1036–1041, 2008.
- [18] W. C. Chueh, Y. Hao, W. Jung, and S. M. Haile, "High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria–Pt and ceria–Ni composite anodes," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 2, pp. 155–161, 2011.
- [19] S. Cheng, M. Sjøgaard, L. Han, W. Zhang, M. Chen, A. Kaiser, and P. V. Hendriksen, "A novel CO<sub>2</sub>- and SO<sub>2</sub>-tolerant dual phase composite membrane for oxygen separation," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 33, pp. 7140–7143, 2015.
- [20] "Zinkoxid," *Wikipedia*. [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Zinkoxid>. [Accessed: 20-Jun-2015].
- [21] R. J. D. Tilley, *Defects in Solids*. Wiley & Sons, 2008.
- [22] "Bändermodell," *www.halbleiter.com*. [Online]. Available: <http://www.halbleiter.org/grundlagen/leiter/>. [Accessed: 15-Jul-2015].
- [23] "Halbleiter," *physik.wikia.com*. [Online]. Available: <http://physik.wikia.com/wiki/Halbleiter>. [Accessed: 15-Jul-2015].
- [24] L. J. van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Technical Review*, vol. 20, pp. 220–224, 1958.
- [25] L. J. van der Pauw, "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape," *Philips Tech. Rev.*, 1958.
- [26] "Van-der-Pauw-Messmethode," *Wikipedia*. [Online]. Available: [http://de.wikipedia.org/wiki/Van-der-Pauw-Messmethode#mediaviewer/File:Pauw\\_Korrektur.svg](http://de.wikipedia.org/wiki/Van-der-Pauw-Messmethode#mediaviewer/File:Pauw_Korrektur.svg). [Accessed: 07-Feb-2015].
- [27] J. Fleig, "The grain boundary impedance of random microstructures: Numerical simulations and implications for the analysis of experimental data," *Solid State Ionics*, vol. 150, no. 1–2, pp. 181–193, 2002.
- [28] A. Nenning, A. K. Opitz, T. Huber, and J. Fleig, "A novel approach for analyzing electrochemical properties of mixed conducting solid oxide fuel cell anode materials by impedance spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 22321–22336, 2014.
- [29] A. Nenning, "Electrochemical reactions and transport paths of SrTi<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> thin film model electrodes in H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O atmosphere," *Diplomarbeit Tech. Univ. Wien*, 2012.
- [30] A. Mallick, A. Kole, T. Ghosh, P. Chaudhuri, and D. Basak, "Zinc aluminate spinel impurity phase in Al doped ZnO ceramic target and pulsed laser ablated films: Curse or blessing?," *Sol. Energy*, vol. 108, pp. 80–87, 2014.

- [31] D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed. CRC Press, 2010.
- [32] "Hydrogen," *NIST*. [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1333740&Mask=1#Thermo-Gas>. [Accessed: 05-Mar-2015].
- [33] T. Huber, "Konstruktion einer Vakuum-Mikrokontaktapparatur und Impedanzmessungen an mikrostrukturierten Platin- und Nickelelektroden auf Yttrium stabilisierten Zirconiumoxid in Wasserstoff Atmosphäre," *Diplomarbeit Tech. Univ. Wien*, 2010.
- [34] T. M. Huber, a. K. Opitz, M. Kubicek, H. Hutter, and J. Fleig, "Temperature gradients in microelectrode measurements: Relevance and solutions for studies of SOFC electrode materials," *Solid State Ionics*, vol. 268, pp. 82–93, 2014.
- [35] "Arrhenius-Gleichung," *Wikipedia*. [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Arrhenius-Gleichung>. [Accessed: 15-Jul-2015].
- [36] F. S. Baumann, J. Fleig, H. U. Habermeier, and J. Maier, "Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3-δ</sub> model electrodes," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 11–12, pp. 1071–1081, 2006.
- [37] V. Gubpta and K. Sreenivas, "Pulsed Laser Deposition of Zinc Oxide (ZnO)," in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, 2006, pp. 85–174.
- [38] J. Fleig, J. Jamnik, J. Maier, and J. Ludvig, "Inductive loops in impedance spectroscopy caused by electrical shielding," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 1, pp. 3636–3641, 1996.
- [39] J. W. Yun, S. P. Yoon, S. Park, H. S. Kim, and S. W. Nam, "Analysis of the regenerative H<sub>2</sub>S poisoning mechanism in Ce 0.8Sm0.2O<sub>2</sub>-coated Ni/YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 787–796, 2011.
- [40] S.-H. Park and H.-I. Yoo, "Thermoelectric behavior of a mixed ionic electronic conductor, Ce(1-x)GdxO(2-x/2-δ)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 2, pp. 391–401, 2009.
- [41] C. H. Hamann and W. Vielstich, "Mischelektroden - Korrosion - Stromlose Metallabscheidung," in *Elektrochemie*, 2005, pp. 237–246.
- [42] P. Velicsanyi, M. Gerstl, A. Nanning, H. Hutter, J. Fleig, and A. K. Opitz, "The effect of Mn co-doping on the electrochemical properties of Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9-δ</sub>/Pt model-composite electrodes," *ECS Trans.*, 2015.
- [43] W. C. Chueh and S. M. Haile, "Electrochemical studies of capacitance in cerium oxide thin films and its relationship to anionic and electronic defect densities.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 37, pp. 8144–8148, 2009.
- [44] A. Opitz, "Die Kinetik der O<sub>2</sub>-Reduktion an mikrostrukturierten Platinschichten auf Yttrium-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub>," *Diplomarbeit Tech. Univ. Wien*, 2008.
- [45] P. Velicsanyi, "Impedance spectroscopic characterization of ceria based anodes for solid oxide fuel cells," *Diplomarbeit Tech. Univ. Wien*, 2014.