



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Herstellungsoptimierung und elektrochemische Charakterisierung von Sr-dotierten LaMnO_3 Dünnschichtelektroden

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

unter Anleitung von Univ. Prof. Dipl.-Phys. Dr. Jürgen Fleig
und Dipl.-Ing. Tobias Huber

durch

Sebastian Köck
Dominikanergasse 9/2/1, 1060 Wien

„Schuster, bleib bei deinen Leisten.“

Kurzfassung

Das Interesse an Festoxidbrennstoffzellen (SOFC), als Alternative zu umweltschädlicheren und zum Teil wenig effizienten Stromerzeugungssystemen, ist in den vergangenen Jahrzehnten stetig gewachsen. Sie bestechen durch ihre hocheffiziente Energieumwandlung und Leistungsdichten, sowie Flexibilität bei der Wahl des Brennstoffs bei Betriebstemperaturen von 800-1000 °C. Negative Folgen dieses Temperaturbereichs sind erhöhte Materialbeanspruchung, sowie mögliche Nebenreaktionen und infolge dessen eine Verkürzung der Lebensdauer. Einer der Hauptgründe dieser hohen Betriebstemperaturen ist deren Einfluss auf die Reaktionskinetik der Sauerstoffreduktion an den Kathodenmaterialien der SOFCs. Somit ist es eine der zentralen Herausforderungen Kathodenmaterialien zu finden, welche sowohl eine effiziente katalytische Reduktion von Sauerstoff als auch einen schnellen ionischen Transport der Sauerstoffionen zum Elektrolyt, bei erniedrigten Betriebstemperaturen gewährleisten. Das an dieser Stelle kommerziell sehr häufig eingesetzte Strontium dotierte Lanthanmanganoxid (LSM) zeichnet sich besonders durch seine stabile Funktionsweise über mehrere 1000 Arbeitsstunden hinweg aus. Der Mechanismus der Sauerstoffreduktion an LSM ist jedoch bei weitem noch nicht vollständig verstanden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht den ratenbestimmenden Schritt der Sauerstoffreduktionsreaktion an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (LSM) zu identifizieren. Es wurden mit Pulsed Laser Deposition (PLD) LSM Dünnschichten (200 nm) auf Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) als Substrat abgeschieden. Diese wurden mit Photolithographie strukturiert um nach dem Ätzprozess dichte, geometrisch hochdefinierte LSM Dünnschichtelektroden erhalten. Der Einfluss des chemischen/Ionenstrahl Ätzens der Mikroelektroden auf die elektrochemischen Eigenschaften wurde mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) charakterisiert. Dabei zeigten sich Unterschiede der gemessenen Impedanzen, vermutlich bedingt durch eine Veränderung der Randgeometrie der Elektroden durch das Ionenstrahl Ätzen.

In weiterer Folge wurde zur Untersuchung der Beiträge von Elektrodenoberfläche und Dreiphasengrenze (3PG) zur Sauerstoffreduktionsreaktion die 3PG der Mikroelektroden mit Korund beschichtet um diese dadurch zu blockieren. Dazu wurde im Vorfeld versucht mit PLD unter zahlreicher Variation der Abscheidebedingungen, dichte Schichten herzustellen. Die Gasdichtheit wurde mit ^{18}O Tracer/TOF-SIMS¹ überprüft, vollständig dichte Schichten konnten nicht hergestellt werden. Die Korundschichten wurden durch PLD auf die LSM Elektroden aufgetragen. Nach der Mikrostrukturierung entstanden so an der 3PG mit Korund beschichtete Elektroden ($\varnothing=350, 250, 150 \mu\text{m}$) mit freier LSM Fläche an der Oberseite ($\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$). Die Messungen mit EIS am Mikromessstand zeigten größere Polarisationswiderstände der beschichteten Elektroden, vermutlich hervorgerufen durch eine Abkühlung der Elektrodenoberfläche durch die Korundbeschichtung. Die Messungen in einer allseitig beheizten Messanordnung zeigten kleinere Polarisationswiderstände der beschichteten Elektroden, wahrscheinlich bedingt durch größere Gesamtvolumina.

Abstract

The interest in SOFCs (solid oxide fuel cells) as an alternative for more polluting and less efficient power sources has been rapidly growing during the last decades. Their main attributes are highly efficient energy transformation, high power density and also fuel flexibility with working temperatures from 800 to 1000 °C. Negative consequences are decreased lifespan due to material wear and unwanted side reactions. One of the main reasons for the high operating temperatures is their influence on the oxygen reduction kinetics of cathode materials in SOFCs.

Thus it is one of the main goals to investigate cathode materials which provide efficient catalytic oxygen reduction and a fast ionic transport of oxygen ions to the electrolyte at intermediate temperatures.

A material, partly exhibiting these properties is the commercially used strontium doped lanthanum manganese oxide (LSM), which provides stable working conditions over many thousands of operating hours. However, the mechanism of the oxygen reduction on LSM is not really well understood yet.

This work tried to obtain novel information on the rate limiting step of the oxygen reduction on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (LSM). LSM thin films (200 nm) were deposited on yttria stabilized zirconia (YSZ) as substrate by pulsed laser deposition (PLD). Those thin films were structured by photolithography which lead to dense highly defined micro-electrodes after etching. Influences of chemical and ion-beam etching were characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The measured impedances showed differences, probably due to changes in geometry on the edge of the electrodes, caused by ion-beam etching.

Furthermore, to investigate the contributions of the electrode surface and triple phase boundary (TPB) to oxygen reduction, the TPB was coated with aluminum oxide to block it. Therefore it was tried to fabricate dense aluminum oxide layers by PLD via extensive variations of the deposition parameters. Impermeability was tested by ^{18}O Tracer/TOF-SIMS¹ experiments, but could not be achieved totally. The aluminum oxide layers were deposited on the LSM electrodes by PLD. After a subsequent micro-structuring process, micro-electrodes with aluminum oxide sealed TPB ($\varnothing=350, 250, 150 \mu\text{m}$) and free LSM areas at the surface ($\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$) were obtained. The measurements with EIS on a set-up with microscope and heating table showed bigger polarization resistances of the sealed electrodes, presumably caused by a cooling of the electrode surface area by the aluminum sealing. Polarization resistances measured on a set-up with heating from all sides indicated smaller ones in case of the sealed electrodes, probably due to the bigger volumina itself.

¹ TOF-SIMS= time of flight secondary ion mass spectroscopy

1 Inhalt

Kurzfassung

Abstract

2	Einleitung.....	1
3	Grundlagen.....	3
3.1	Sauerstoffreaktionskinetik	3
3.1.1	Lanthan Strontium Mangan Oxid, LSM	5
3.2	Impedanzspektroskopie	7
3.2.1	Impedanz von RC-Gliedern.....	7
3.2.2	Nicht ideale Kapazitäten.....	8
3.2.3	Theoretisches Schaltbild des Systems LSM/YSZ.....	9
3.2.4	Arrheniusplot und Auftragung der Widerstände	11
3.3	Herstellung von Dünnschichten mit Pulsed Laser Deposition [27]	13
3.3.1	Entstehung der Technik.....	13
3.3.2	Theoretische Grundlagen der PLD.....	13
3.3.3	PLD in der Elektrochemie	15
3.4	Dünnschichtelektroden in der Impedanzspektroskopie	15
4	Aufgaben-/ Problemstellung	17
5	Experimentelles	17
5.1	Probenherstellung.....	17
5.1.1	Dünnschichtherstellung.....	18
5.1.2	Mikrostrukturierung der Korundschichten/Maskalining	21
5.2	Ätzen.....	23
5.2.1	Chemisches Ätzen.....	23
5.2.2	Ionenstrahlätzen.....	23
5.3	Aufbringung der Gegenelektrode.....	24
5.4	Probencharakterisierung.....	24
5.5	¹⁸ O Tracer/TOF-SIMS Experimente.....	24
5.6	Impedanzmessungen.....	25
5.6.1	Mikromessungen am Messstand „I-Pot“.....	25
5.6.2	Mikromessungen am Messstand „Mikro/Makro“	25
5.7	Software gesteuertes Ansprechen des Pyrometers.....	26
5.7.1	Herstellung der Geräteverbindung.....	26

6	Ergebnisse und Diskussion	32
6.1	Dünnschicht Mikrostruktur	32
6.1.1	LSM-Dünnschichten.....	32
6.1.2	Korunddünnschichten	41
6.2	Impedanzmessungen.....	49
6.2.1	Messungen am Mikromesstand „I-Pot“.....	50
6.2.2	Korundbeschichtete LSM Elektroden	72
6.2.3	Messungen am Mikro/Makromesstand	77
6.2.4	Vergleich der Messergebnisse von Mikro- und Mikro/Makromesstand.....	86
6.3	Experimente ohne erfolgreichen Ausgang.....	90
6.3.1	Ellipsometrie.....	90
6.3.2	Aluminium Sputtern	90
7	Zusammenfassung/Schlussfolgerungen.....	92
8	Danksagung	94
9	Anhang.....	97

2 Einleitung

Eine Festoxid-Brennstoffzelle (SOFCs) ist eine Brennstoffzelle die bei Temperaturen zwischen 650-1000 °C betrieben wird. Kathoden sowie Elektrolyt bestehen beide aus keramischen Materialien, was der Brennstoffzelle ihre Bezeichnung „Festoxid“ verleiht. Sauerstoff aus der Gasphase wird an der Kathode adsorbiert, dissoziiert, reduziert und schließlich eingebaut. Diese eingebauten Sauerstoffionen diffundieren durch den ionenleitenden Elektrolyten Richtung Anode, getrieben durch die Sauerstoffpartialdruckdifferenz. An der Anode findet anschließend durch die Oxidation des Wasserstoffs die Bildung von Wasser statt. Die prinzipielle Funktionsweise einer Brennstoffzelle wird in Abbildung 1 gezeigt.

Auf Grund der hohen Betriebstemperaturen können neben Wasserstoff als Standardbrennstoff auch Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Durch die hohen Arbeitstemperaturen werden Crackreaktionen ermöglicht, wodurch unter anderem auch Wasserstoff abgespalten und für die Oxidation zur Verfügung gestellt werden kann. Kohlenstoff wird in CO_2 oder CO umgewandelt, das hier als Brennstoff fungiert und elektrochemisch zu CO_2 umgesetzt werden kann.

Die meisten kommerziell erhältlichen Modelle bestehen aus Perowskitoxiden mit gemischt ionischer und elektronischer Leitfähigkeit (MIEC) als Kathode, meistens $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$, 8 mol% Y_2O_3 (8YSZ) stabilisiertem ZrO_2 Elektrolyt und einem Nickel-8YSZ Cermet als Anode. Die Betriebstemperaturen liegen im Bereich von 800-1000 °C, für gesteigerte Leistung und minimale Widerstandsverluste. Dieser Aufbau gewährleistet einen zuverlässigen Betrieb von mehreren tausend Stunden [1].

Der Anteil der Strontiumdotierung von LSM ist von entscheidender Bedeutung, da dadurch eine gute Übereinstimmung der thermischen Expansionskoeffizienten [2] zwischen LSM und dem YSZ Elektrolyten erreicht werden kann. Durch den damit verringerten thermischen Stress während der Herstellung der Mikroelektroden ist eine breite Variation der Mikrostruktur und Zellgeometrie möglich. Ein weiterer Vorteil von LSM ist die leichte Oxidierbarkeit des Mangans in einer Perowskitmatrix im Vergleich zu anderen Übergangsmaterialien wie Kobalt oder Eisen (LSC, LSF), wodurch es nahezu keine chemische Ausdehnung aufweist [3, 4]. Des Weiteren ist LSM thermodynamisch weitaus stabiler als andere, Kobalt oder Eisen enthaltende MIECs [5].

YSZ erfüllt die Voraussetzungen einer guten Sauerstoffionenleitung bei hohen Temperaturen, sowie einer vernachlässigbar geringen Elektronen- und Löcherleitfähigkeit in diesen Temperaturbereichen. Bei den in SOFCs vorherrschenden Temperaturen weist es außerdem eine geringe Degradation auf [6].

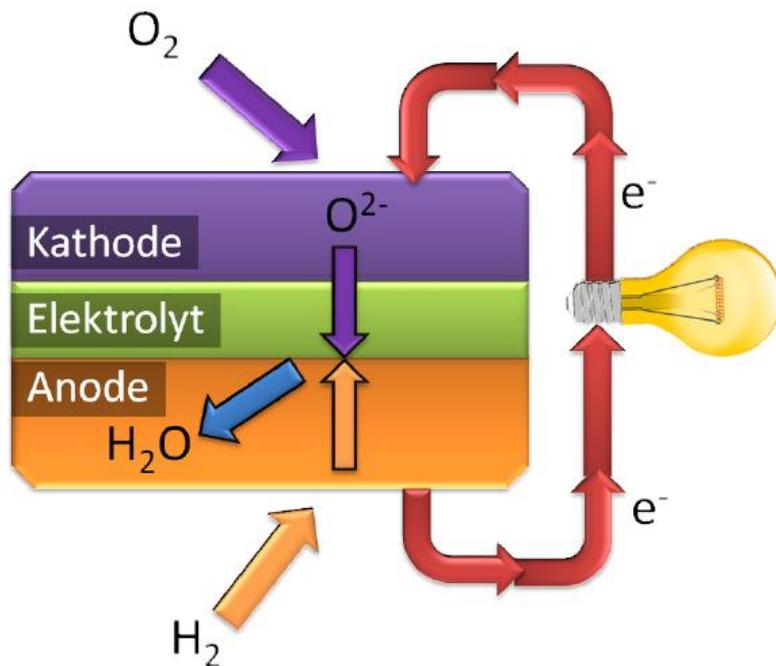
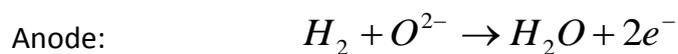


Abbildung 1 Schema einer SOFC [7]



In den letzten Jahrzehnten erfuhren SOFCs eine intensive Weiterentwicklung, da sie ein vielversprechendes System zur direkten Umwandlung von Wasserstoff in elektrischen Strom mit Brennstoffflexibilität, geringen Emissionen und einem Wirkungsgrad zwischen 0,5-0,6 darstellen [8].

Um sie nun wettbewerbsfähiger gestalten zu können, muss ihre gesamte elektrische Effizienz, besonders bei niedrigen Temperaturen, notwendig aus materialtechnischen und ökonomischen Gründen, gesteigert werden.

Von den Elektroden wird einerseits eine hohe Reaktivität beim Sauerstoffein-/ausbau sowie beim Sauerstofftransport gefordert. Auf der anderen Seite ist chemische Stabilität gegenüber der Gasphase, dem Elektrolyten und dem Stromabnehmer bei den hohen Temperaturen essentiell.

Wenn es gelingt die Betriebstemperaturen auf ~ 600 °C zu senken, wird es möglich sein, metallische Komponenten in der Brennstoffzelle zu verwenden, was sowohl die Kosten verringern als auch die Beständigkeit erhöhen würde [1]. Das Hauptproblem hierbei sind die Spannungsverluste an der LSM Kathode, mit der daran relativ träge stattfindenden Sauerstoffreduktion.

Um die elektrochemische Effizienz zu verbessern, müssen Transportverluste durch Massentransport/ Leitung durch Ladungsträger, sowie kinetisch assoziierte Verluste, die auf

Ladungsträger und chemische Prozesse zurückzuführen sind, minimiert werden. Das Verständnis des Mechanismus der Sauerstoffreduktionsreaktion (SRR) ist daher essentiell, um die Stromverluste an der Kathode zu minimieren. Die elektrochemischen Prozesse entlang (Dreiphasengrenze) und innerhalb (Volumenpfad) der LSM Kathode werden in 3.1 genauer erklärt.

Der gesamte Kathodenwiderstand setzt sich aus den bereits konkret genannten Prozessen additiv zusammen. Die Kinetik dieser Prozesse bestimmt das Polarisationsverhalten, welches in dieser Arbeit mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht wurde [9].

In kommerziellen Systemen werden ausschließlich poröse Elektroden eingesetzt, da so eine möglichst große Austauschfläche für z.B. Sauerstoff erhalten werden kann. Diese bringt in der Anwendung zahlreiche Vorteile mit sich, wie z.B. verstärkten Stoffaustausch. Ihre Undefiniertheit erschwert jedoch die Untersuchungen kinetischer Mechanismen und das Verständnis der Abläufe.

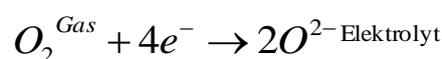
Schlechte Reproduzierbarkeit, sowie zahlreiche Parameter welche die Aktivität der porösen Elektroden beeinflussen, führen immer mehr zur Verwendung von dichten Elektroden mit definierter Geometrie bei Forschungsanwendungen. Auch in dieser Arbeit wurden Dünnschichtelektroden verwendet, um neue mechanistische Informationen zur SRR an LSM zu erhalten. Weitere Details zur Zielsetzung dieser Arbeit sind in Kapitel 4 aufgeführt.

3 Grundlagen

3.1 Sauerstoffreaktionskinetik

Widerstände in Brennstoffzellen werden zum einen durch die endliche Leitfähigkeit der Komponenten, zum anderen durch die Kinetik an den Elektroden hervorgerufen. Deshalb ist die Untersuchung der Sauerstoffaustauschkinetik wesentlich für das Verständnis der an der Elektrode ablaufenden Reaktionen.

Die grundsätzliche Reaktion des Sauerstoffeinbaus (hier nochmals angeführt), stellt lediglich die Summe aller währenddessen ablaufenden Subreaktionen dar. Gasförmiger Sauerstoff kann durch Elektronentransfer in den Elektrolyten eingebaut werden.



Zwei der möglichen Wege für den Sauerstoffeinbau zeigt Abbildung 2. Geometrieabhängige Messungen auf LSM Mikroelektroden haben bereits gezeigt, dass nicht nur die

Sauerstoffreduktion über die Dreiphasengrenze, sondern auch über den Flächenpfad via Sauerstoffeinbau in das LSM sowie der Ionentransport durch das LSM zum Gesamtstrom beitragen [10]. Ebenfalls werden die der Sauerstoffreduktion zugeordneten Subreaktionen 1-3 beschrieben [11].

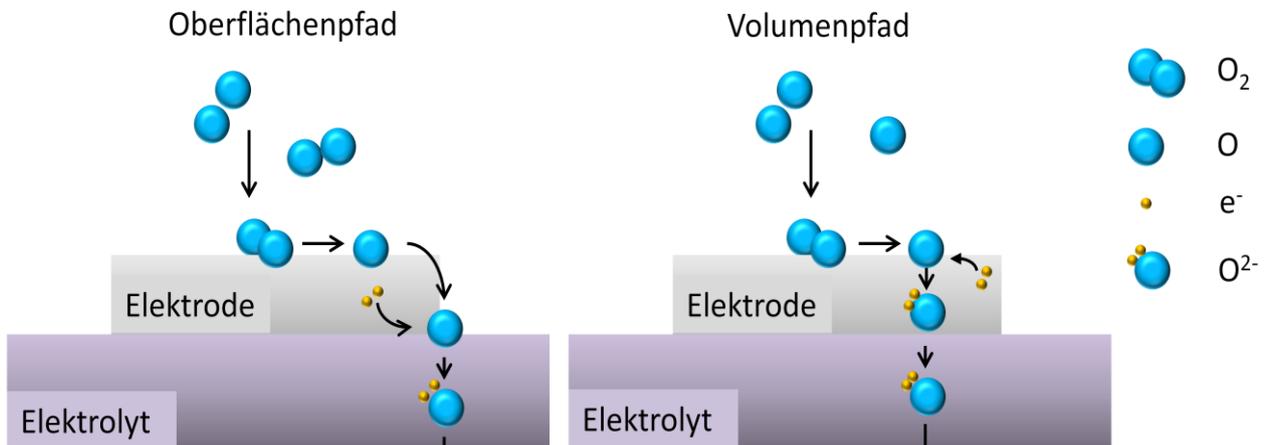
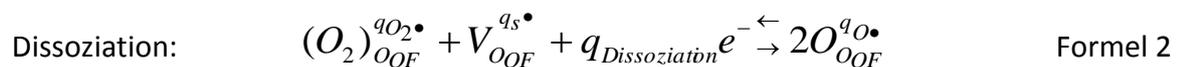
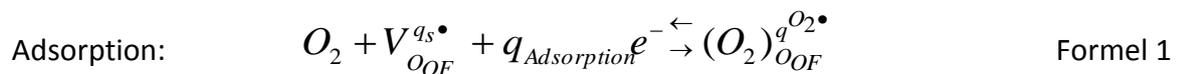


Abbildung 2 Reaktionspfade der SRR: Oberflächenpfad (links), Volumenpfad (rechts)



Die Abkürzungen in den Indizes der Gleichungen 1-3, *OF* (Oberfläche) und *V* (Volumen), stehen für die Aufenthaltsorte der jeweiligen Spezies. Der Index *q* steht für die quantitativ unbekannt Menge von pro Teilschritt reduziertem Sauerstoff sowie dafür benötigten Elektronen. Die Sauerstoffreduktionsreaktion umfasst alle drei Teilreaktionen von der Adsorption bis zum Einbau in das Material.

Der Oberflächenpfad (Abbildung 2, linke Graphik) wird speziell bei Elektrodenmaterialien mit geringer ionischer Leitfähigkeit, wie das hier untersuchte LSM, als der bevorzugte Sauerstoffeinbaumechanismus angesehen. Der aus der Gasatmosphäre adsorbierte molekulare Sauerstoff wird an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, dissoziiert und

anschließend teilweise ionisiert (Formel 1,2). Während der Diffusion entlang der Oberfläche hin zu TPB wird der Sauerstoff möglicherweise bis zur vollständigen Ionisation weiter reduziert, um dort in den Elektrolyten eingebaut zu werden (Formel 3).

Ihm gegenüber steht der Volumenpfad (Abbildung 2, rechte Graphik) der vor allem bei MIECs mit nennenswerter ionischer Leitfähigkeit (z.B. LSC) in Betracht gezogen werden muss. Ebenfalls wird Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, dissoziiert und ionisiert und wird dort aber in diesem Fall direkt im Elektrodenmaterial gelöst. Der gelöste Sauerstoff diffundiert via Volumenpfad durch die Elektrode über die Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche in den Elektrolyten.

Welcher der beiden Pfade nun unter den herrschenden Bedingungen vorliegt oder überwiegt, sowie welcher der Teilschritte der Sauerstoffreduktionsreaktion der ratenbestimmende Schritt ist, ist also von zentraler Bedeutung für das Verständnis und Verbesserungen der angewandten Materialien.

3.1.1 Lanthan Strontium Mangan Oxid, LSM

Experimente in Bezug auf das Verständnis der Sauerstoffreduktion an diversen Kathodenmaterialien zeigten, dass sich die Reaktionsmechanismen bei LSM im Gegensatz zu Platin oder anderen Perowskitmaterialien, anders verhalten [12]. Es zeigte sich, dass eine klare Identifizierung und Trennung der Teilschritte der SRR (noch) nicht möglich ist.

Die bis zum Aufkommen der Untersuchungen an dichten LSM Elektroden durchgeführten Experimente an porösen LSM Elektroden lieferten bereits zahlreiche Erkenntnisse zum mechanistischen Verständnis der Sauerstoffreaktion an LSM.

Am sehr ähnlichen Materialsystem $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCM) Elektroden auf YSZ konnte gezeigt werden, dass die Kapazität der Elektrode mit der Größe der Elektroden/Elektrolyt Grenzfläche, der Widerstand (und die Überspannung) mit dem Reziproken der Länge der 3PG skaliert [5, 13], [14, 15].

Als mögliche Ursache wird eine Co-Limitation durch Sauerstoffadsorption und die Oberflächendiffusion angesehen, da die zur Verfügung stehende Länge im Verhältnis zur durchschnittlichen Partikelgröße klein ist. Weitere Möglichkeiten sind die elektrochemische Hemmung durch die Kinetik an der Dreiphasengrenze, sowie dass die Reaktion nicht unmittelbar direkt an der 3PG stattfindet, diese Region aber die geometrischen Faktoren wie der Elektrodenoberfläche skaliert, welche unmittelbar mit der 3PG korreliert.

Diese Vermutungen konnten erst durch Experimente an dichten, streng definierten Mikroelektroden genauer untersucht und belegt werden, da diese es ermöglichen die Länge der 3PG bei Konstanthalten der anderen geometrischen Faktoren zu variieren.

Gong et al. [8] zeigten, dass der Sauerstofftransport über die Kathoden/Elektrolyt Grenzfläche auf Grund der zu geringen intrinsischen Ionenleitfähigkeit von LSM vernachlässigbar gering ist. Der ratenbestimmende Schritt innerhalb der Sauerstoffreduktion wird auf den Ladungstransfer zum Sauerstoffadsorbat, die Oberflächen-Sauerstoffdiffusion und den Einbau des Sauerstoffadsorbates an die Dreiphasengrenze eingegrenzt, mechanistisch dargestellt in den Formeln 1-3.

Endo [16, 17] konnte bereits zeigen, dass sich die Impedanz von dichtem $\text{La}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{MnO}_3$ (ohne 3PG) bei 700-900 °C nur proportional zur Filmdicke (von 100 bis 3000 nm) verhält und nicht vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung ($1-1 \cdot 10^{-3}$ atm) abhängt. Das zeigt, dass die Sauerstoffreduktionsreaktion vom Transport der Oxidionen durch das Volumen des LSM-Dünnschicht beeinflusst wird.

Van Herle [18] und Ioroi [19] beschreiben in ihren Arbeiten an $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ebenfalls einen dominierenden Ionentransport ihrer Impedanzantworten durch das Elektrodenvolumen und zeigen außerdem das Vorhandensein von zwei zusätzlichen Oberflächenprozessen, molekulare Sauerstoffdissoziation und eine weitere noch nicht identifizierte Reaktion. Auch Brichzin et al. [20] [21] und Koep [22] zeigten, dass der Elektroden Polarisationswiderstand in Impedanzmessungen an $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ Mikroelektroden, sich proportional mit der Mikroelektrodenfläche und -dicke ändert.

All diese Ergebnisse weisen also auf einen Transport der Sauerstoffionen entlang des Volumenpfades, bei der Sauerstoffreduktionsreaktion in LSM, hin. Messungen von Mikroelektroden mit variierenden Durchmesser haben ebenfalls gezeigt, dass der ratenbestimmende Schritt der SRR in Verbindung mit der Mikroelektrodenfläche steht [20]. Auch zeigten durchgeführte Elektrodendicke abhängige Messungen, dass der Sauerstoffreduktionspfad durch das Volumen des LSM den Strom dominiert und dass die Diffusion der Oxidionen durch das Volumen wahrscheinlich der ratenbestimmende Schritt darstellt [10, 20]. Die Tatsache, dass der Volumenpfad den Großteil des Stroms leitet, steht außerdem in guter Übereinstimmung mit vorherigen Messungen [20, 21] und widerspricht nicht den für poröse Elektroden bereits getroffenen Aussagen, dass die Sauerstoffreduktion an der 3PG stattfindet.

Strom/Spannungsmessungen [20] konnten ebenfalls zeigen, dass der Zusammenhang zwischen der Länge der 3PG und dem Kathodenwiderstand nicht notwendigerweise ein Beweis für einen bevorzugten Oberflächenpfad ist, da ein Sauerstoffeinbau über den Volumenpfad an den Ecken der LSM Korngrenzen zu der selben Beziehung geführt hat.

Obwohl die hier angeführten Studien an Mikroelektroden bereits zahlreiche wertvolle Erkenntnisse und Einblicke in die Mechanismen der SRR an LSM geliefert haben, bleiben noch viele grundlegend wichtige Fragen unbeantwortet. In welchem Ausmaß der SRR Strom vom Sauerstoffionentransport via Volumenpfad oder der 3PG bestimmt wird und wie die Oberflächendiffusion des Sauerstoffes die SRR beeinflusst, ist immer noch unbekannt.

3.2 Impedanzspektroskopie

Einen möglich Zugang zur Erforschung des/der dominierenden Mechanismus/Mechanismen liefert die elektrochemische Impedanzspektroskopie an Dünnschicht-Mikroelektroden [23].

Die zentrale Methode der Festkörperelektrochemie ermöglicht das Untersuchen der Einzelbeiträge der erhaltenen Impedanzen. Diese stellen den Gesamtwiderstand des Probenmaterials, bestehend aus den Beiträgen des YSZ- (bulk), Korngrenzen- und Elektrodenwiderstand [24] dar. Um die einzelnen Beiträge interpretieren und quantifizieren zu können, sind daher theoretische Modelle (Schaltbilder) notwendig.

3.2.1 Impedanz von RC-Gliedern

Die Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes parallel zu einem Kondensator wird in der Elektrotechnik als RC-Glied bezeichnet. Die Impedanz Z_{RC} einer solchen Schaltung ist von der Frequenz der anliegenden Spannung abhängig. Die Impedanzen der Einzelkomponenten sind wie folgt definiert.

$$Z_R = R \quad , R = \sigma \times \frac{l}{A} \quad \text{Formel 4}$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad , C = \varepsilon \times \frac{A}{l} \quad \text{Formel 5}$$

$$Z_{RC} = \left(\frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \right)^{-1} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad \text{Formel 6}$$

σ spezifischer Widerstand [$\Omega \cdot m$]

A Fläche [m^2]

l Länge [m]

ω Kreisfrequenz [$rad \cdot s^{-1}$]

C Kapazität [F]

R Widerstand [Ω]

Die Impedanz eines RC-Gliedes besteht aus einem Real- und einem Imaginärteil, wie man in Formel 6 erkennt.

Die Auftragung des Imaginärteils gegen den Realteil wird als komplexe Impedanzebene bezeichnet. Beim Durchlaufen aller Frequenzen erhält man für ein RC-Glied einen Halbkreis, dessen Durchmesser den Wert des ohmschen Widerstandes aus Formel 4 widerspiegelt.

Bei der Seriellschaltung zweier RC-Glieder ergeben sich in der komplexen Ebene zwei Halbkreise (Abbildung 3). Die beiden Widerstände R_1 und R_2 bestimmen jeweils je einen Durchmesser der beiden Halbkreise.

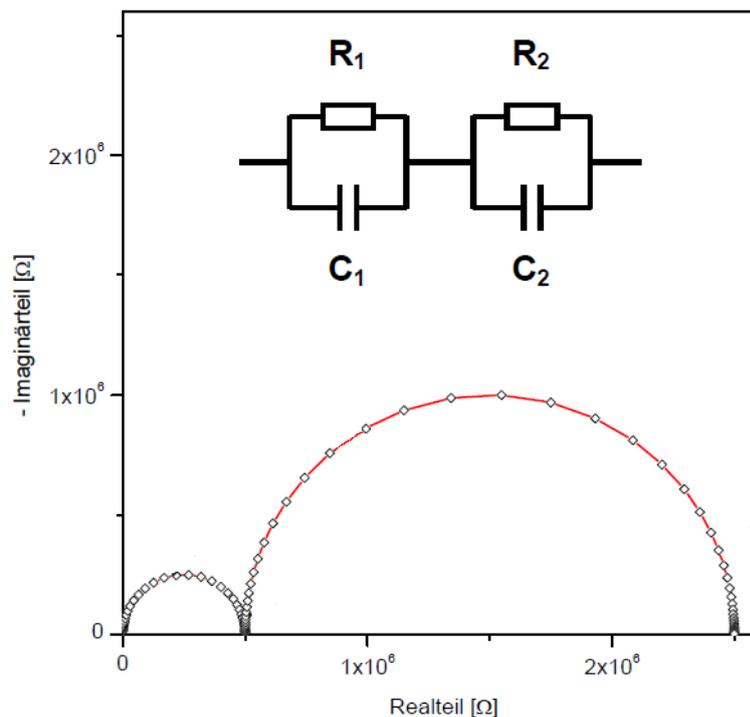


Abbildung 3 Impedanzspektrum von 2RC-Gliedern

Für die vollständige Trennung der beiden Halbkreise sind zwei deutlich verschiedene charakteristische Frequenzen ω Voraussetzung. Ist dies nicht ausreichend der Fall, so verschmelzen die beiden Halbkreise ineinander, bis sie bei völliger Gleichheit einen Halbkreis ergeben. Dessen Durchmesser setzt sich aus der Summe der beiden Einzelwiderstände zusammen.

3.2.2 Nicht ideale Kapazitäten

Ideale Kapazitäten treten in realen Systemen nur in den seltensten Fällen auf, daher wird zur Auswertung anstelle des Kondensators C ein sogenanntes „Constant-Phase-Element“ zur Beschreibung der Spektren eingesetzt. Es unterscheidet sich durch einen zusätzlichen Parameter n vom idealen Kondensator, welcher der Nichtidealität Rechnung trägt (Formel 7).

$$Z_Q = \frac{1}{(i\omega)^n \times Q} \quad \text{Formel 7}$$

Ist der Parameter n in Formel 7 gleich 1, so geht das „Constant-Phase-Element“ in einen idealen Kondensator mit $C=Q$ über. Liegt $n < 1$ vor, so repräsentiert Q nicht die Kapazität des entsprechenden nicht idealen Kondensator. Für einfache RQ-Glieder ($n \approx 1$), lässt sich eine physikalisch sinnvolle Kapazität relativ simpel berechnen (Formel 8).

$$C = (R^{1-n} \times Q)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Formel 8}$$

Formel 8 ist jedoch nur für ein einfaches RCPE-Glied anzuwenden und ist nicht mehr gültig sobald es sich um ein Schaltbild mit mehreren Gliedern handelt.

3.2.3 Theoretisches Schaltbild des Systems LSM/YSZ

Basierend auf bekannten Arbeiten von Fleig et al. [10] und theoretischen Überlegungen wurde ein Schaltbild konstruiert, welches die erhaltenen Impedanzantworten ausreichend exakt beschreibt (Abbildung 4). Damit sollten die Teilschritte des Gesamtprozesses wie Adsorption von O_2 , Diffusion an der LSM Oberfläche, Ladungsübertragung, Einbau von O^{2-} Ionen sowie Ionenleitung in YSZ in physikalisch sinnvoll beschrieben werden.

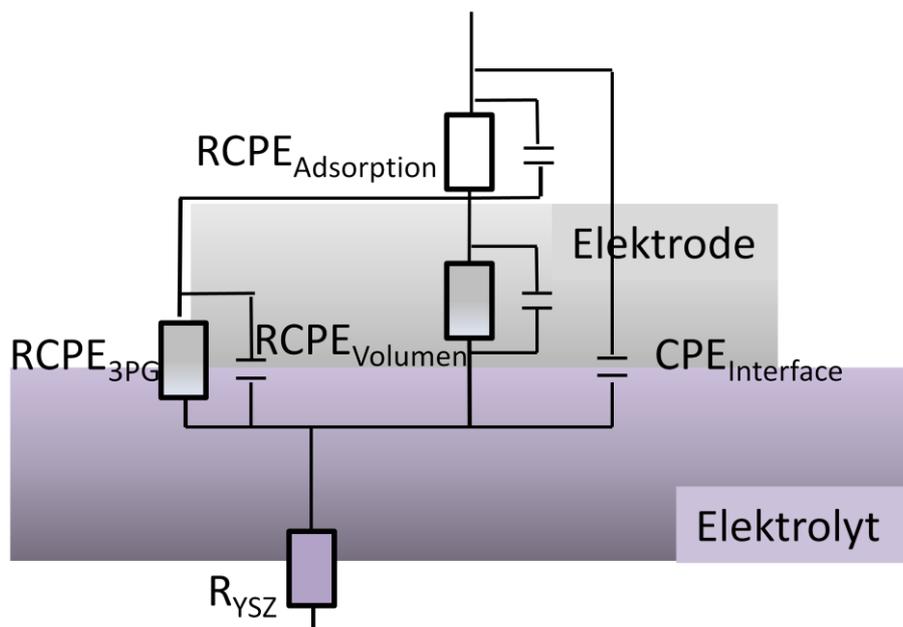


Abbildung 4 Theoretisches Schaltbild für LSM/YSZ

Das $RCPE_{\text{Adsorption}}$ beinhaltet die Vorgänge der Adsorption von Sauerstoff, der Diffusion an der Oberfläche sowie die Ladungsübertragung und wird im vereinfachten Schaltbild (Abbildung 5) als R_3Q dargestellt.

Die Glieder $RCPE_{3PG}$ und $RCPE_{\text{Volumen}}$ des in Abbildung 4 gezeigten Schaltbildes, werden im verwendeten vereinfachten Schaltbild (Abbildung 5) als R_2Q_2 zusammengefasst, da noch nicht geklärt ist, ob nur einer oder beide und in welchem Ausmaß diese zur SRR beitragen. Das $CPE_{\text{Interface}}$ Glied stellt die Doppelschichtkapazität des Systems dar.

Der das Spektrum dominierende nichtideale Haupthalbkreis, kann der elektrochemischen Sauerstoffaustauschreaktion zugeordnet werden. Diese Behauptung wird durch Ergebnisse von Impedanzexperimenten mit variierendem Sauerstoffpartialdruck an LSM-Mikroelektroden gestützt [10]. Darin zeigt sich, dass startend bei niedrigen Partialdrücken hin zu hohen, ein Sinken des Elektrodenpolarisationswiderstands beobachtet werden kann.

Basierend auf bereits bekannten Erkenntnissen [25, 26] wird das vereinfachte Schaltbild in Abbildung 5 angewandt. Damit wird der Hauptanteil des Spektrums mittels zweier RQ-Glieder ($R_{2,3}Q_{2,3}$) sowie der dem YSZ zugeordnete Teil durch einen einfachen ohmschen Widerstand R (R_1) beschrieben.

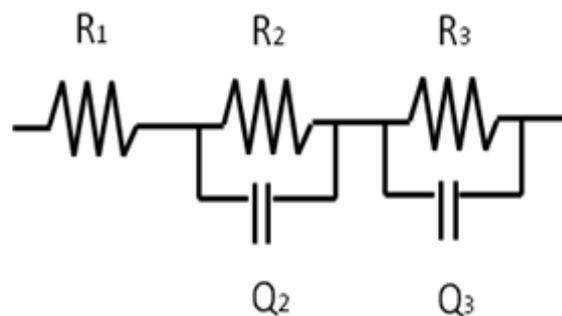


Abbildung 5 Verwendetes, vereinfachtes Schaltbild für das System LSM/YSZ

Brichzin et al. [20, 21] konnten durch Impedanzmessungen an LSM-Mikroelektroden bereits zeigen, dass der vor allem bei Temperaturen <800 °C auftretende Hochfrequenzabschnitt (Abbildung 6, vergrößerter Ausschnitt) vom Transport der O^{2-} Ionen durch den Elektrolyten hervorgerufen wird. Er ist außerdem abhängig von der Größe der Elektrode und enthält die resistiven Beiträge, entstehend durch den Kontaktwiderstand zwischen Mikronadel und Elektrode, sowie die laterale Elektronenleitung im Dünnsfilm.

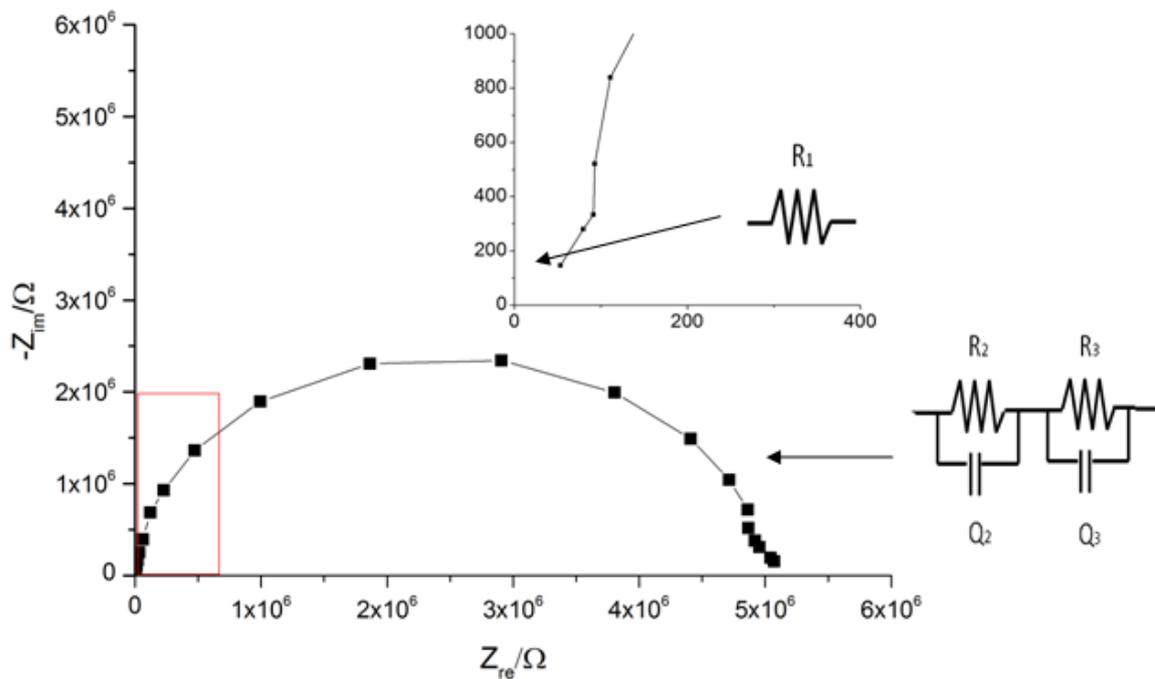


Abbildung 6 Impedanzantwort einer $\phi=200 \mu\text{m}$ LSM Mikroelektrode bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$

Alternativ zu dem Modell in Abbildung 5 kann das, basierend auf einem Satz von Nernst-Plank-Boltzmann-Gleichungen, in [10] beschriebene Modell zur Modellierung der Spektren herangezogen werden. Dieses beschreibt vor allem den Anfangsbereich des Spektrums exakter, ist jedoch mit einer genauen Kenntnis des Mechanismus der SRR verbunden, wodurch es in dieser Arbeit nicht zum Tragen kam.

3.2.4 Arrheniusplot und Auftragung der Widerstände

Die Darstellung der Messwerte im Arrheniusplot ist eine Möglichkeit zur Quantifizierung kinetischer Experimente. In diesem werden $\ln(1/R)$ gegen $(1/T)$ aufgetragen.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} * e^{\frac{-Ea}{k_b T}} \quad \text{Formel 9}$$

$$\ln \frac{1}{R} = \frac{-Ea}{k_B} \times \frac{1}{T} + \ln \frac{1}{R_0} \quad \text{Formel 10}$$

R_{pol} Polarisationswiderstand der Elektrode [Ohm]

E_a Aktivierungsenergie [eV]

k_B Boltzmannkonstante $8,6173324 \cdot 10^{-5}$ [eV/K]

Dadurch kann aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie E_a bestimmt werden (Formel 10, Abbildung 7). Die Annahme zur Berechnung der Aktivierungsenergie beruht darauf, dass nur ein Prozess beim Ladungsübertrag beteiligt ist. Der abgelesene Wert entspricht dann genau der Aktivierungsenergie des betrachteten Prozesses (sofern die relevanten Konzentrationen temperaturunabhängig sind).

Für die Leitfähigkeit im Elektrolyten stimmt diese Annahme, da man annehmen kann, dass der Sprung der Sauerstoffionen O^{2-} an Leerstellen, der einzige beteiligte Prozess ist. Elektrodenprozesse stellen in der Regel komplexere Prozesse dar. Dennoch kann der Polarisationswiderstand R_{pol} als Vereinfachung durch einen Schritt, den sogenannten ratenbestimmenden Schritt und damit durch eine Aktivierungsenergie E_a beschrieben werden.

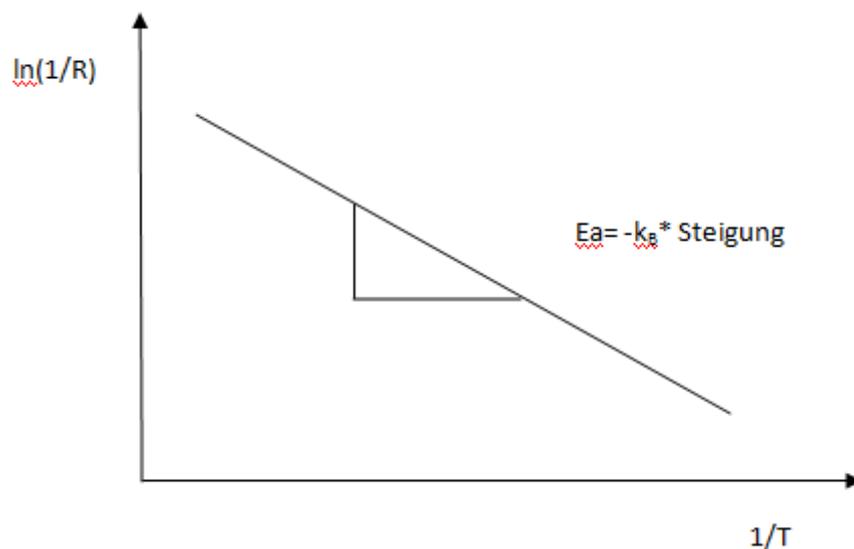


Abbildung 7 Arrheniusplot mit Aktivierungsenergie

3.3 Herstellung von Dünnschichten mit Pulsed Laser Deposition [27]

3.3.1 Entstehung der Technik

Pulsed Laser Deposition (dt. gepulste Laser-Abscheidung) ist eine Technik deren Anfänge bereits in den späten 60ern des 20. Jahrhunderts, mit der Erfindung des Lasers einhergingen. In den 80 Jahren etablierte sich diese Technik als schnelle und reproduzierbare Methode für die in-situ Herstellung von epitaktischen, bei hohen Temperaturen stark leitenden Oxidfilmen.

Ein Hauptkriterium für diese Anwendung ist die stöchiometrische Übertragung des Ausgangsmaterials, welches aus mehreren Kationen mit unterschiedlichen Verdampfungsseigenschaften bestehen kann. Da das Ausgangsmaterial ein Oxid ist, muss außerdem eine sauerstoffhaltige Atmosphäre während der Wachstumsphase der Schicht vorliegen.

PLD liefert eben diese Anforderungen wie einen möglichen stöchiometrischen Transfer, angeregte oxidische Spezies, ein einfaches Setup, sowie die Anwendbarkeit auf fast beliebige Oxide. Diese Technik ermöglicht die schnelle Untersuchung von Dünnschichten sehr vieler Oxide, ungeachtet der Komplexität der Kristallchemie.

Diese Technik ist zudem nicht auf Oxidchemie limitiert. Heutzutage wird PLD außerdem für die Abscheidung von Isolatoren, Halbleitern, Metallen, Polymeren und sogar biologischen Materialien angewendet.

3.3.2 Theoretische Grundlagen der PLD

PLD ist ein physikalischer Dampfabscheidungsprozess in Vakuumatmosphäre, bei dem ein gepulster Laser auf das abzuscheidende Material gerichtet wird. Bei einer ausreichenden Energiedichte des Lasers verdampft jeder Laserpuls eine kleine Menge des Materials, oder trägt diese ab und erzeugt dabei eine Plasmafackel. In Summe bildet sich daraus eine in Richtung Substrat gerichtete Plasmafackel, welche den Materialtransport für das Filmwachstum unterhält und somit das Targetmaterial auf dem Substrat in Form eines Dünnschichtfilms abscheidet (Abbildung 8).

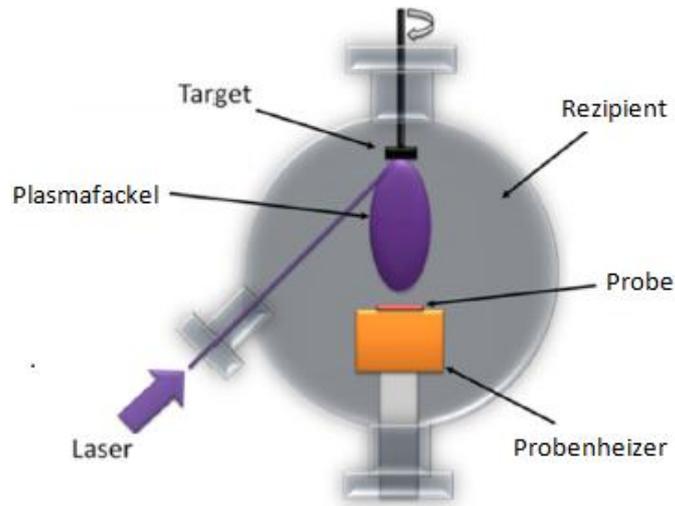


Abbildung 8 Schematische Darstellung der Pulsed Laser Deposition [7]

Für epitaktische Filme aus anorganischen Mehrkomponenten-Materialien, wie $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$, werden die Abscheidebedingungen so gewählt, dass die Plasmafackel primär aus Atomen und kleinsten Molekülen mit geringer Masse besteht. Dies kann durch Einstellen einer UV-Wellenlänge und einer Pulslänge im Nanosekunden Bereich geschehen. Dadurch adsorbiert lediglich ein kleines Volumen des Targetmaterials. Die Schichtdickenverteilung ist auf Grund der stark in Richtung Substrat gerichteten Plasmafackel ziemlich unregelmäßig. Durch Drehen des Targets kann dies ausgeglichen und so einheitlich dicke Schichten erhalten werden.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der PLD, das stöchiometrische Abtragen von Multikomponenten-Material, wird durch das Vorherrschen eines Ungleichgewichtszustandes während des Abtragsprozesses ermöglicht. Die Ursache für diesen Zustand ist die Adsorption einer hohen Laserenergiedichte in einem kleinen Volumen. Das bei diesem Verfahren eingesetzte Hintergrundgas hat zweierlei Relevanz. Zum einen erfordert die Bildung von Multikomponenten-Schichten oftmals eine reaktive Spezies (z.B. molekularen Sauerstoff für Oxide) als Komponente des Teilchenstroms. Die benötigte Menge des Gases zur Bildung der Phase ist abhängig von deren thermodynamischer Stabilität. Durch Interagieren der abgetragenen Spezies mit dem Hintergrundgas können molekulare Spezies entstehen, welche die Multikomponenten-Phasenbildung ermöglichen.

Zum anderen kann das Gas dazu verwendet werden, um die kinetische Energie der abgetragenen Spezies zu verringern (von einigen 100 eV auf weniger als 1 eV). Die Anforderungen an das Target haben einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des Filmwachstums, wie Dichte, Epitaxie, Phasenbildung und Abscheidungsrate. Das wichtigste Kriterium ist ein hoher optischer Absorptionskoeffizient bei der gewählten Laserwellenlänge. Unter der Annahme eines stöchiometrischen Transfers und vernachlässigbarer Verdampfung an der Filmoberfläche, muss die Phase des Targets nicht mit der des gewünschten Films übereinstimmen, lediglich die Kationenstöchiometrie muss ident sein. Isolatoren wie Al_2O_3 , weisen große Bandlücken auf, wodurch die optische Absorption und somit der Abtrag

vermindert wird. Ebenfalls zu beachten ist die Wellenlänge des Lasers, da eine effiziente Abtragung eine Anregung außerhalb des Gleichgewichts des abzuscheidenden Targetvolumens, bei Temperaturen weit über der Verdampfungstemperatur benötigt. Das erfordert eine kurze Pulsdauer, hohe -energiedichte sowie eine hohe Absorption des Targetmaterials, gut realisierbar durch UV-Laser. So eingestellt ist es möglich, Submonolagen der gewünschten Phase abzutragen. Die Menge an Filmwachstum/Puls ist von mehreren Faktoren abhängig. Dazu gehören der Abstand von Target zu Substrat, der Gasdruck des Hintergrundgases, die Größe des Laserspots und die Energiedichte des Lasers. Die Dynamik der PLD beruht auf der stark fokussierten Plasmafackel, wodurch eine Abscheidungsrate von über 70 % erreicht werden kann, welche durch Variation des Abstands von Target zu Substrat stark beeinflusst werden kann.

Die kinetischen Energien der Ionen und Neutralteilchen in der Plasmafackel können, wie bereits weiter oben im Text beschrieben, bis zu einige 100 eV erreichen. Somit können sie in das Kristallgitter der bereits abgeschiedenen Schichten eindringen und darin durch Fehlstellenbildung Stress im hervorrufen. Treffen die Teilchen also ungehindert auf die Schicht auf, so kann es zu Umverteilungen und Zwischengitteratomen in den unterliegenden Schichtatomen kommen. Dieser Stress kann bis in den Gigapascal Bereich gehen und zu einem Aufbiegen und –platzen der Schicht führen. Abhilfe schafft hier die Verwendung von Hintergrundgas.

3.3.3 PLD in der Elektrochemie

Das Potential von mit PLD hergestellten Dünnschichten für elektrochemische Anwendungen wurde bereits vor geraumer Zeit erkannt, jedoch stagniert die Anzahl an entsprechenden Studien [27]. Das liegt möglicherweise daran, dass die meisten elektrochemischen Studien sich mit Flüssigelektrochemie befassen. Der Vormarsch der erneuerbaren Energien in den letzten Jahren treibt die Grundlagenforschung auch in der Festkörperelektrochemie jedoch immer stärker voran und somit auch die Anwendung von PLD zur Herstellung von Dünnschichten.

3.4 Dünnschichtelektroden in der Impedanzspektroskopie

Seit geraumer Zeit stellen geometrisch hoch definierte Dünnschicht-Mikroelektroden mit konstanter Dicke, abgeschieden auf einem Elektrolyt ein gutes Instrument zur Untersuchung der Polarisationsphänomene von SOFCs dar. Sie erlauben die Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften der Elektrodenoberfläche, des Elektrodenvolumens, und der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche.

Darüber hinaus ermöglichen es die definierten Abmessungen, nach entsprechender Normierung der Messergebnisse, Aussagen über die Vorgänge an der 3PG sowie der

Oberfläche zu treffen. Einhergehend sind damit Schlüsse über Reaktionspfade und ratenbestimmende Schritte möglich, da diese oftmals mit der 3PG oder Elektrodenoberfläche korrelieren.

Die Möglichkeit der Herstellung einer großen Anzahl dieser Elektroden pro Probe (>100) erlaubt außerdem statistische, reproduzierbare Analysen der Elektrodeneigenschaften.

Bei der Messung dieser Mikroelektroden mit Impedanzspektroskopie tragen sowohl die Arbeits-, als auch die Gegenelektrode (Abbildung 9) zum Messsignal bei. Auf Grund des großen Flächenverhältnisses von Arbeits- zu Gegenelektrode im Bereich von 10^3 - 10^5 , kann davon ausgegangen werden, dass die elektrochemischen Elektrodenwiderstände ebenfalls um einige Größenordnungen auseinander liegen. Der Einfluss der Gegenelektrode ist daher bei Verwendung von Materialien mit ausreichender elektrochemischer Aktivität, wie dem in dieser Arbeit verwendeten Platin, vernachlässigbar [23].

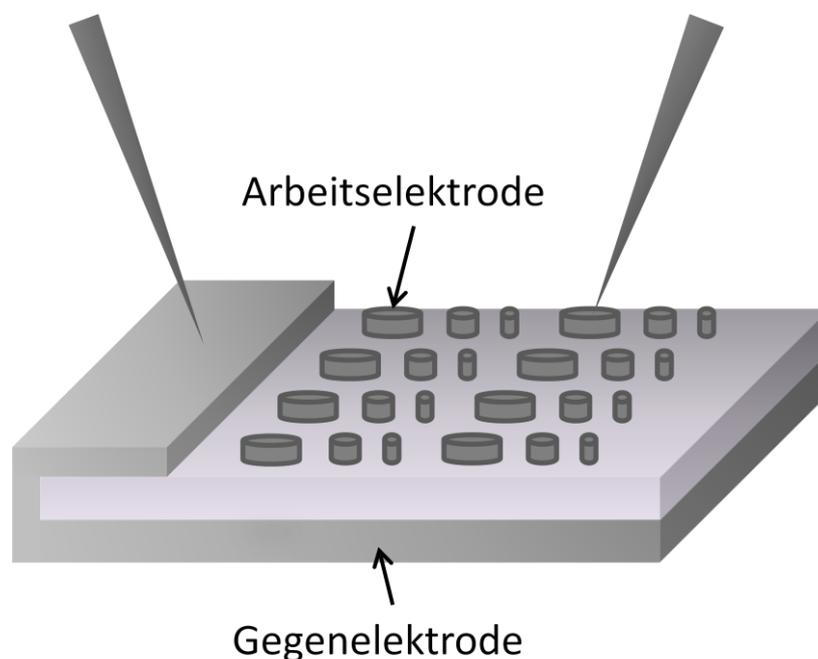


Abbildung 9 LSM-Mikroelektroden auf YSZ Elektrolyt mit Pt Gegenelektrode

4 Aufgaben-/ Problemstellung

Die Unklarheiten der Mechanismen und Abläufe der SRR an LSM waren die zentrale Motivation dieser Arbeit, geht es doch um das Verständnis eines der kommerziell wichtigsten SOFC Materialien.

Für die Untersuchungen wurden dichte, hoch definierte $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ Mikroelektroden auf YSZ Substrat hergestellt und in weiterer Folge Versuche angestellt, mit partiellen gasdichten und elektrisch isolierenden Korunddeckschichten die in Abbildung 2 beschriebenen Reaktionspfade selektiv zu blockieren. Ziel war es, die Sauerstoffdiffusion und somit alle Folgeschritte der SRR an der Kathode entweder an der 3PG oder dem Oberflächenpfad zu unterbinden.

Die dazu erforderlichen flächendeckend gasdichten Korundschichten herzustellen, war eine der großen Herausforderungen dieser Arbeit, da die Einstellung von Sauerstoffpartialdruck, Substrattemperatur, Targetabstand und Laserparameter bei der Herstellung mit PLD optimiert werden mussten.

Die aus den Impedanzmessungen der reinen und der korundbeschichteten LSM-Mikroelektroden gewonnenen Daten und Erkenntnisse sollten zu einem besseren Verständnis des Mechanismus der SRR an LSM führen und Auskunft über den/die ratenbestimmenden Schritt/e geben.

Das Ätzen der lithographierten, mit PLD auf YSZ abgeschiedenen LSM-Dünnschichten, beeinflusst möglicherweise deren Impedanz durch Veränderungen an der Elektrodengeometrie und somit der an der Oberfläche stattfindenden SRR.

Um diese Annahme zu überprüfen, sollten chemisch und Ionenstrahl geätzte Mikroelektroden durch Impedanzmessungen verglichen werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die online Datenerfassung des Pyrometers der PLD Anlage. Dazu sollte eine Verbindung des Geräts zum PC und eine Auslesesoftware mit „Labview“ erstellt werden.

5 Experimentelles

5.1 Probenherstellung

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten LSM- und Korundschichten wurden mit PLD auf einseitig poliertem, (100) orientiertem YSZ Substrat (9,5 mol% Y_2O_3 , CrysTec GmbH, Deutschland) mit den Maßen $0,5 \times 10 \times 10$ mm abgeschieden. Die kommerziell erhältlichen Targets (Sigma Aldrich) zur Herstellung der LSM-Mikroelektroden, sowie der Korunddeckschichten mit PLD hatten die Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$, bzw. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.1.1 Dünnschichtherstellung

Die hergestellten Dünnschichten mussten sowohl dicht, als auch in Form, Struktur und Eigenschaften reproduzierbar sein und sich während des Messvorgangs nicht verändern.

5.1.1.1 LSM Dünnschichten

Bei der Probenpräparation wurden als erster Schritt LSM-Dünnschichten, als zentrales Untersuchungsmaterial dieser Arbeit, hergestellt.

Zur Abscheidung von LSM auf dem YSZ Substrat wurde der Laser (KrF excimer, 248 nm, Lambda COMPex Pro 205F) mit einer Pulsrate von 10 Hz und einer Pulsdauer von 50 ns betrieben. Als Energiedichte wurden $1,5 \text{ J/cm}^2$, bei einer Energie von 400 mJ/Puls gesetzt. Das YSZ Substrat wurde in der PLD Apparatur auf einem Saphirplättchen auf dem Heizelement positioniert und die Vakuumkammer vor Beginn der Abscheidung auf 10^{-5} mbar evakuiert. Danach wurde ein Sauerstoffpartialdruck von $4 \cdot 10^{-2}$ mbar in der Vakuumkammer, sowie eine Substrattemperatur von $\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$, gemessen mit einem Pyrometer (Heitronics KT 19.99) eingestellt. Der Abstand zwischen der Unterkante des Targets und dem Substrat wurde, nach anfänglicher Variation zwischen fünf und sechs cm, auf fünf cm eingestellt da dies zu gleichmäßigeren Schichten führte. Die Abscheidezeit betrug 20 Minuten, wodurch $\sim 200 \text{ nm}$ dicke Schichten (Abbildung 22, 23, 24) erhalten werden konnten. Tabelle 1 zeigt die zusammengefassten Abscheidebedingungen der LSM-Dünnschichten.

Tabelle 1 LSM Abscheidebedingungen

p_{O_2} [mbar]	Substrattemperatur [$^\circ\text{C}$]	Abscheidezeit [Minuten]	Pulsrate [Hz]	Pulsdauer [ns]	Energie/Puls [mJ]
$4 \cdot 10^{-2}$	~ 700	20	10	50	400

5.1.1.2 Korunddünnschichten

Aluminiumoxid hat auf Grund seiner hervorragenden mechanischen, chemischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften ein weitreichendes Anwendungsgebiet. Aluminiumoxid ist bekannt für seine zahlreichen Modifikationen, wovon an dieser Stelle die α -Modifikation, auch bekannt als Korund verwendet wurde. Für die Anwendung in dieser Arbeit steht besonders die elektrisch isolierende Eigenschaft, auf Grund der großen Bandlücke $\sim 9 \text{ eV}$, im Vordergrund.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient liegt sehr nahe dem von LSM und YSZ (Tabelle 2), was für das Aufwachsen der Schichten während der Herstellung der Multischicht, YSZ, LSM,

Korund, von großer Bedeutung für den Erhalt von gleichmäßigen Schichten ist.

Tabelle 2 Thermische Ausdehnungskoeffizienten; Korund, LSM, YSZ

Bezeichnung	Therm. Ausdehnungskoeffizient [K^{-1}]
Korund	$6,5-8,9 \cdot 10^{-6}$
LSM	$12 \cdot 10^{-6}$
YSZ	$9,2 \cdot 10^{-6}$

Die genannten Eigenschaften machen Korund zu einem vielversprechenden Material um, in Form einer gasdichten, elektronischen Isolatorsdeckschicht, die Sauerstoffzufuhr zum darunterliegenden LSM zu unterbinden.

Die Herstellung der Korunddünnschichten mit PLD erfolgte in Anlehnung an [28] wo bei höheren Sauerstoffpartialdrücken ($\sim 3,5 \cdot 10^{-1}$ mbar) amorphe, bei niedrigen kristalline Schichten erhalten werden konnten.

Auf Grund des unterschiedlichen eingesetzten Substrats, LSM auf YSZ anstelle von Si [28], sowie apparativer Abweichungen seitens der verwendeten PLD Apparatur, mussten sämtliche Parameter adaptiert werden.

Die Einstellungen des Lasers wurden analog zur LSM Abscheidung gesetzt (5.1.1.1). Das YSZ Substrat wurde in der PLD Apparatur auf einem Saphirplättchen auf dem Heizelement positioniert und die Vakuumkammer vor Beginn der Abscheidung auf 10^{-5} mbar evakuiert.

Der Sauerstoffpartialdruck wurde in einem Bereich von 10^{-1} - 10^{-5} mbar variiert. Mit Partialdruckunterschieden von wenigen 10^{-5} mbar, wurde der Bereich um $8 \cdot 10^{-5}$ mbar genauer untersucht und mehrere Schichten hergestellt. Bereits Variationen im Partialdruck dieser Größenordnung, führten zu einer starken Zunahme der Schichtunregelmäßigkeiten. Die Substrattemperatur wurde nach einem Erstversuch bei 110 °C, auf Grund einer zu großen Anzahl an Schichtfehlern (Abbildung 33), auf ~ 700 °C, 1200 °C Settemperatur des Heizelements, gesetzt. Die Einstellung des Abstands zwischen Target und Substrat wurde von 4,5 bis 8 cm in Intervallen von ein (1,5) cm variiert.

Die Abscheidedauer wurde auf 30 Minuten verkürzt, da die dadurch erhaltenen Schichtdicken von ~ 200 nm für die benötigte Anwendung ausreichend waren.

Für den Abkühlvorgang wurde eine Temperaturrampe von 12-15 °C/min verwendet, um ein Beschädigen der Schicht durch hohe Temperaturgradienten und dadurch erzeugte thermische Spannungen zu vermeiden.

Sämtliche erhaltenen Schichten wurden nach dem Reinigen in Ethanol und Trocknen im Stickstoffstrom im Lichtmikroskop (ZEISS Imager M1m) mit bis zu 500 facher Vergrößerung untersucht. Die vielversprechendsten Schichten (aufgeführt in Tabelle 3) wurden außerdem mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit 10^5 facher Vergrößerung (Abbildung 35, 36,

37) untersucht. REM-Aufnahmen der erhaltenen Schichten werden in Abbildung 38 dargestellt.

Tabelle 3 Variationen der Abscheidungsbedingungen für Korunddünnschichten

Name	Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Abstand [cm]	Abkühlrampe
8.2.1A	$3,0 \cdot 10^{-5}$	110	6	Nein
8.2.2A	$2,1 \cdot 10^{-5}$	692	6	Nein
8.2.3A	$2,0 \cdot 10^{-1}$	685	6	Nein
8.2.4A	$3,5 \cdot 10^{-5}$	691	6	Nein
8.2.5A	$2,7 \cdot 10^{-3}$	717	6	Nein
8.2.9A	$3,0 \cdot 10^{-5}$	731	4,5	Ja
8.2.10A	$2,5 \cdot 10^{-5}$	699	5	ja
8.2.11A	$2,5 \cdot 10^{-3}$	725	7	Ja
8.2.12A	$8,4 \cdot 10^{-4}$	697	7	Ja
8.2.13A	$6,0 \cdot 10^{-5}$	705	7	ja
8.2.14A	$4,1 \cdot 10^{-4}$	696	7	ja
8.2.15A	$8,4 \cdot 10^{-4}$	697	6	ja
8.2.16A	$8,4 \cdot 10^{-4}$	718	8	Ja
8.2.17A	$9,7 \cdot 10^{-4}$	691	7	Ja

Tabelle 3 zeigt sämtliche durchgeführte Kombinationen der Variationen aus Sauerstoffpartialdruck, Substrattemperatur und Targetabstand, sowie Verwendung einer Abkühlrampe. Die gelb markierte Zeile (Probe 8.2.12A) zeigt die zur Blockierung der 3PG der LSM-Mikroelektroden angewendeten Parameter.

Um die Gasdichtheit der Schicht zu überprüfen, wurden die hergestellten Korundschichten mittels ^{18}O Tracer/TOF-SIMS Experimenten überprüft (5.5).

5.1.1.3 Mikrostrukturierung der LSM Schichten

Mit Photolithographie wurden LSM-Mikroelektroden mit $\varnothing=350, 250, 150$ bzw. $200, 100, 50 \mu\text{m}$ hergestellt.

Im Reinraum wurden die zuvor hergestellten Dünnschichten (a) mit Stickstoffgas gereinigt und anschließend mit $60 \mu\text{l}$ Photolack (micro resist technologie ma- N 1420) mittels „Spincoating“ 50 Sekunden bei 300 rpm Umdrehungsgeschwindigkeit bedeckt (b). Die erhaltenen Lackschichten wurden auf einer Heizplatte bei 100 °C für 2 Minuten ausgehärtet. Danach wurde die Lithographiemaske (Abbildung 11, linke Graphik) aufgebracht und der Lack mittels UV Licht 40 Sekunden belichtet (c). Im Anschluss daran wurden die nicht belichteten Stellen des Photolacks mit einer Entwicklerlösung (micro resist technologie ma-D 533S) 40-60 sec abgetragen (d). Nach Entfernung der nicht entwickelten Photolackschicht

von der Probe, blieben lediglich die unter den entwickelten Teilen liegenden Strukturen, vor dem Ätzzvorgang geschützt, als Mikroelektroden auf dem Substrat zurück (Abbildung 10) (e). Die nicht bedeckten Stellen des Dünnsfilms wurden durch Ionenstrahl- oder chemisches Ätzen abgetragen. Der Photolack wird danach im Ultraschallbad in Ethanol abgelöst und die Mikroelektroden erhalten (f).

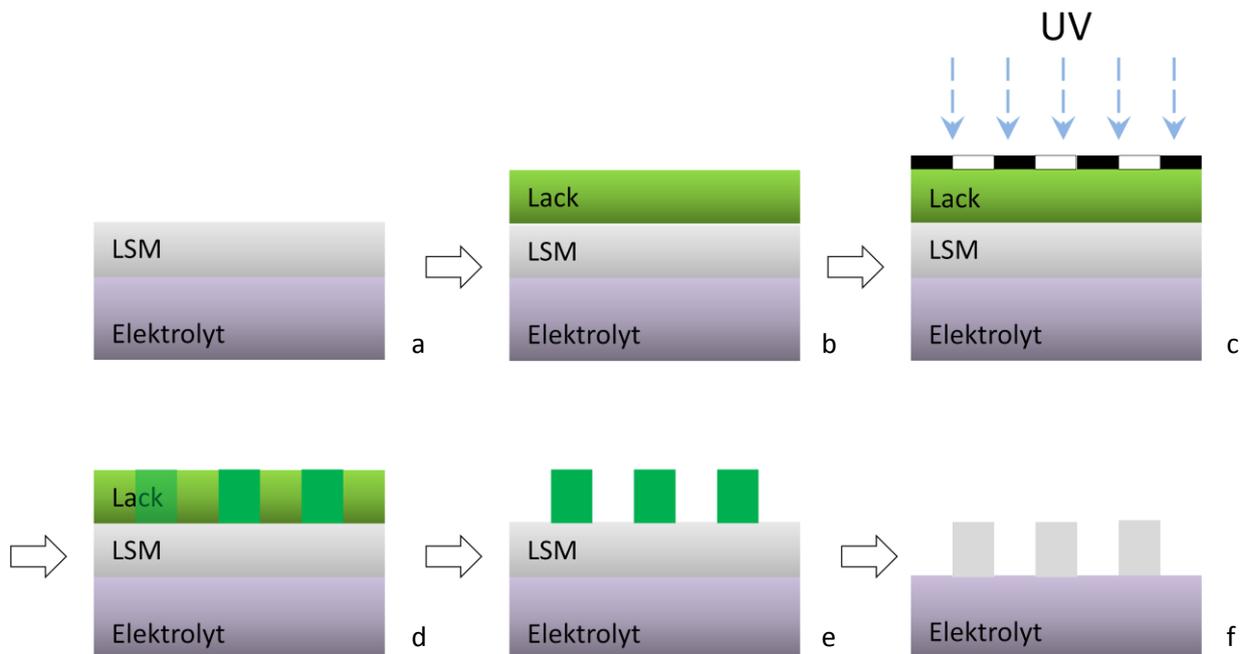


Abbildung 10 Lithographieprozess: Herstellung der LSM-Mikroelektroden

Die auf diese Weise erhaltenen $\varnothing=200, 100$ und $50 \mu\text{m}$ LSM-Mikroelektroden wurden für den Vergleich der Ätzverfahren herangezogen. Die $\varnothing=350, 250$ und $200 \mu\text{m}$ Elektroden wurden mit Korund beschichtet und strukturiert.

5.1.2 Mikrostrukturierung der Korundschichten/Maskalining

Die erhaltenen LSM Mikroelektroden, mit $\varnothing=350, 250, 150 \mu\text{m}$ Durchmesser, wurden nach dem in Abbildung 12 gezeigten Schema mit Korund beschichtet (a). Anschließend erfolgte die Mikrostrukturierung mittels der in (Abbildung 11, rechte Graphik) gezeigten Maske analog zu (Abbildung 10) (b-d). Dabei musste besonders darauf geachtet werden, dass die Maske komplett symmetrisch über den Elektroden auflag und somit von allen Seiten eine gleich große Fläche abgedeckt wurde.

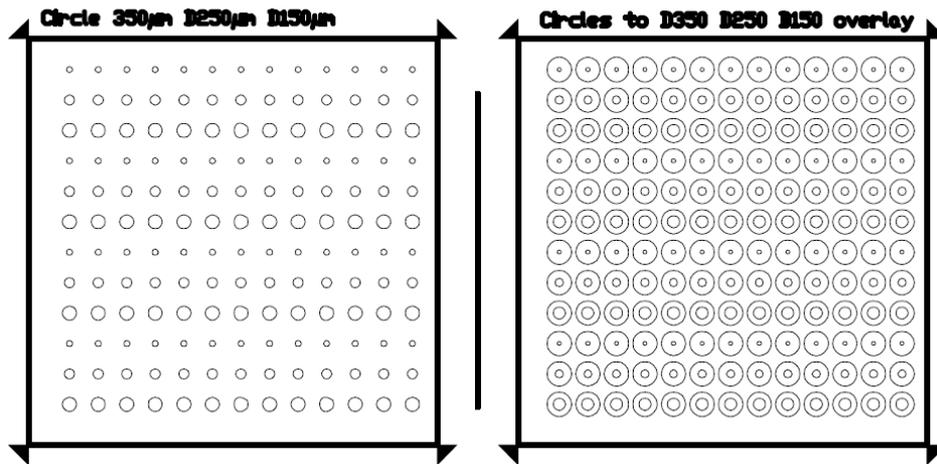


Abbildung 11 Lithographiemasken

Die Elektrodendurchmesser in den gezeigten Lithographiemasken (Abbildung 11) sind auf einander abgestimmt. So wird die freie Elektrodenfläche (linke Graphik) durch die Ringmaske (rechte Graphik) um jeweils 50 µm verkleinert, sodass freie Elektrodenflächen von $\varnothing=300$, 200, 100 µm entstehen (e).

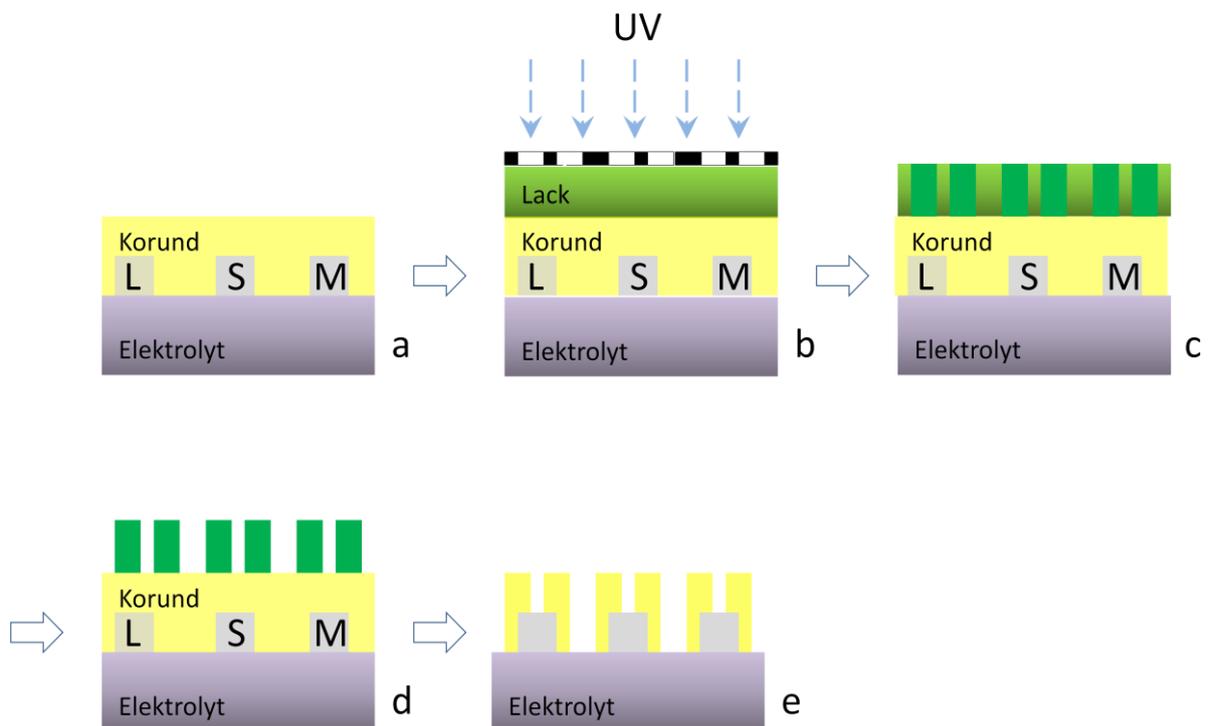


Abbildung 12 Lithographieprozess: Aufbringen/Mikrostrukturierung der Korundbeschichtung

5.2 Ätzen

5.2.1 Chemisches Ätzen

Für das chemische Ätzen der LSM Mikroelektroden wurden die Proben in ein 100 ml Becherglas gelegt, anschließend die Salzsäure zugegeben und die Zeit gemessen. Es wurden Vorversuche mit ansteigender Konzentration der Salzsäure (Bussetti GmbH, 35-37 %, 12M) durchgeführt. Beginnend bei 4 M hin zu 6 M und 10 M Salzsäure wurden diese jedoch nach jeweils 10 Minuten, auf Grund des Ausbleibens einer sichtbaren Veränderung, abgebrochen. In konzentrierter Salzsäure wurden die Proben ~3,5 Minuten lang geätzt, bis das YSZ erkennbar war und somit die ungeschützten LSM Bereiche entfernt waren. Nach dem Entfernen des Photolacks mit Ethanol im Ultraschallbad, wurden die Elektroden im Lichtmikroskop untersucht um die Vollständigkeit der Ätzung zu überprüfen.

5.2.2 Ionenstrahl Ätzen

Es wurden sowohl reine als auch korundbeschichtete LSM-Mikroelektroden Ionenstrahl geätzt. Die korundbeschichteten Elektroden konnten nur mit dieser Methode gezielt in gewünschter Form geätzt werden.

Die Proben wurden in die Apparatur eingebracht und diese unter Hochvakuum (10^{-5} mbar) gesetzt. Danach wurden mit einem Ionenstrahl aus Ar^+ Ionen der Photolack teilweise, sowie die unbedeckten Bereiche bis zum LSM/YSZ abgetragen und so die gewünscht strukturierten Mikroelektroden mit/ohne Korundbeschichtung erhalten. Das Erreichen des YSZ zeigte sich durch den optisch sichtbaren Übergang von dunkelgrau (LSM) zu leuchtend hell (YSZ). Bedingt durch die Transparenz der Korundschicht, war es nicht möglich den vollständigen Abtrag der Korundschicht optisch zu beurteilen. Es wurden wiederholt Bruchstücke der Proben in ein Minuten Intervallen bei (2,3 mA Ar^+ Ionenstrom, Beamspannung 5 kV, Extraktorspannung 4 kV) geätzt und nach jedem Intervall die Impedanz einer korundbeschichteten LSM-Mikroelektrode im Mikromessstand gemessen. Zeigte die Impedanzantwort bei 800 °C im Hochfrequenzbereich einen rapiden Anstieg entlang der Imaginärachse, so deutete dies auf eine noch die gesamte LSM-Mikroelektrode bedeckende Korundschicht hin. Nach einer Ätzdauer von 10 Minuten konnte eine im gemessenen Frequenzbereich vollständig sichtbare, halbkreisförmige Impedanzantwort erhalten werden, was einen vollständigen Abtrag der Korundschicht der unbedeckten Bereiche anzeigte.

5.3 Aufbringung der Gegenelektrode

Die Gegenelektrode aus Platin wurde als Paste (Gwent group) mit einem Pinsel aufgebracht und anschließend bei 150 °C für zehn Minuten auf einer Heizplatte getrocknet. Die Platingegenelektrode bedeckt die komplette Rückseite des YSZ-Einkristalls und reicht an einer Kante bis auf die Oberseite der Probe, um eine einfache Kontaktierung zu ermöglichen (Abbildung 9).

5.4 Probencharakterisierung

Sämtliche durch REM untersuchte Proben (Abbildung 38) wurden, nach der Herstellung und Vorkontrolle unter dem Lichtmikroskop, mit 4 nm elementarem Gold besputtert, um eine mögliche elektrische Aufladung durch den Elektronenbeschuss zu verhindern. Danach wurden die Proben unter tausend bis hunderttausendfacher Vergrößerung auf Schichtfehler untersucht.

5.5 ¹⁸O Tracer/TOF-SIMS Experimente

Um die Gasdichtheit der Korundschicht zu überprüfen, wurde diese mit ¹⁸O Tracer/TOF-SIMS Experimenten untersucht. Dazu wurde in die untersuchten Proben das Sauerstoffisotop ¹⁸O (natürliche Häufigkeit=0,20 %) eindiffundiert. Die Proben wurden in die Sauerstoffaustausch-Apparatur eingebracht und auf 10⁻⁵ mbar evakuiert. Danach wurde diese entsprechend Tabelle 4 aufgeheizt und das ¹⁸O über zwölf Minuten bei 200mbar in die Probe eindiffundieren gelassen (Tabelle 4).

Tabelle 4 ¹⁸O Tracer Einbringparameter

Bezeichnung	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Zeit [Minuten]
LSM/YSZ	400	200	12
Korund/LSM/YSZ	600	200	12

Nach dem Abkühlen der Proben und Entnehmen aus der Apparatur, wurden die Tiefenprofile der präparierten Proben mittels TOF-SIMS gemessen. Dazu wurde eine Analysezone von 100x 100 µm² mit 25 KV Bi⁺/2 kV Cs⁺ Ionen schichtweise abgetragen [29]. Die durch den schichtweisen Abtrag der Multischicht Korund/LSM/YSZ entstehenden Ionen

werden in der SIMS detektiert. Bei Auftragung der prozentuellen ^{18}O Konzentration gegenüber der Abtragszeit erhält man Diffusionsprofile (Abbildung, 42, 43).

5.6 Impedanzmessungen

Sämtliche Impedanzmessungen [30] wurden in den Apparaturen „I-Pot“ und „Mikro/Makro“ durchgeführt. Die verwendeten Wechselstromgeneratoren wurden mit der Software „Javalab“ gesteuert. Die daraus erhaltenen Daten wurden mit der Software „Zview“ unter Verwendung des vereinfachten Schaltbildes (Abbildung 5) ausgewertet.

5.6.1 Mikromessungen am Messstand „I-Pot“

Die Impedanzmessungen der Mikroelektroden wurden mit der in der Arbeitsgruppe „I-Pot“ genannten Apparatur durchgeführt. Dazu wurden die Proben in der Apparatur auf einem Heizelement (Linkam scientific) positioniert. Zwischen der Probe und dem Heizelement wurde zudem ein platinirtes Saphirplättchen eingelegt um die elektrischen Störungen der Geräte, welche die Messung beeinflussen und somit die Ergebnisse verfälschen, abzuschwächen/zu eliminieren. Desweiteren sollte damit eine gleichmäßigere und schonendere Temperaturübertragung vom Heizelement auf die Probe ermöglicht werden. Mit Hilfe von Mikromanipulatoren und eines Lichtmikroskops, konnte im Mikrometerbereich gearbeitet und positioniert werden. Die Proben wurden vor Beginn der Messung schrittweise mit einer Temperaturrampe von 70 °C/min aufgeheizt und nach Erreichen der gewünschten Messtemperatur 10 Minuten equilibrieren gelassen. Anschließend wurden die Mikroelektroden mit Platin/Iridium Messnadeln kontaktiert. Auf Grund der teilweise hohen verwendeten Messtemperaturen von bis zu 1000 °C Settemperatur, musste die Materialkombination Platin/Iridium eingesetzt werden, um Materialveränderungen während der Messungen ausschließen zu können. Die Messungen wurden bei Settemperaturen zwischen $700\text{-}1000\text{ °C}$ durchgeführt. Die Impedanzen wurden mit einer Novocontrol (Alpha A) in einem Frequenzbereich von 10^6 bis 10^{-2} Hertz, bei einer Auflösung von fünf Frequenzpunkten pro Dekade, mit einer Amplitude von $0,05\text{ V}$ gemessen.

5.6.2 Mikromessungen am Messstand „Mikro/Makro“

Die Mikroelektroden wurden auch in der in Abbildung 13 schematisch gezeigten Messapparatur gemessen, welche innerhalb der Arbeitsgruppe als „Mikro/Makromessstand“ bezeichnet wird. Diese ermöglicht Messungen der Proben ohne Temperaturgradient auf Grund der allseitigen Beheizung ($30\text{-}3000\text{ °C}$). Für diese Messmethode wurde eine

Gegenelektrode analog zu Punkt 5.3 aufgebracht, mit dem Unterschied, dass nur die Unterseite des YSZ Kristalls bestrichen wurde.

Eine Platin/Iridium Nadel wurde händisch auf die zu messende Elektrode aufgebracht, was auch der Grund für ausschließliche Messung von $\varnothing=300$ und $200\ \mu\text{m}$ Elektroden ist, da ein Kontaktieren bei kleineren Durchmessern nicht möglich war. Durch die allseitige Beheizung des Messschwerts und der Temperaturmessung nahe der Probe durch ein Thermoelement (Typ K), konnten die erhaltenen Temperaturwerte als reale Elektrodentemperaturen angenommen werden. Die Messungen erfolgten mit einem eingestellten Temperaturprogramm zwischen $550\text{-}1000\ \text{°C}$ Settemperatur, wobei jeder Temperatursetpunkt in einem Temperaturintervall von $0,2\ \text{°C}$ 10 Minuten lang konstant sein musste, bevor die Messung gestartet wurde. Die Impedanzen wurden mit einer Novocontrol (Alpha A) in einem Frequenzbereich von 10^6 bis 10^{-3} Hertz, bei einer Auflösung von fünf Frequenzpunkten pro Dekade, mit einer Amplitude von $0,05\ \text{V}$ gemessen.

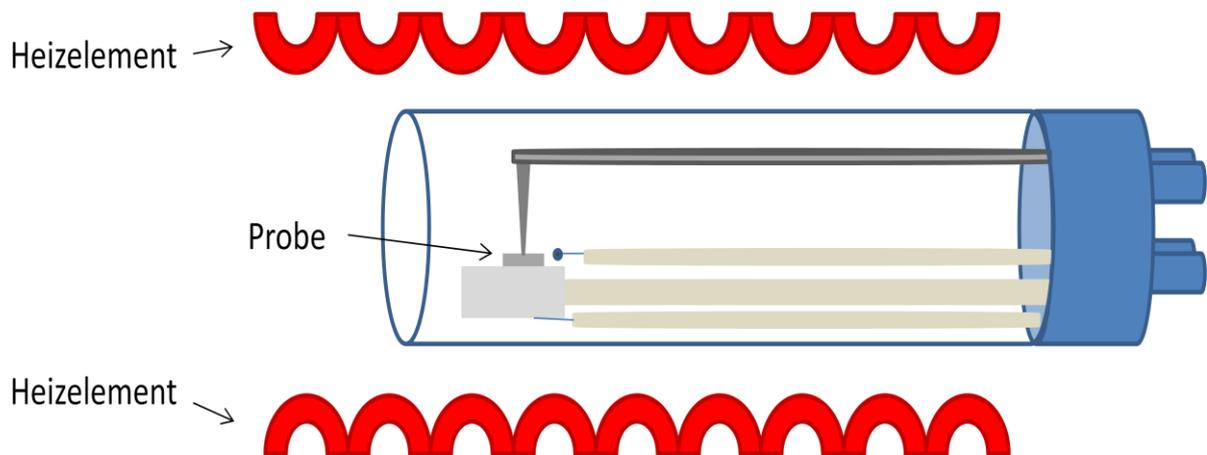


Abbildung 13 Schema der Mikro/Makromessapparatur

5.7 Software gesteuertes Ansprechen des Pyrometers

5.7.1 Herstellung der Geräteverbindung

Das bei der PLD eingesetzte Pyrometer (HEITRONICS KT 19.99) zur Messung der Substrattemperatur wurde zur online Temperaturoaufzeichnung mit einem PC verbunden und die Software zur Datenerfassung mit „Labview“ (National Instruments, 2011) erstellt.

Als Verbindung von Pyrometer und PC wurde eine flexible Datenleitung (UNITRONIC® LiYY) an den Enden mit RS232/Sub-D Buchse 9-polig Verbindungen verlötet und mit den Gegenstücken der Geräte verbunden. Das Datenblatt des Verbindungskabels befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

Schwankungen der Substrattemperatur im PLD Prozess können unbekannte Einflüsse, wie Veränderungen in Gefüge und Korngröße, auf den abgeschiedenen Schichten haben. Die Kenntnis der Substrattemperatur über den gesamten Abscheidvorgang der PLD ist daher von immenser Bedeutung.

Das in Abbildung 14 gezeigte „frontpanel“ ist die graphische Oberfläche, der im Zuge dieser Arbeit erstellten, Labview basierten Temperaturerfassungssoftware. Dieses Programm ermöglicht die Kommunikation mit der Schnittstelle von Pyrometer/PC (1). Damit kann die gewünschte Schnittstelle (serial port), die Übertragungsrate (Baudrate), die möglichen Datenformate (Databits, Parity), Anzahl der Stopbits, sowie die Übertragungssteuerung (Flowcontrol) eingestellt werden.

Durch Betätigen des Initialisierungsschalters (2) wird die Kommunikation mit dem Pyrometer gestartet und der Befehl zum permanenten Senden der Temperaturwerte gegeben. In den Leseuffern 1,2 können die gesendeten Antworten des Pyrometers mitverfolgt und überprüft werden (2a, b). Ebenfalls kann der Pfad und Dateiname für die Speicherung der erhaltenen Daten festgelegt werden (3).

Der Verlauf der Temperaturwerte [°C]/Zeit [sec] wird in der x/y Darstellung „Temperaturverlauf“ graphisch in Originalzeit wiedergegeben (4).

Ein Beenden der Aufzeichnung zu jedem Zeitpunkt durch Betätigen des „Stop Knopfs“ möglich (5).

Das in Abbildung 15 gezeigte „Blockdiagramm“ zeigt den zugehörigen graphischen Programmcode des „frontpanel“. Dieser stellt das eigentliche Programm dar und kann je nach Anforderungsprofil beliebig um gewünschte Funktionen erweitert werden. Im Falle einer Störung wird das betroffene Element markiert und ermöglicht so eine gezielte Fehleranalyse.

1. Ansprechen des Geräts:
Stellt die Verbindung mit dem
Gerät her

serial port
COM3

Serial Settings: Baud Rate
19200

Serial Settings: Data Bits
8

Serial Settings: Parity
None

Serial Settings: Stop Bits
1.0

Serial Settings: Flow Control
RTS/CTS

2a. Lesebuffer (1):
Zeigt die vom Gerät
gesendeten Antworten an

Lesebuffer 1

\\.\23.2\1sC\1s

Lesebuffer 2

\\.\23.2\1sC\1s

2b. Lesebuffer (2):
Zeigt die von der VI „scan from
string“ gelesenen Antworten
an

Ordner Pfad

C:\Dokumente und Einstellungen\pyrometer\Desktop\Neuer Ordner\

Probenname

test

Dokumenten Pfad

C:\Dokumente und Einstellungen\pyrometer\Desktop\Neuer Ordner

3. Ordner Pfad/Probenname/Dokumenten
Pfad:
Legt den Dateinamen und den
Speicherpfad fest

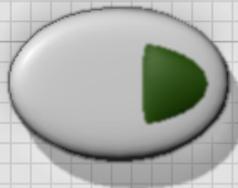
Zeit [sec]

0

Temperatur [°C]

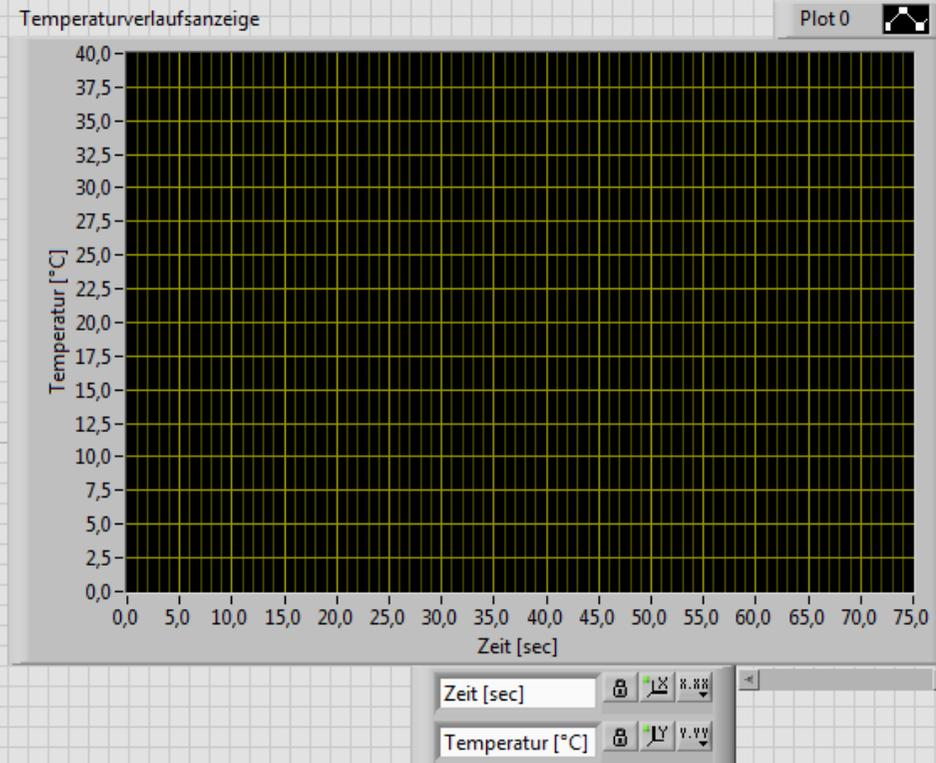
0

Initialisierungs Schalter



2. Initialisierungs Schalter:
Sendet den Befehl zur
Temperaturaufzeichnung

5. „Stop“ Knopf:
Beendet die
Temperaturaufzeichnung



4. Temperaturverlaufsanzeige:
Zeigt die Temperatur in °C
gegenüber der Zeit in sec

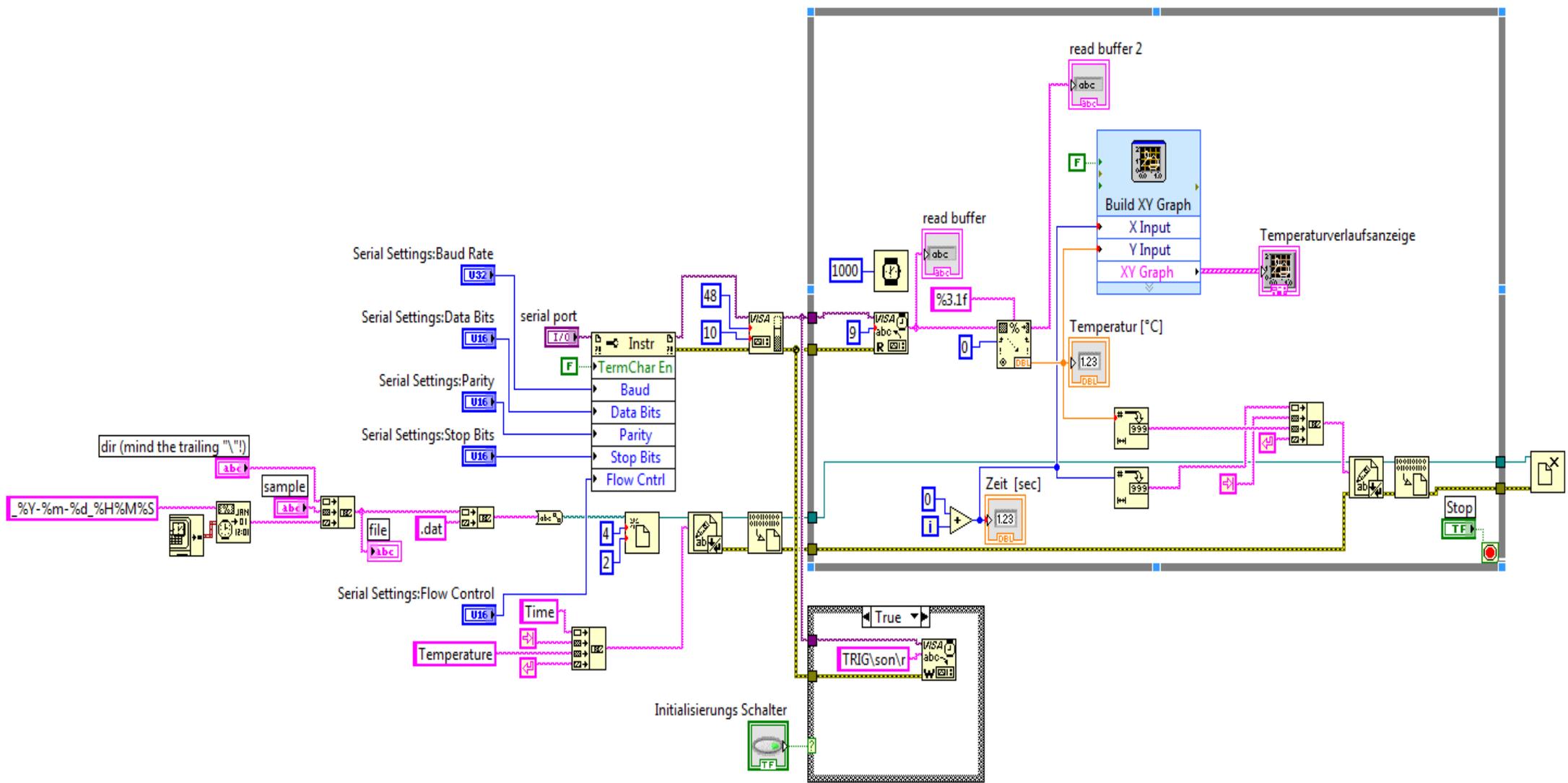


Abbildung 15 Blockdiagramm der Pyrometer online Temperaturerfassung

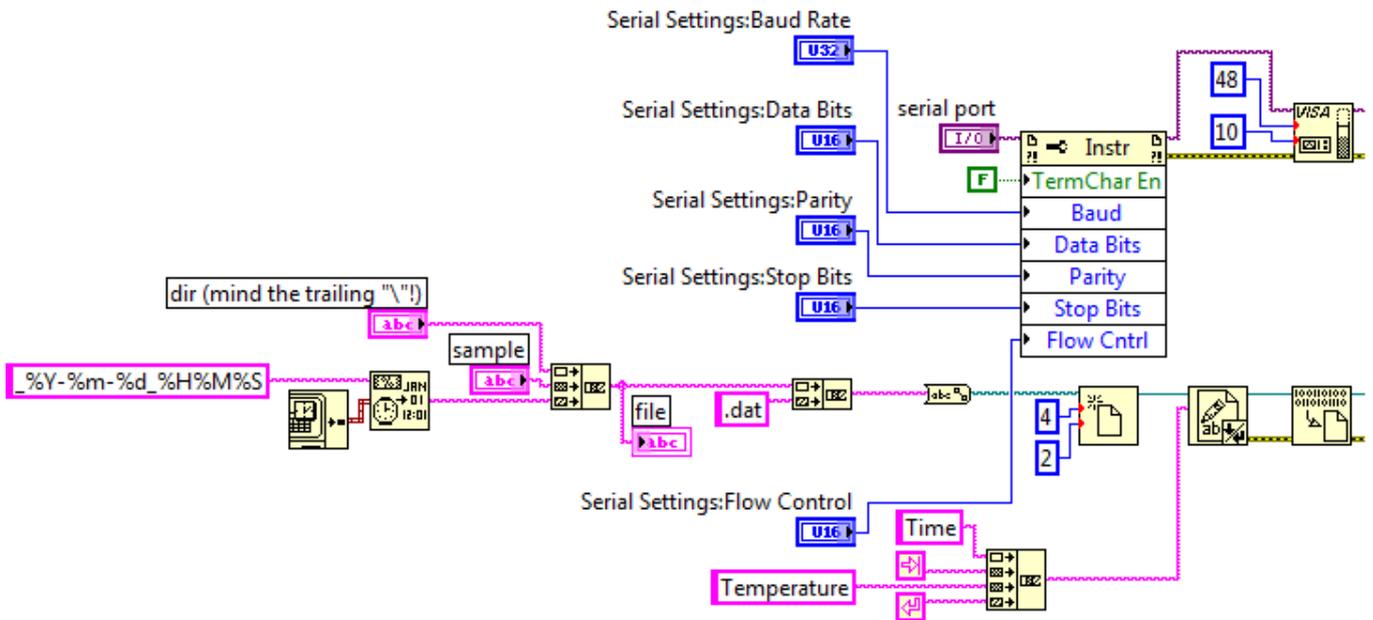


Abbildung 16 Schnittstellenkommunikations Element

Die Kommunikation mit der Schnittstelle Pyrometer/PC stellt die Grundlage für eine Kommunikation dar und ermöglicht die Einstellung der spezifischen Übertragungsparameter (Baudrate uvm.) (Abbildung 16).

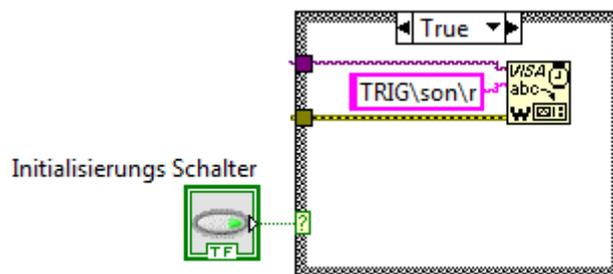


Abbildung 17 Initialisierungsschalter

Der Initialisierungsschalter setzt bei Betätigung die Datenübertragung in Gang (Abbildung 17).

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Dünnschicht Mikrostruktur

6.1.1 LSM-Dünnschichten

6.1.1.1 Vermessen der Elektroden

Die realen Abmessungen der gemessenen Mikroelektroden wurden nach Vergrößerung im optischen Lichtmikroskop mit der Software (Axio Vision 8.8) vermessen (Abbildung 19, 20). Es zeigte sich, dass die Radien der Elektroden von den Idealwerten (Tabelle 5) abweichen, jedoch so minimal, dass die Unterschiede bei Auftragung in logarithmischen Arrheniusplots keine Veränderungen bewirkten.

Die chemisch geätzten Mikroelektroden (Abbildung 19) zeigten im Lichtmikroskop keinerlei Veränderung der Kreissymmetrie. Die Abweichungen der Radien lagen bei 500facher Vergrößerung bei allen vermessenen Elektrodendurchmessern bei 2-3 μm .

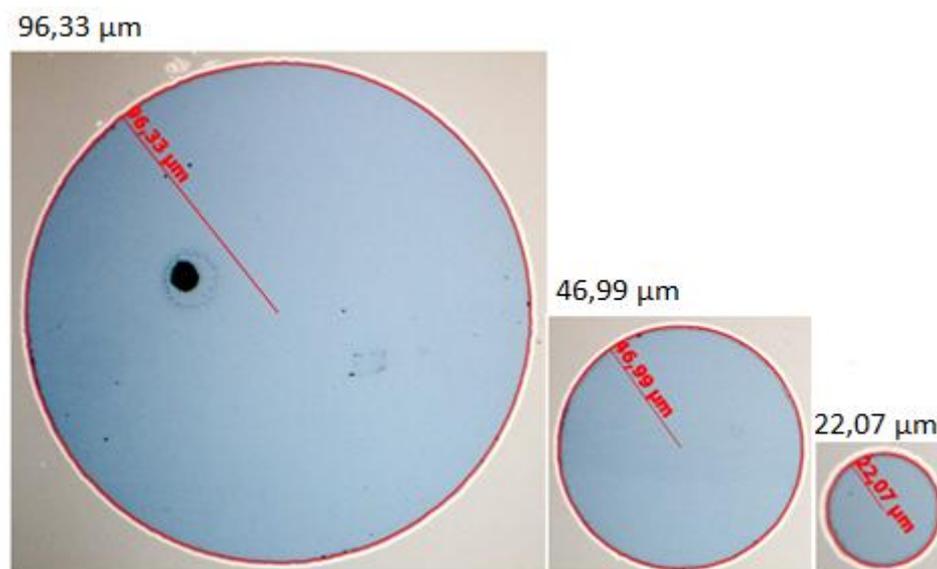


Abbildung 19 $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden chemisch geätzt, reale Radien, x500

Bei 500facher Vergrößerung, zeigten die Ionenstrahl geätzten Elektroden bereits Abweichungen von der perfekten Kreisgeometrie an den Randbereichen (Abbildung 20). Diese Beobachtungen konnten mit REM (Abbildung 27, 30) bestätigt werden.

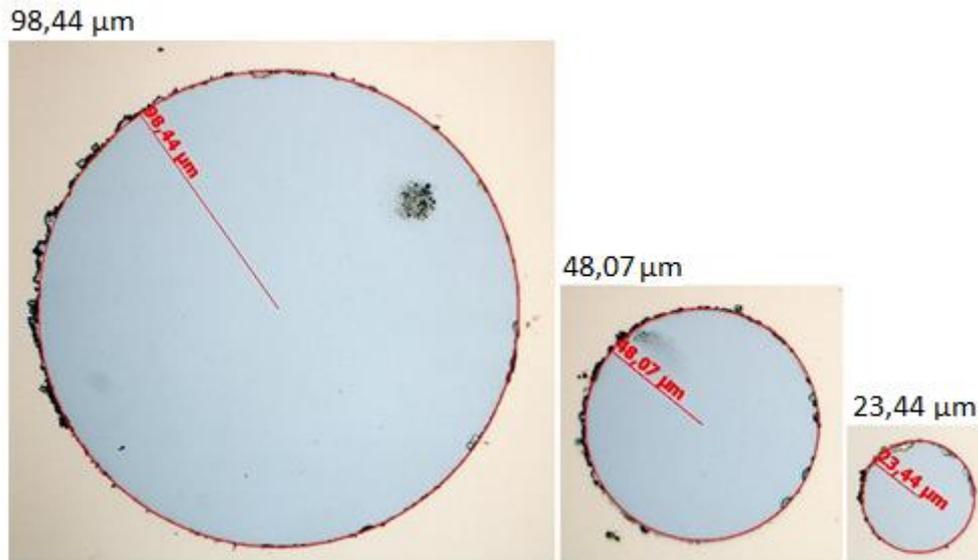


Abbildung 20 $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden Ionenstrahl geätzt, reale Radien, x500

Tabelle 5 zeigt die berechneten Elektrodenflächen und -3PG sowohl mit idealen als auch realen Radien.

Tabelle 5 Vergleich der theoretischen und realen Elektrodendurchmesser

		Theoretische Fläche [cm ²]	reale Fläche [cm ²]	Theoretische 3PG [cm]	reale 3PG [cm]
Chemisch geätzt	200μm	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	0,062	0,060
	100μm	$7,85 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	0,031	0,028
	50μm	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$	0,015	0,012
Ionenstrahl geätzt	200μm	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,062	0,061
	100μm	$7,85 \cdot 10^{-5}$	$7,23 \cdot 10^{-5}$	0,031	0,030
	50μm	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,015	0,014

Die verkleinerten realen Durchmesser der Mikroelektroden verändern die Geometrien nur im Nachkommastellenbereich, zeigen aber steigenden Einfluss bei kleiner werdenden Elektroden.

6.1.1.2 Schichtdickenmessung

Unterschiede in der Gleichmäßigkeit der LSM Dünnschichtdicke haben einen starken Einfluss auf die Impedanzmessungen [20, 21]. Auf Grund der zahlreichen Umbauten an der PLD Apparatur während der Dauer dieser Arbeit, wurden nach jeder größeren apparativen Veränderung, die sich möglicherweise auf die Abscheidebedingungen auswirken konnte, die Schichtdicke der abgeschiedenen Schicht durch REM Vermessung bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleisten zu können, ist eine gleichbleibende Schichtdicke unumgänglich.

Nicht quantifizierbare, mechanische Veränderungen am Targetdreher der PLD- Apparatur führten zu einer Schichtdickenzunahme. Eine mögliche Erklärung des Zusammenhangs, ist das Verschieben des Intensitätsmaximums der Plasmafackel in der Achse von Target und Substrat, hervorgerufen durch eine Änderung des Neigungswinkels des Targets zum darauf auftreffenden Laserstrahl. In der Annahme, dass sich im Zentrum der Plasmafackel die meisten ionisierten Atome befinden und auf das Substrat treffen, erfolgt in dieser Zone das höchste Schichtwachstum. Befindet sich das Substrat nun nicht über die gesamte Abscheidendauer im Zentrum der Fackel (Abbildung 21), so führt dies zu unterschiedlichen Schichtdicken, gezeigt in Abbildung 22, 23.

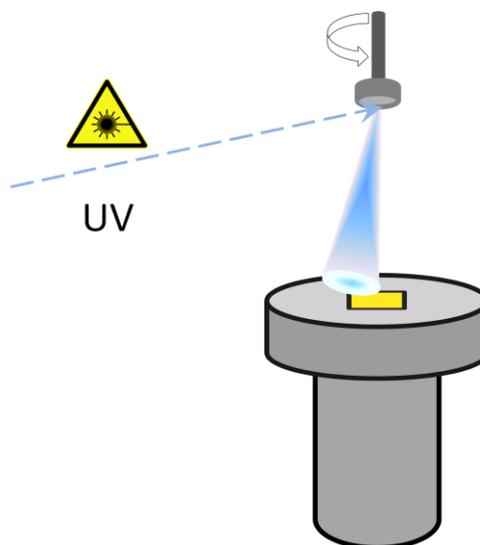


Abbildung 21 Schema des Plasmakegels in der PLD Anlage

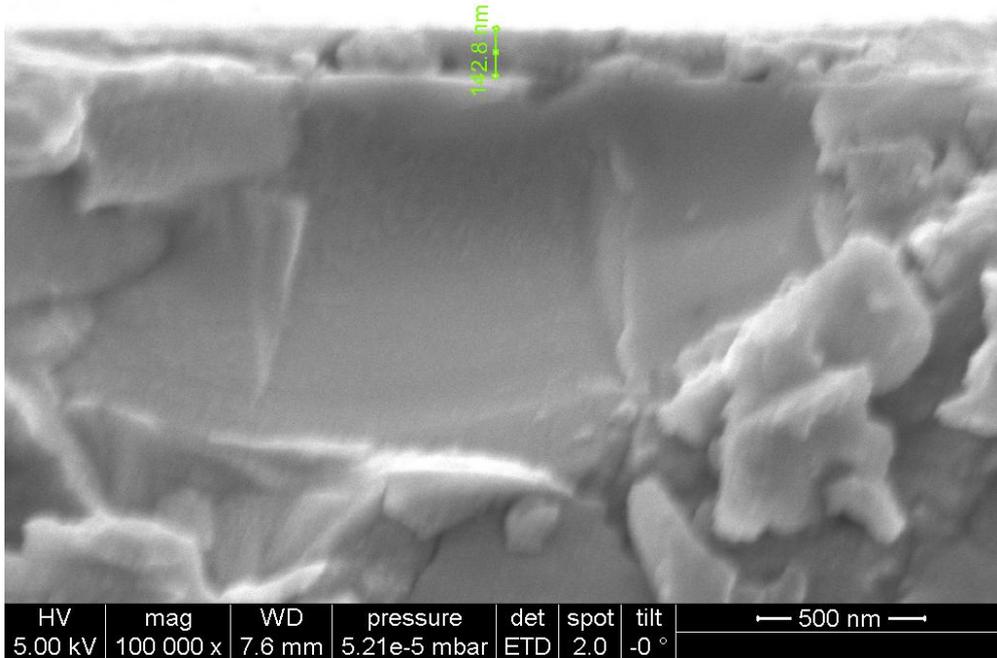


Abbildung 22 10^5 fache Vergrößerung eines LSM Dünnsfilms auf YSZ Einkristall, Probe vor ersten Umbauten

Während die Schichten zu Beginn der Arbeiten noch im Bereich von ~ 140 nm (Abbildung 22) lagen, steigerte sich die Schichtdicke bei gleich eingestellten Abscheidebedingungen durch Umbauten an der PLD Apparatur auf ~ 230 nm (Abbildung 23).

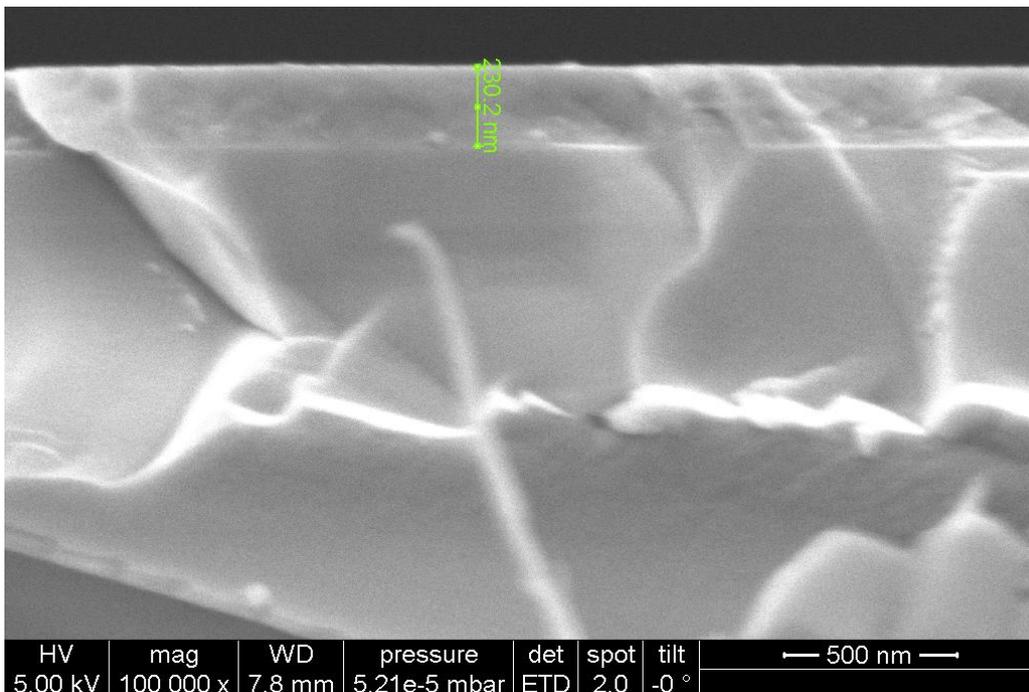


Abbildung 23 10^5 fache Vergrößerung eines LSM Dünnsfilms auf YSZ Einkristall, Probe nach ersten Umbauten

Die durchgeführten Impedanzmessungen wurden erst nach dem ersten Umbau der PLD Anlage durchgeführt (Abbildung 23), weshalb alle gemessenen Elektroden eine ähnliche Schichtdicke aufweisen sollten.

Abbildung 24 zeigt eine Multischicht von LSM mit darauf aufgewachsener Korundschicht auf einem YSZ Substrat. Daraus lässt sich erkennen, dass Korund trotz einer Abscheidezeit von 30 Minuten im Vergleich zu LSM mit 20 Minuten, ein langsamerer Wachstum bei der Herstellung mit PLD aufweist. Durch die große Bandlücke von Al_2O_3 wird im Vergleich zu LSM ein geringerer Anteil der Laserstrahlung absorbiert und somit weniger abgetragen/abgeschieden [27].

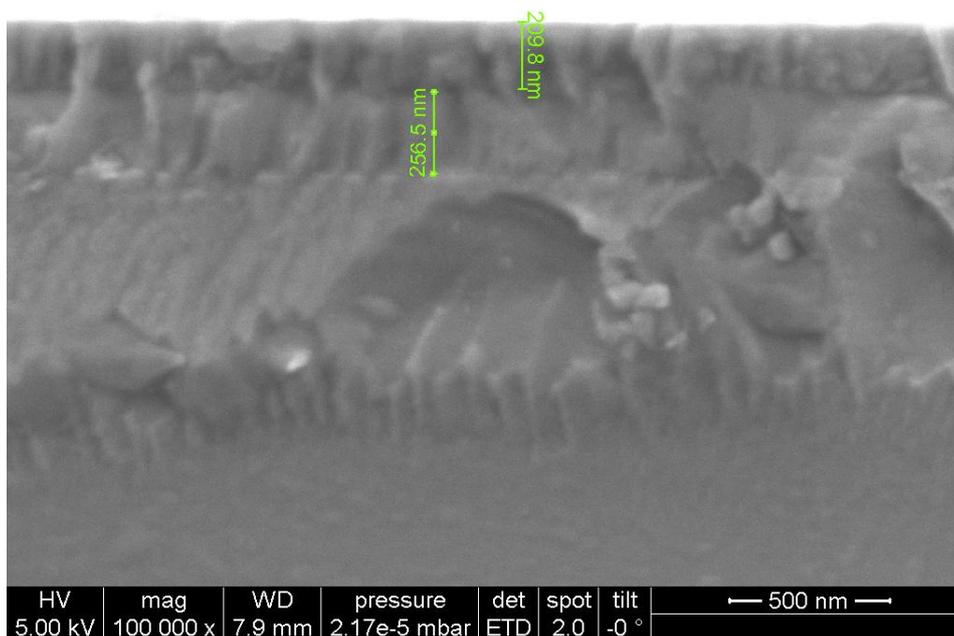


Abbildung 24 10^5 fache Vergrößerung einer Multischicht von Korund/LSM auf YSZ Einkristall

6.1.1.3 REM Charakterisierung der Mikroelektrodenoberflächen

Mögliche Abweichungen von der perfekten geometrischen Form der Elektroden, bedingt durch das Ätzen der LSM Dünnschicht wurden mit REM untersucht. Es wurden die gesamte Elektrodenoberfläche der Elektroden untersucht, sowohl Kreisfläche und deren Grenze zur Elektrodenwand, als auch die seitliche Elektrodenwand selbst. Zur Betrachtung der Elektrodenwand wurde die Probe in einem Winkel von sieben Grad geneigt.

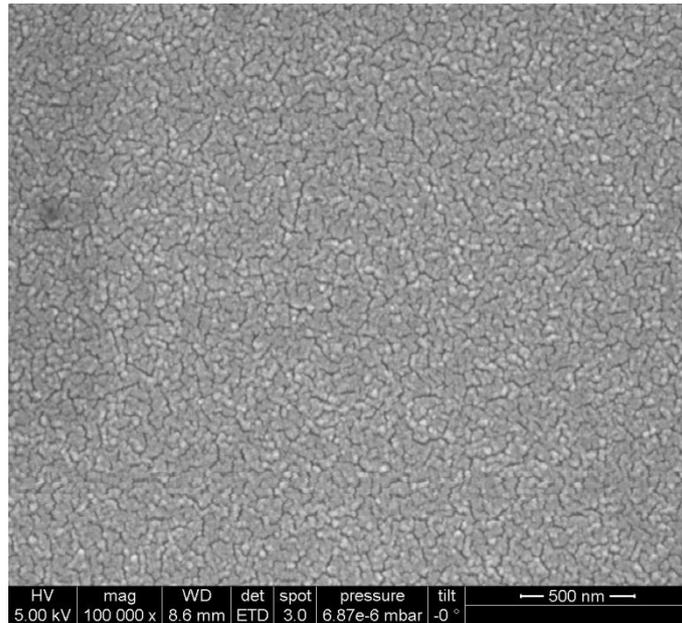


Abbildung 25 10^5 fache Vergrößerung eines LSM Dünnsfilms; $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektrode

Abbildung 25 zeigt die Oberfläche eines mit PLD abgeschiedenen LSM Dünnsfilms bei Standardparametern (Tabelle 1), ohne jegliche Weiterbehandlung bei einer Vergrößerung von 10^5 .

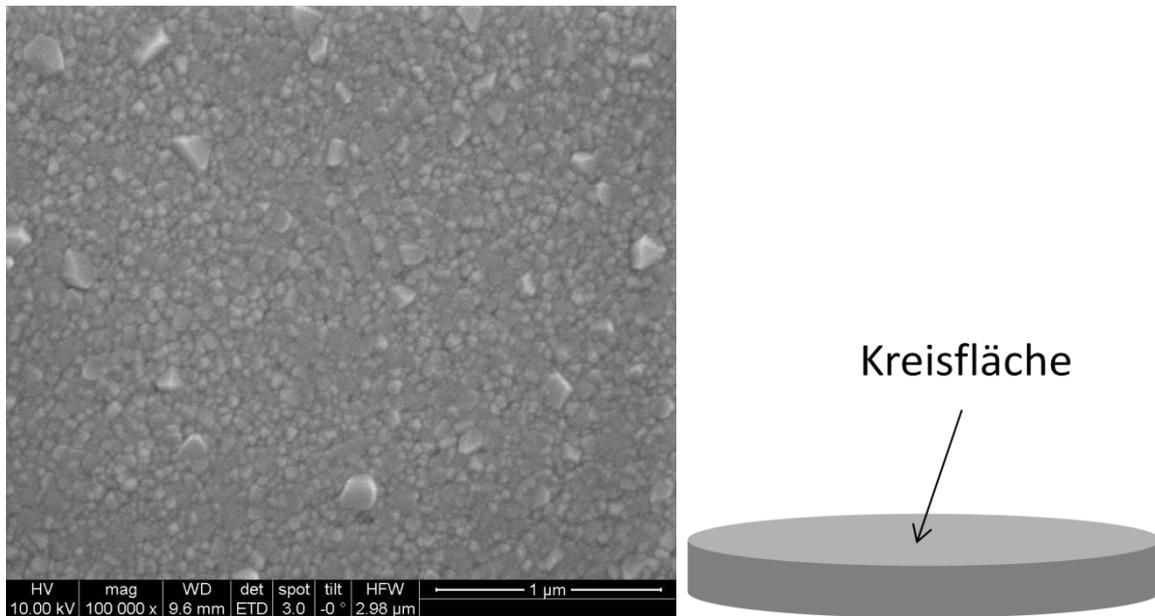


Abbildung 26 10^5 fache Vergrößerung der Oberflächenstruktur der Kreisfläche; LSM $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektrode, chemisch geätzt, nach der Impedanzmessung

Der in Abbildung 26 gezeigte Ausschnitt zeigt die Kreisfläche der Elektrode bei einer Vergrößerung von 10^5 . Es sind deutliche Veränderungen der Kristallitgrößen im Vergleich zu Abbildung 25 zu erkennen, verursacht durch die chemische Ätzung der Mikroelektrode.

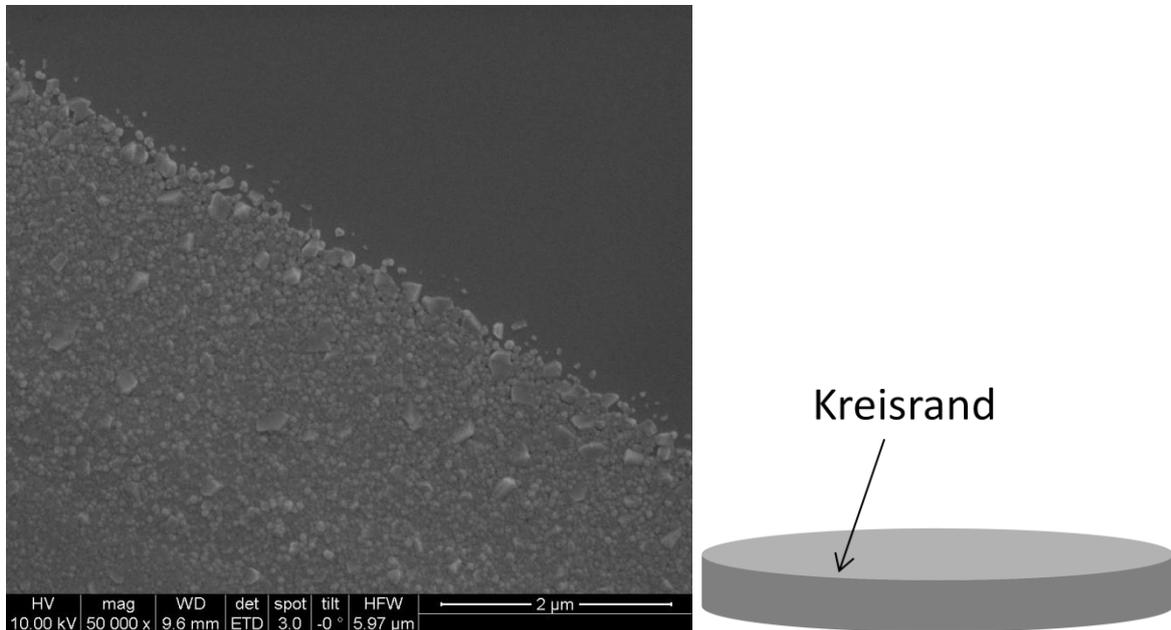


Abbildung 27 10^5 fache Vergrößerung des Elektrodenrands; LSM $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektrode, chemisch geätzt

Abbildung 27 zeigt den Rand der Kreisfläche einer LSM Mikroelektrode, hergestellt durch chemische Ätzung. Es ist keine Formabweichung festzustellen.

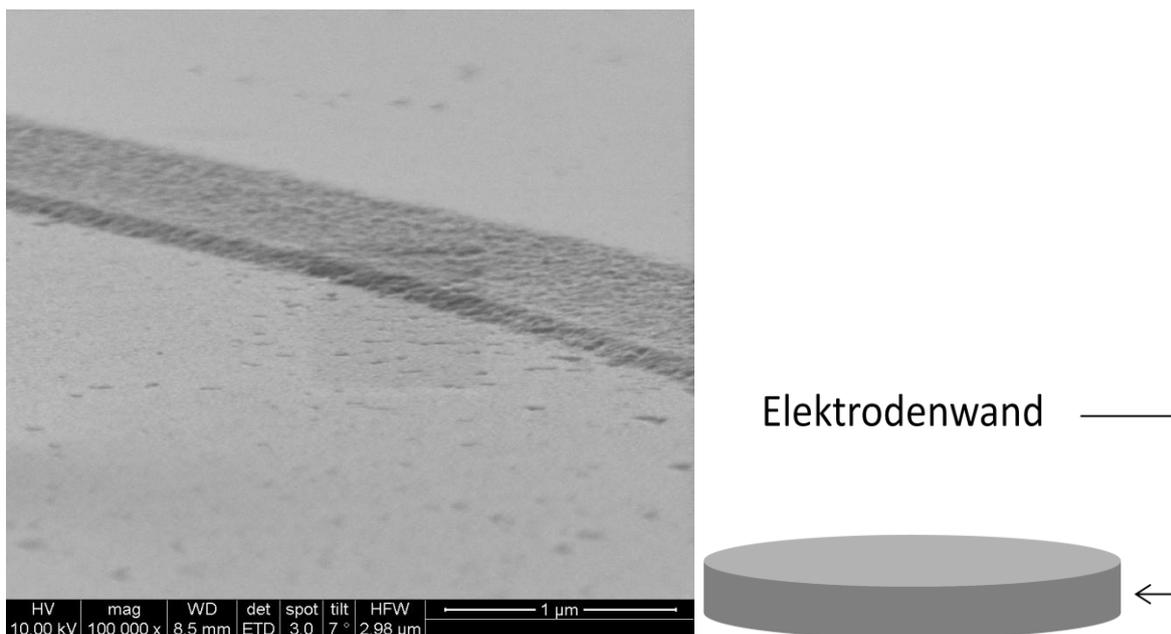


Abbildung 28 Seitliche Elektrodenfläche; LSM $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektrode, chemisch geätzt

Die Elektrodenwand (Abbildung 28) der chemisch geätzten Elektrode zeigt am Rand zur Kreisfläche eine leichte Abschrägung, ansonsten jedoch keinerlei Abweichungen von der perfekten Elektrodengeometrie.

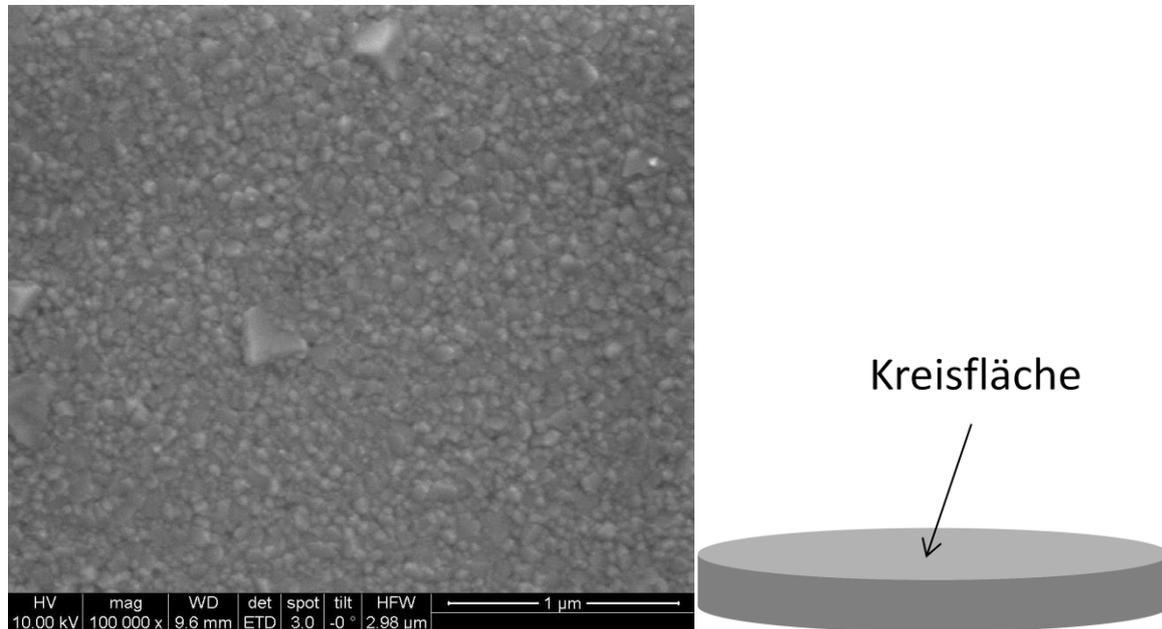


Abbildung 29 Oberflächenstruktur der Kreisfläche; LSM $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektrode, Ionenstrahl geätzt

Die Struktur der Kreisflächenoberfläche einer Ionenstrahl geätzten Elektrode (Abbildung 29) zeigt wie die chemisch geätzte (Abbildung 26) Veränderungen im Vergleich zur Struktur des frisch abgeschiedenen LSM-Dünnsfilms (Abbildung 25) vor der Mikroelektrodenherstellung.

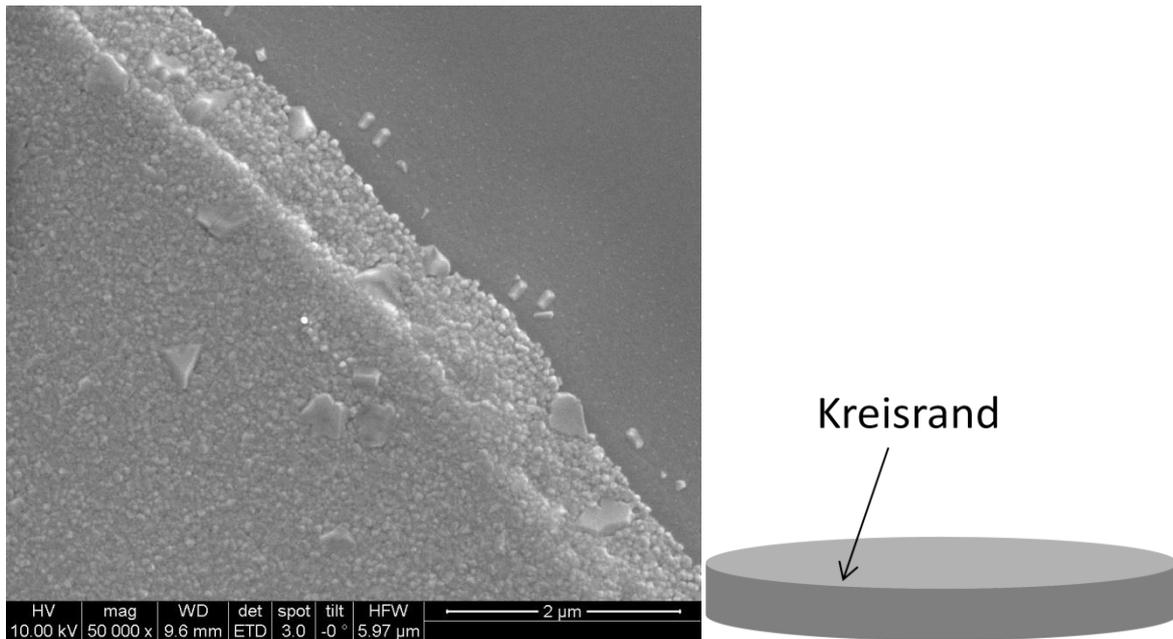


Abbildung 30 Elektrodenrand; LSM $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektrode, Ionenstrahl geätzt

Der Rand der Kreisfläche einer Ionenstrahl geätzten Mikroelektrode zeigt eine vermutliche Abschrägung entlang der Elektrodenwand (Abbildung 30). Dies steht im Widerspruch zu der Annahme eines gleichmäßigen Flächenabtrags der schützenden Photolackschicht auf der Kreisfläche während des Ätzzvorgangs mit einem Ionenstrahl.

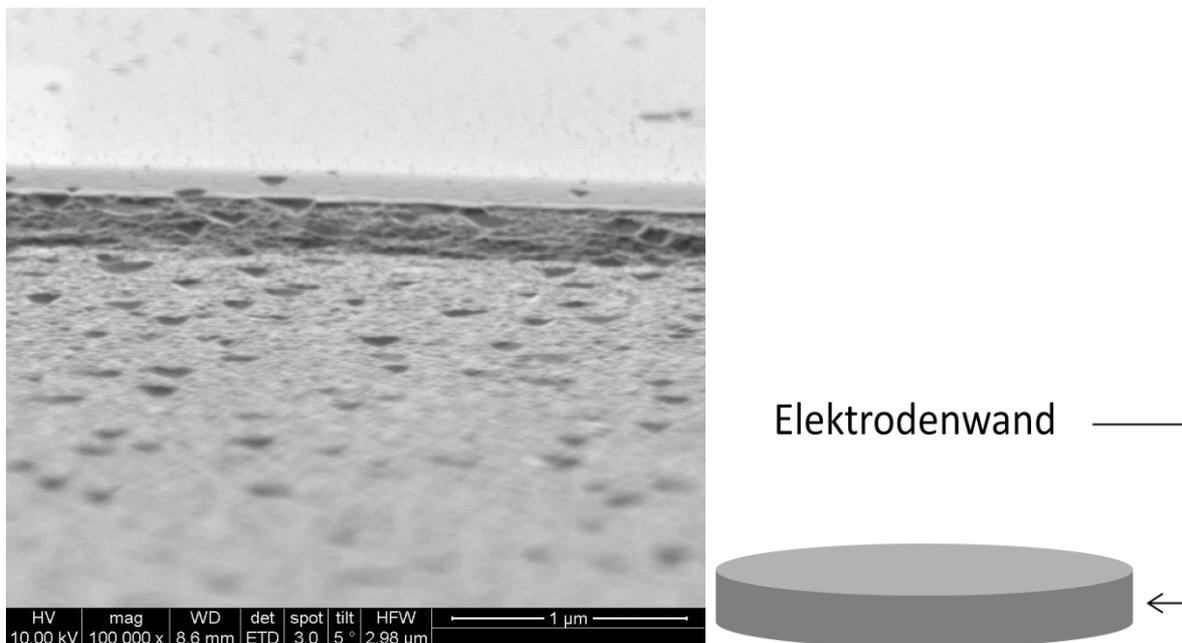


Abbildung 31 Seitliche Elektrodenfläche; LSM $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektrode, Ionenstrahl geätzt

Abbildung 31 zeigt die Elektrodenwand der Ionenstrahl geätzten Elektrode bei einer

Vergrößerung von 10^5 . Man erkennt zahlreiche Unebenheiten sowohl an der Kreisfläche als auch am Elektrodenrand.

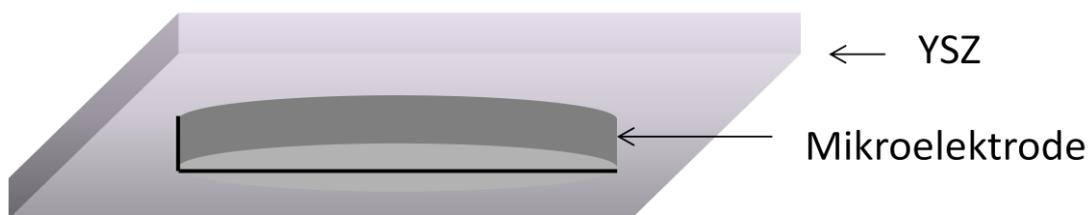
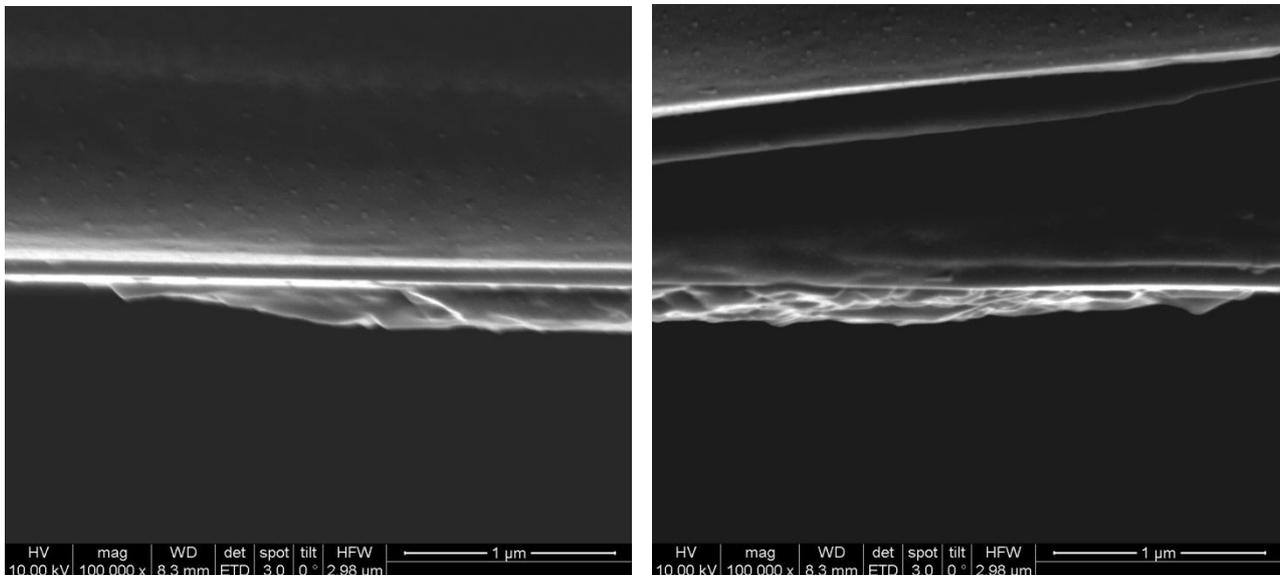


Abbildung 32 Querschnitt einer LSM $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektrode, Ionenstrahl geätzt/Schema der Ansicht

Der Querschnitt einer Ionenstrahl geätzten Mikroelektrode (Abbildung 32) zeigt eine im Bereich von einem Mikrometer an den Enden der Kreisfläche hin zur Elektrodenwand deutlich sichtbare Abschrägung. Diese Aufnahmen bestätigen die Vermutung des veränderten Randbereichs der Kreisfläche der Elektrode (Abbildung 30).

6.1.2 Korunddünnschichten

Die Morphologie der mittels PLD abgeschiedenen Korunddünnschichten ist stark von den Abscheidebedingungen abhängig. Sämtliche Variationen von Sauerstoffpartialdruck und Abstand zwischen dem LSM Target und dem YSZ Substrat zeigt Abbildung 38. Anfängliche Abscheidungen wurden in Anlehnung an [28] unter niedrigen Substrattemperaturen im Bereich von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Abbildung 33 zeigt einen dieser Versuche, welche jedoch auf Grund der sichtbaren großen Anzahl an Schichtfehlern in der Korundschicht nicht weiter verfolgt wurden. Es wird vermutet, dass die zu niedrige Substrattemperatur in einer zu

langsamen Schichtwachstumskinetik des abgeschiedenen Korunds resultiert und somit keine fehlerfreie Schicht entstehen konnte.

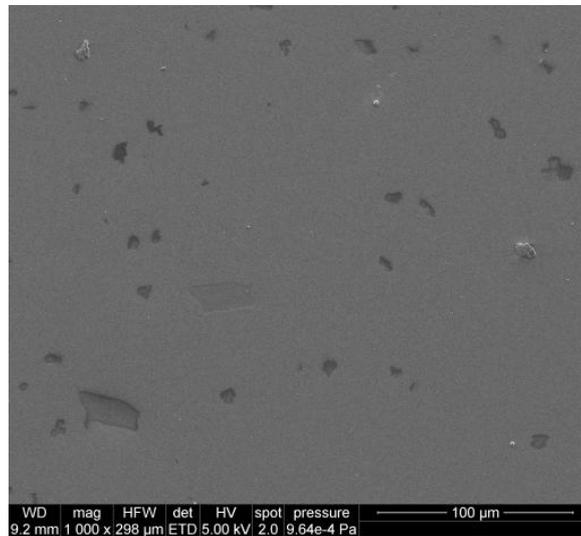


Abbildung 33 10^3 fache Vergrößerung einer Korundsicht auf LSM bei 100 °C und 10^{-5} mbar

Der Übergang zu hohen Substrattemperaturen im Bereich von 700 °C bewirkte sowohl eine starke Dezimierung als auch eine Verkleinerung der vorhandenen Schichtfehler (Abbildung 34).

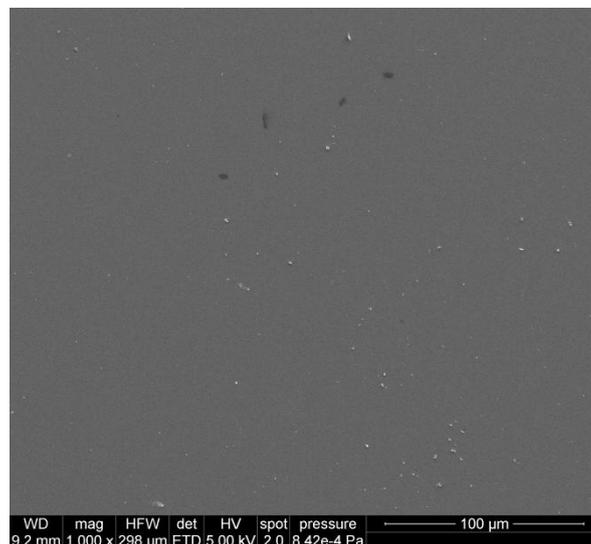


Abbildung 34 10^3 fache Vergrößerung einer Korundsicht auf LSM bei 700 °C und 10^{-5} mbar

In weiterer Folge wurde der Sauerstoffpartialdruck innerhalb von $2 \cdot 10^{-1}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ mbar variiert. Während Drücke im Bereich von 10^{-1} mbar Dünnschichten mit zahlreichen optisch

sichtbaren Schichtfehlern ergaben, zeigten niedrige Partialdrücke im Bereich von 10^{-5} mbar bereits große lochfreie Bereiche (Abbildung 38). Nach zahlreichen Variationen innerhalb des angegebenen Druckbereichs, zeigten die abgeschiedene Korundschichten im Partialdruckbereich von $8-9,5 \cdot 10^{-4}$ mbar optisch die fehlerfreiesten Oberflächen (Abbildung 36, 37). Variationen innerhalb dieses bereits sehr eingeschränkten Partialdruckbereichs, ergaben, nach Überprüfung mit ^{18}O Tracer/TOF-SIMS Experimenten Korunddünnschichten, welche die Sauerstoffdiffusion zur darunterliegenden LSM Schicht sichtbar verlangsamten (Abbildung 43).

Zur Anwendung gelangten Dünnschichten, abgeschieden bei einem Sauerstoffpartialdruck von $8,4 \cdot 10^{-4}$ mbar (Abbildung 35).

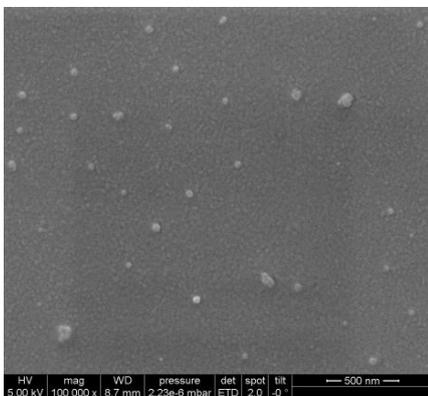


Abbildung 35 Korund auf LSM;
pO₂= $8,4 \cdot 10^{-4}$ mbar, Abstand 7cm

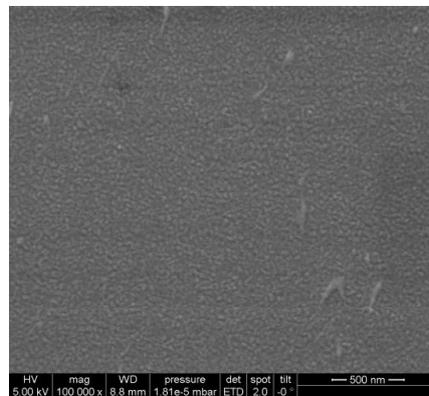


Abbildung 36 Korund auf LSM;
pO₂= $8,4 \cdot 10^{-4}$ mbar, Abstand 6 cm

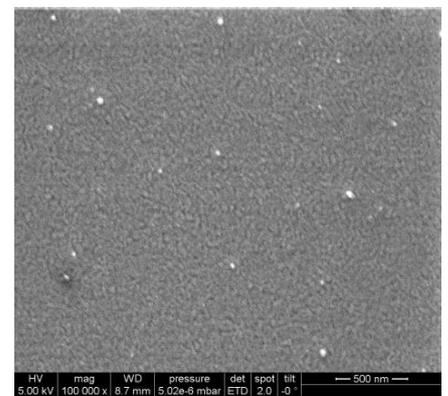


Abbildung 37 Korund auf LSM;
pO₂= $9,7 \cdot 10^{-4}$ mbar, Abstand 7cm

Ebenfalls wurde der Abstand zwischen dem LSM Target und dem YSZ Substrat bei der PLD Abscheidung unterschiedlich eingestellt. Neuankommende Atome aus der Plasmafackel, mit zu hoher Energie, schlagen bei zu kurzem Abstand bereits abgeschiedene Schichtatome wieder aus dem Gitter hinaus. Daraus resultierende Schichtfehler, bis hin zu Löchern wären eine mögliche Folge. Ein Abstand von sieben cm lieferte die besten Resultate.

Als mögliche Ursache der Schichtfehler wurde außerdem ein Beschädigen der Schicht durch zu rasches Abkühlen und damit entstehende Thermospannungen in Betracht gezogen. Um diese Effekte zu vermindern, wurde eine Abkühlrampe von 12-15 °C/min eingestellt.

Abbildung 38 zeigt eine Gesamtübersicht der relevanten hergestellten Schichten, als Gegenüberstellung von Sauerstoffpartialdruck und Abstand bei 700 °C Substrattemperatur.

Man erkennt bei zu geringem/hohem Target/Substrat-Abstand, ebenso wie bei Sauerstoffpartialdrücken von $<10^{-3}$ und $>10^{-4}$ mbar, deutlich zunehmende sowie größere Schichtfehler. Die kugelförmigen, helleren Kristallite sind zum größten Teil Verunreinigungen.

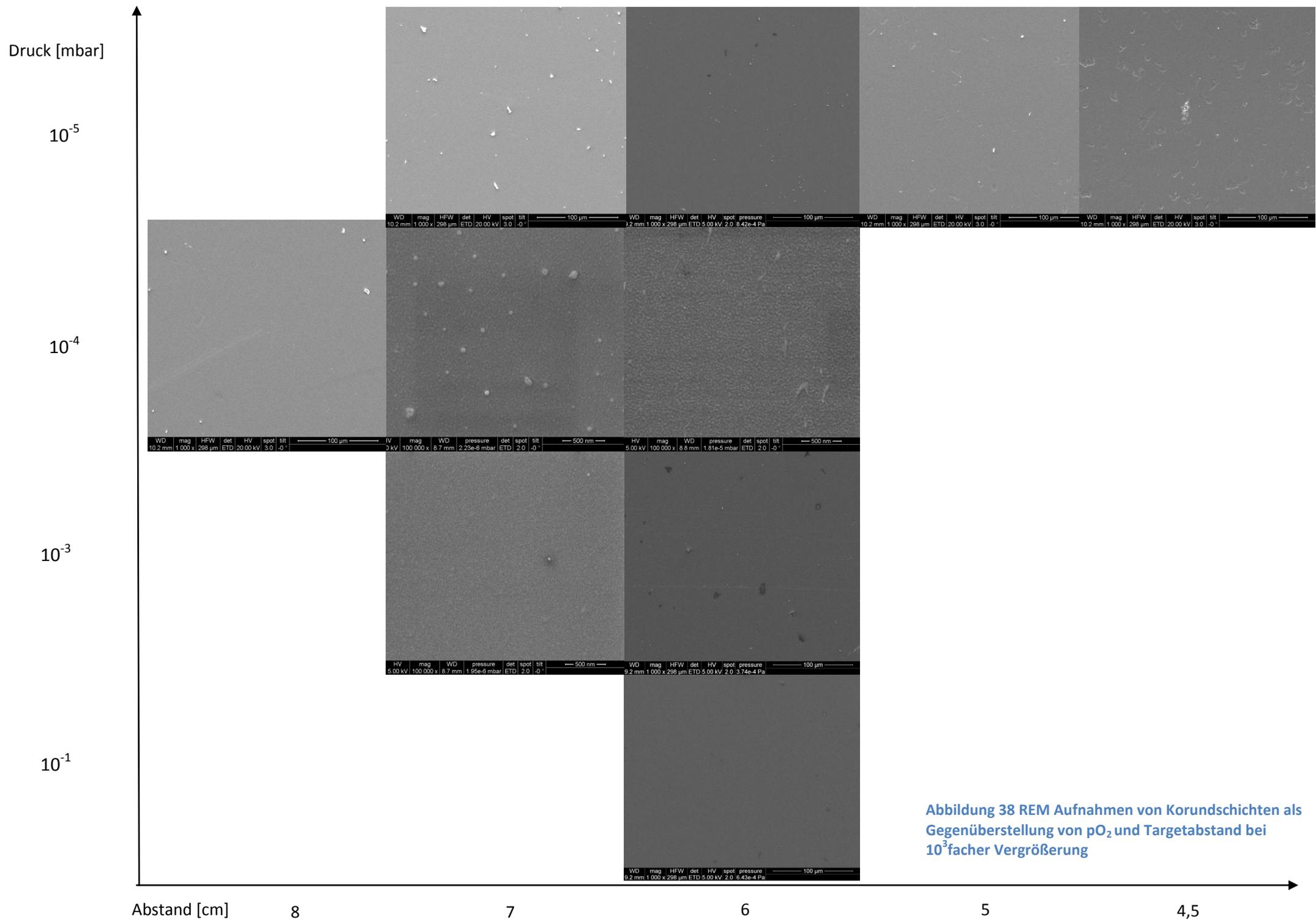


Abbildung 38 REM Aufnahmen von Korundschichten als Gegenüberstellung von pO_2 und Targetabstand bei 10^3 facher Vergrößerung

6.1.2.1 Konfokalmikroskopie

Die in der REM Aufnahme (Abbildung 35) sichtbaren Schichtfehler wurden im Konfokalmikroskop dreidimensional vermessen.

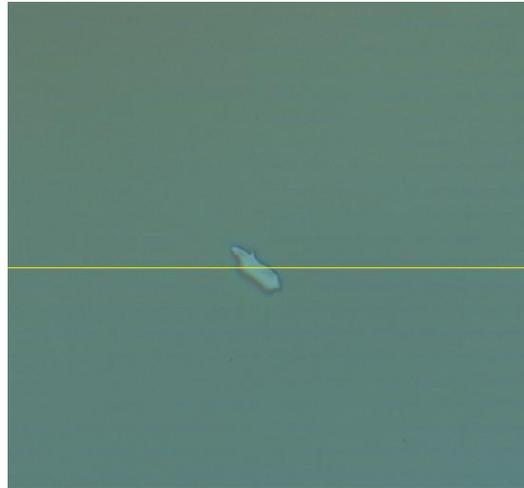


Abbildung 39 Konfokalmikroskopaufnahme einer Korundsicht auf LSM

Abbildung 39 zeigt ein vermutliches Loch in einer Korundsicht. Um die Antworten der an der Schicht, nach vorheriger Mikrostrukturierung, durchgeführten Impedanzmessungen nicht durch undichte Deckschichten und somit freie LSM Oberfläche zu verfälschen, wurde die Tiefe der gezeigten Schichtanomalie untersucht.

Die dreidimensionale Vermessung (Abbildung 39, 40, 41) des Schichtfehlers zeigt, dass es sich um kein durchgängiges Loch handelt. Auf Grund der Tiefe von 168 nm bei einer Gesamtschichtdicke von >200 nm, kann diese Vermutung nicht bestätigt werden und sollte somit keine Verfälschung der Impedanzantwort bewirken.

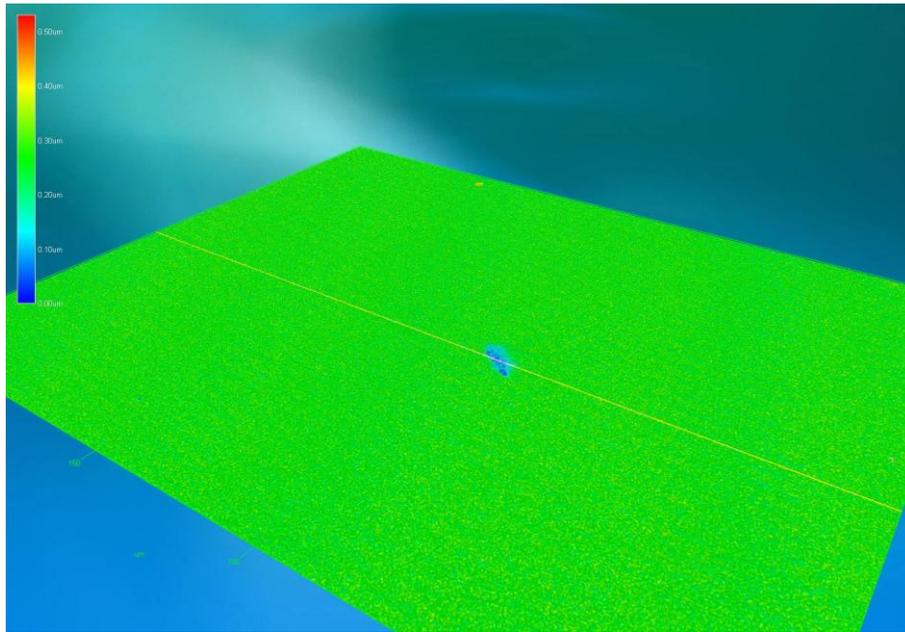


Abbildung 40 3D Konfokalaufnahme des Schichtfehlers in der Korundschicht

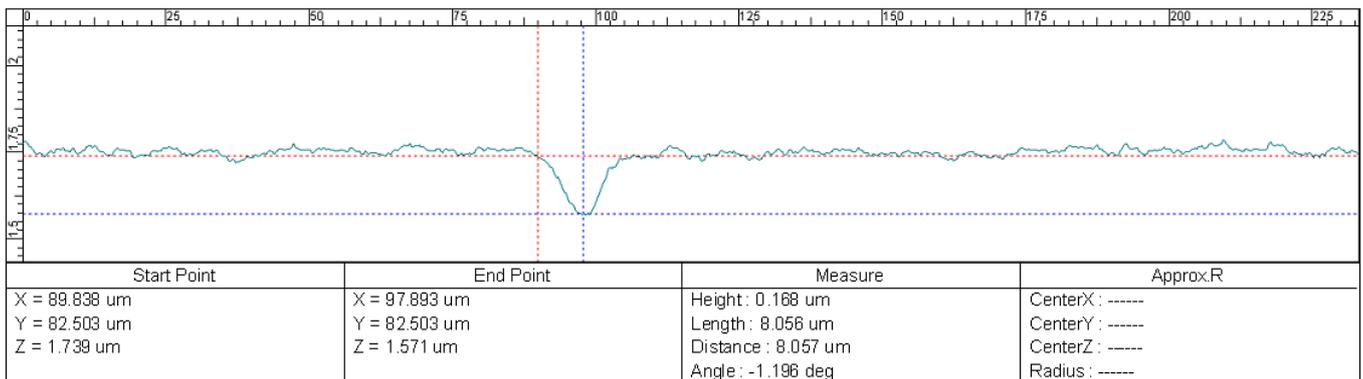


Abbildung 41 Vermessungsdaten des Schichtfehlers

6.1.2.2 ¹⁸O Tracer/TOF-SIMS Experimente

Die optisch zum überwiegenden Teil fehlerfreie Korundschicht (Abbildung 35) wurde mit ¹⁸O Tracer/TOF-SIMS Experimenten auf Gasdichtheit getestet.

Beim Übergang von der LSM Schicht zum YSZ Elektrolyten verlangsamt sich die Diffusion des Sauerstoffisotops rasant durch den an dieser Stelle vorhandenen Übergangswiderstand. Erst wenn dieser überwunden ist, diffundiert das Isotop in und durch den Elektrolyten. Dieser Vorgang wird durch den, in Abbildung 42 gezeigten, fast vertikalen Abfall der prozentuellen ¹⁸O Konzentration gezeigt, der einen großen Übergangswiderstand symbolisiert.

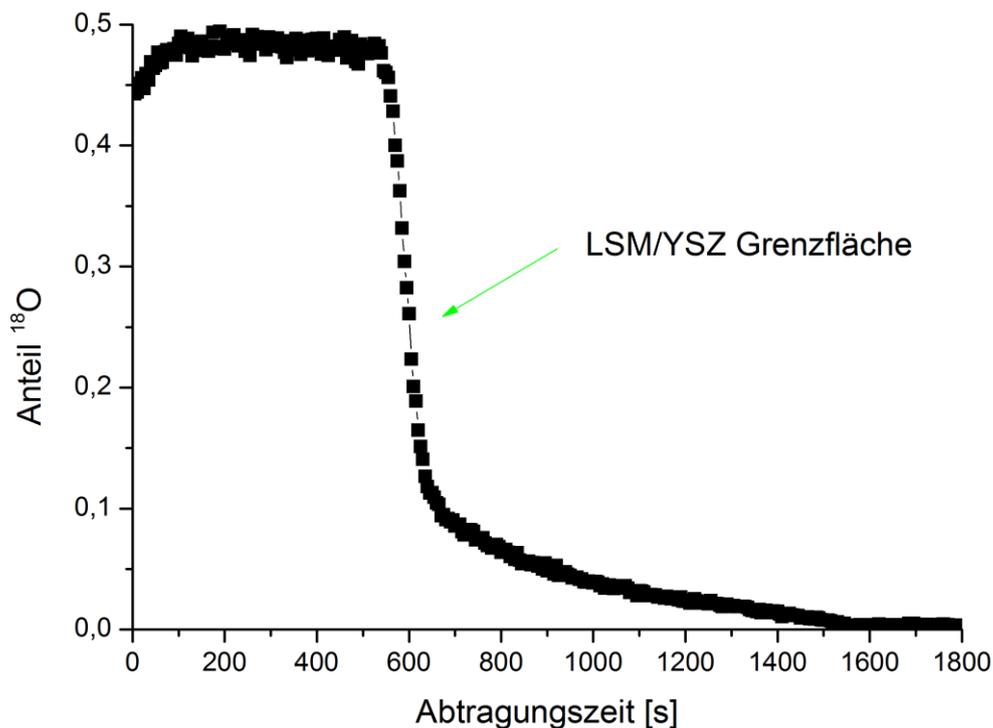


Abbildung 42 ^{18}O Tracer/TOF-SIMS Messung von LSM auf YSZ

Der Anteil von ^{18}O (an gesamt detektieren Sauerstoffisotopen ^{18}O und ^{16}O) wurde nach Formel 11 aus den detektierten Intensitäten I berechnet und auf der y-Achse in Abbildung 42 gegen die Abtragungszeit aufgetragen.

$$\text{Anteil}_{^{18}\text{O}} = \left(\frac{I_{^{18}\text{O}}}{I_{^{18}\text{O}} + I_{^{16}\text{O}}} \right) \quad \text{Formel 11}$$

I Intensität

Die Korundschicht verlangsamt die Sauerstoffisotopendiffusion zum LSM, sichtbar im linken Teil der Graphik. Auf Grund einer nicht kompletten Dichtheit der Schicht zeigt sich jedoch das in Abbildung 43 sichtbare Diffusionsprofil (schwarze Linie), mit einer Diffusion der ^{18}O Isotopen ins LSM/YSZ nach Überwinden der Korundbarriere und der Korund/LSM Grenzfläche. Die Grenzfläche LSM/YSZ ist durch die zu geringe Restkonzentration an ^{18}O nicht erkennbar.

Dem gegenüber steht die LaO^- Intensität (rote Linie) welche mit ihrem starken Anstieg den Übergang von Korund zu LSM anzeigt und so die Grenzfläche der beiden Schichten (vergrößert dargestellt in Abbildung 44) aufzeigt. Der ^{18}O Konzentrationsabfall an der

Grenzfläche von LSM/YSZ ist, bedingt durch die nur noch im Promillebereich vorhandene Konzentration des Isotops, nicht mehr ausreichend erkennbar.

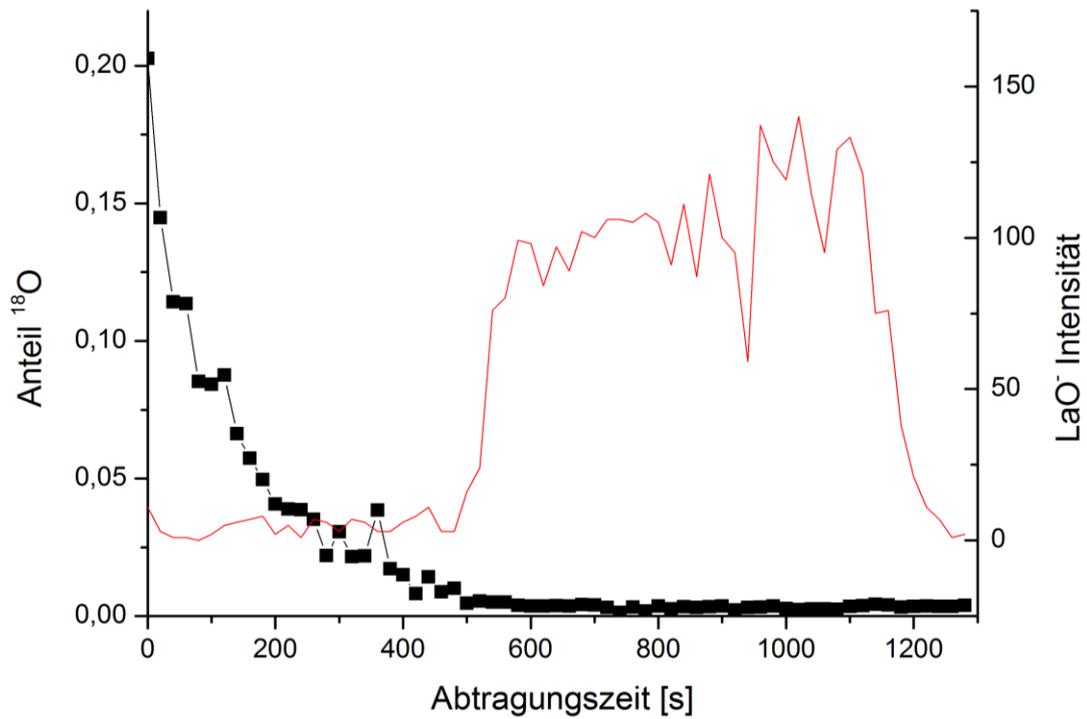


Abbildung 43 ^{18}O Tracer/TOF-SIMS Messung von Korund auf LSM/YSZ

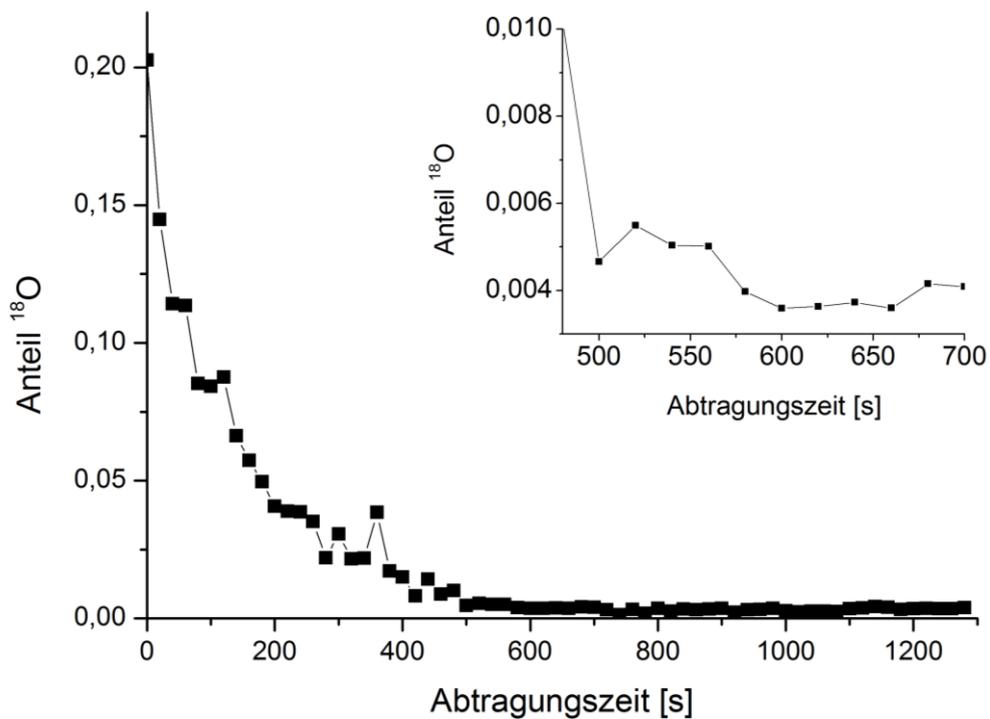


Abbildung 44 Vergrößerung der Korund/LSM Grenzfläche, ^{18}O Tracer/TOF-SIMS Messung von Korund auf LSM/YSZ

Die überprüfte Korundschicht kam, trotz der nicht vollständig gegebenen Gasdichtheit für die selektive Blockade der möglichen Reaktionspfade der SRR, zum Einsatz. Es konnte trotz intensiver Versuche, unter Variation sämtlicher Parameter mittels PLD keine vollkommen dichte Schicht hergestellt werden, jedoch die Zufuhr bedeutend limitiert werden. Dies lässt vermuten, dass die SRR durch die Korundbeschichtung ausreichend beeinflusst wird und somit Aussagen aus den anschließenden Impedanzmessungen, über den ratenbestimmenden Schritt der SRR am System LSM/YSZ ermöglicht werden.

6.2 Impedanzmessungen

Dieses Kapitel zeigt die Interpretationen der erhaltenen Impedanzantworten der vermessenen Dünnschicht-Mikroelektroden.

Für die Untersuchungen des Ätzprozesses wurden je zwei Proben chemisch/Ionenstrahl geätzt, am Mikromesstand gemessen und die aus den Impedanzen ermittelten Widerstände R und Kapazitäten C gemittelt.

Um die statistische Aussagekraft der Daten zu erhöhen, wurden von jeder Probe jeweils zwei Elektrodentriplets ($\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$) gemessen und die Mittelwerte der Daten der jeweiligen Durchmesser für die Berechnungen herangezogen.

Gemessen wurde beginnend beim kleinsten Durchmesser hin zum Größten des einen Triplets, analog wiederholt für das zweite Triplet. Für jeden Settemperaturwert wurden außerdem zwei Messzyklen aufgenommen, um eine mögliche Veränderung der Elektrode zu erfassen.

Es wurden zwei Proben mit Korund beschichtet. Diese wurden sowohl im Mikromesstand, als auch im Mikro-/Makromesstand vermessen. Dazu wurden die Proben mit einem Schneidwerkzeug mit Diamantspitze in mehrere Einheiten unterteilt.

Die Messungen im Mikromesstand erfolgten an zwei Elektrodentriplets ($\varnothing=300, 200, 100 \mu\text{m}$) analog zu denen der Untersuchungen des Ätzprozesses.

Die Messungen im Mikro-/Makromesstand wurden an $\varnothing=300$ und $200 \mu\text{m}$ Elektroden getrennt, während eines programmierten Temperaturprogramms (Tabelle 6) durchgeführt. Die Settemperaturen wurden in $100 \text{ }^\circ\text{C}$ Schritten gemessen. Für jeden Settemperaturwert wurden drei Messzyklen aufgenommen. Die Zyklen zwei und drei des letzten Temperaturzyklus lieferten dieselben Impedanzen.

Ebenfalls im Mikro-/Makromesstand gemessen wurden, $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden zweier unbeschichteter Ionenstrahl geätzter Probenteile, analog zu den Korundbeschichteten.

Tabelle 6 Gesamttemperaturintervall und Temperaturschritte der Einzelzyklen der Mikro-/Makromessungen

	$\varnothing=200 \mu\text{m}$	$\varnothing=200 \mu\text{m}$ Mit Korundbeschichtung	$\varnothing=300 \mu\text{m}$ Mit Korundbeschichtung
Gesamt- temperaturintervall [°C]	600-1000	500-1000	550-1000
Zyklus 1	600-900	500-900	550-900
Zyklus 2	850-650	850-550	850-600
Zyklus 3	700-1000	600-1000	650-1000
Zyklus 4	950-650	950-550	950-550

Für die Auswertung wurden die Mittelwerte der Einzelkomponenten der gemessenen Impedanzen gleicher Elektrodendurchmesser herangezogen.

Die aus der Beschreibung der Impedanzen mit dem verwendeten Schaltbild (Abbildung 5) erhaltenen Einzelwiderstände wurden dem YSZ Widerstand (R_1) sowie der kleinere der beiden RC Glieder R_2 zugeordnet.

6.2.1 Messungen am Mikromesstand „I-Pot“

Der in den Impedanzspektren auftretende Hochfrequenzabschnitt ist, wie in Kapitel 4.1 bereits besprochen, unter anderem auf den temperaturabhängigen Transport der O^{2-} Ionen durch den Elektrolyt zurückzuführen. Daher ist es möglich, die realen an der Elektrode vorherrschenden Temperaturen aus den gemessenen YSZ Widerständen und der bekannten Ionenleitfähigkeit des YSZ [31] als Funktion der Temperatur zu berechnen. Die Differenzen zwischen der Settemperatur des Mikroofens und der Mikroelektrode resultieren aus der Temperaturübertragung vom Mikroofen auf die Probe, sowie aus den Mikronadeln, welche lokal Wärme abführen und so als Hitzesenke fungieren.

6.2.1.1 Einflüsse auf die Messung

6.2.1.1.1 Temperatureinflüsse

Der für die Messungen angewendete Temperaturbereich wurde in Anlehnung an die bei kommerziellen SOFCs verwendeten Temperaturen gewählt [1].

Der Startwert des Temperaturintervalls wurde nach ersten Vorversuchen auf 700 °C Settemperatur angehoben, da in dem Frequenzbereich von 10^6 - 10^3 Hz sonst keine vollständigen Impedanzantworten gemessen werden konnten (Abbildung 45). Ein Messen zu tieferen Frequenzen hin ist aus zeitlichen Gründen nicht sinnvoll.

Die Impedanzmessung erfolgte startend bei 700 °C Settemperatur in 100 °C Schritten bis hin zu 1000 °C sowie danach bei absteigender Settemperatur in 50 °C Schritten bis 750 °C. Ein Equilibrium der Elektroden zu erreichen war bei den vermessenen Mikroelektroden nur teilweise, auf Grund einer vermutlich einsetzenden Degradation bereits bei 750 °C des zweiten Temperaturzyklus (Abbildung 46), möglich. Die Impedanzspektren weiterer Messungen, nach erneutem Aufheizen auf 1000 °C, zeigten bereits starke Veränderungen (Abbildung 46/46), Impedanzantworten des dritten Zyklus).

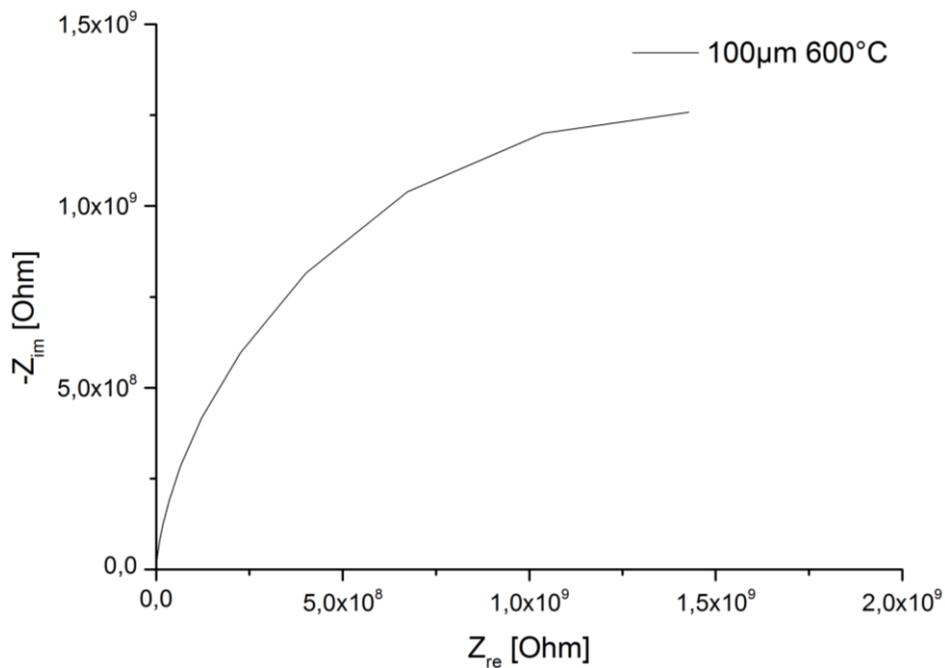


Abbildung 45 Unvollständige Impedanzantwort einer LSM $\varnothing=100 \mu\text{m}$ Elektrode bei 600 °C Settemperatur

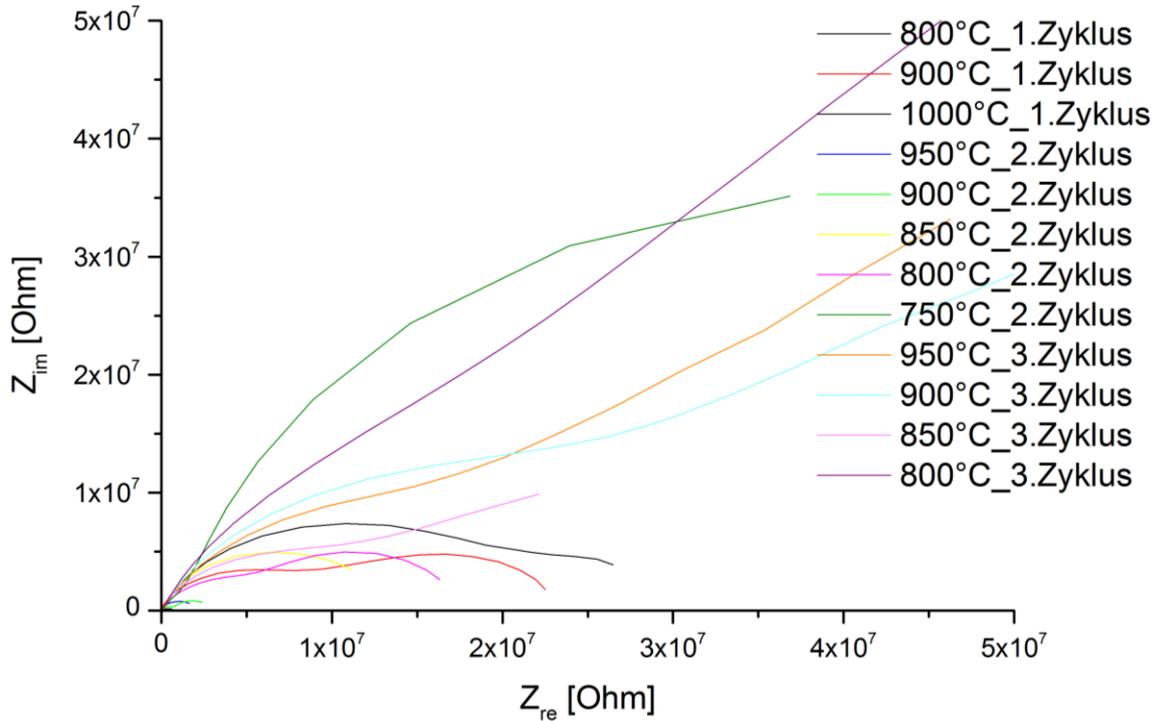


Abbildung 46 Degradation einer LSM $\varnothing=100 \mu\text{m}$ Elektrode im Verlauf mehrerer Messzyklen

Abbildung 46 zeigt die Entwicklung der Impedanzantworten einer LSM $\varnothing=100 \mu\text{m}$ Elektrode vom ersten zum dritten Messzyklus. Man erkennt ein immer deutlicheres Abweichen von der idealen Halbkreisform.

6.2.1.1.2 Einflüsse elektrischer Interferenzen

Der Mikroofen und elektrische Felder in der Nähe der Messapparatur beeinflussen die bei den hochsensiblen Impedanzmessungen gemessenen Ströme (Abbildung 47). Diese konnten durch das in 5.6.1 erwähnte Schirmplättchen erfolgreich minimiert/eliminiert und in weiterer Folge rauschfreie Spektren erhalten werden.

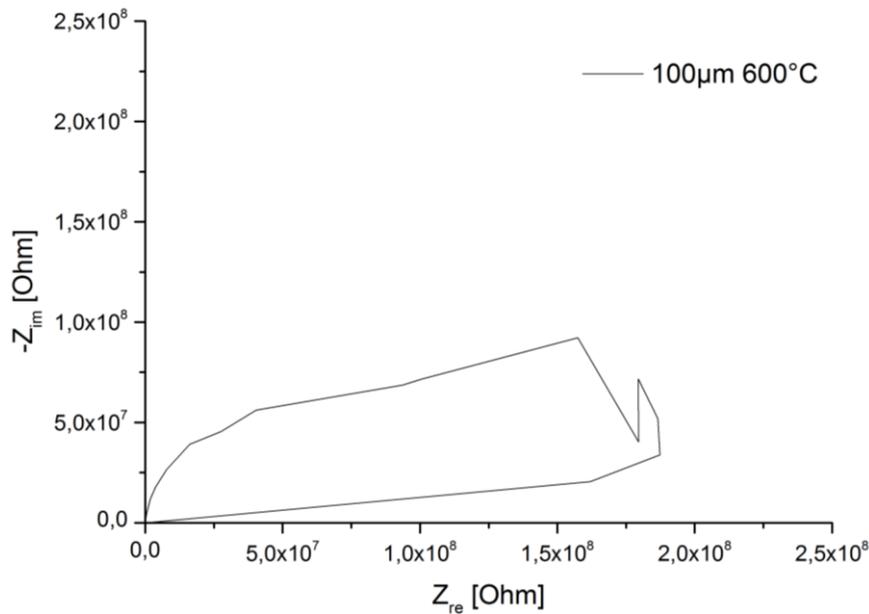


Abbildung 47 Durch Störungen verraushtes Spektrum einer LSM $\varnothing=100\ \mu\text{m}$ Elektrode bei 600 °C Settemperatur,

6.2.1.2 Unterschiede zwischen chemisch und Ionenstrahl geätzten Mikroelektroden

Sämtliche Messungen zur Untersuchung des Einflusses der Ätzverfahren bei der Mikrostrukturierung der Mikroelektroden auf die Impedanz wurden im Messtand „I-Pot“ durchgeführt.

Die durch Ionenstrahl geätzten Mikroelektroden zeigten größere Polarisationswiderstände gegenüber den chemisch geätzten, bei sämtlichen vermessenen Elektrodengrößen (200, 100, 50 μm) (Abbildung 48, 49, 50). Dieser Unterschied nimmt zu größer werdenden Durchmessern hin ab. Eine mögliche Erklärung ist die Abweichung von der idealen Geometrie der Ionenstrahl geätzten Proben (Abbildung 30). Die Abschrägung der Elektrodenränder verliert, in Bezug auf die Gesamtelektrodengröße, hin zu größeren Elektrodendurchmessern prozentuell an Gewichtung.

Die Bodeplots (Frequenz gegen Phasenwinkel/Betrag des Gesamtwidestands) zeigen die gute Übereinstimmung der beiden Ätzverfahren in Bezug auf die erhaltenen Impedanzantworten bei 900 °C. Die Settemperatur von 900 °C wurde exemplarisch gewählt und ist eine repräsentative Darstellung für den gesamten gemessenen Temperaturbereich.

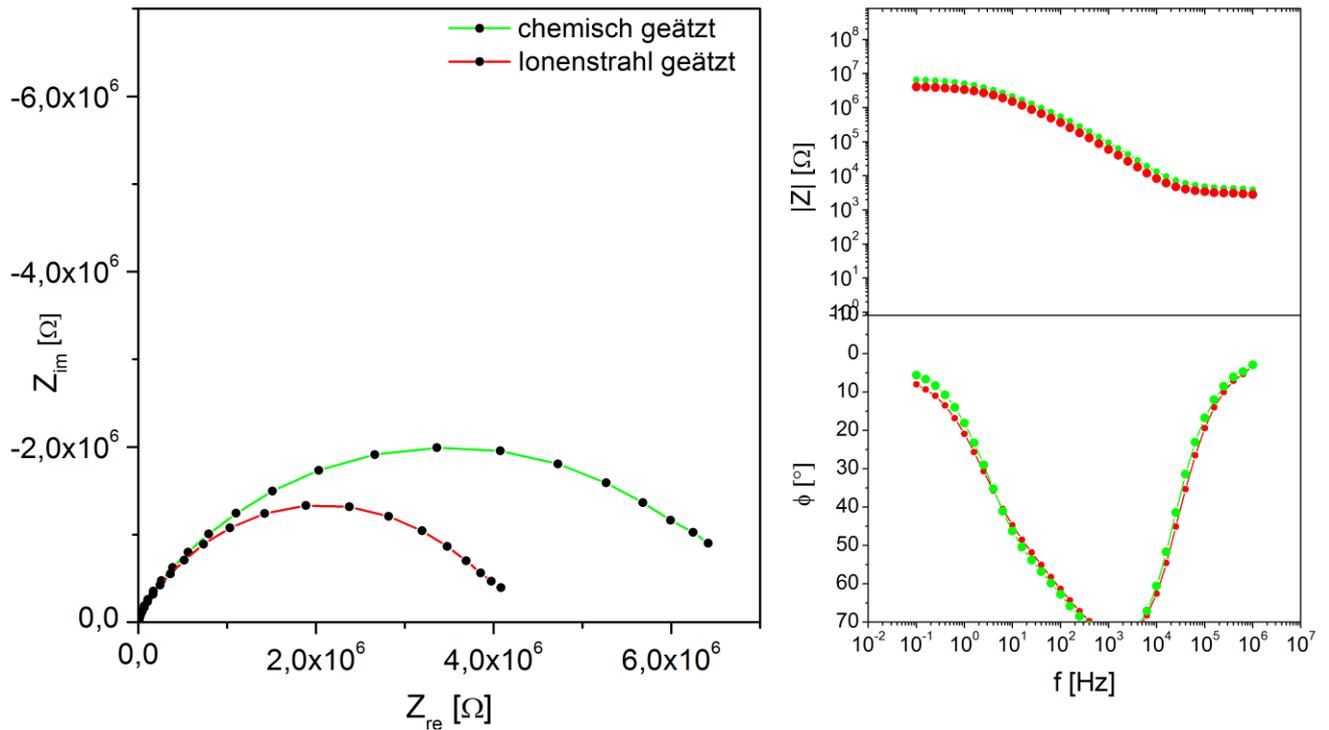


Abbildung 48 Linke Graphik: Nyquistplot zweier 50 μm Elektroden, chemisch/Ionenstrahl geätzt, zweiter Messzyklus, bei 900 °C Settemperatur, rechte Graphik: zugehöriger Bodeplot

Es ist eine deutliche Abweichung vom perfekten Halbkreis bei den 50 μm Elektroden (Abbildung 48) zu sehen. Die sich bei hohen Frequenzen am deutlichsten zeigende Deformation des Halbkreises verstärkt den Unterschied der beiden gezeigten Impedanzen zusätzlich. Dadurch bedingt zeigten die Beschreibungen mit dem Ersatzschaltbild vor allem bei den Kapazitäten des zweiten RC Gliedes C_3 stark fehlerbehaftete Werte, was eine Interpretation weiter erschwerte (Abbildung 58, 59).

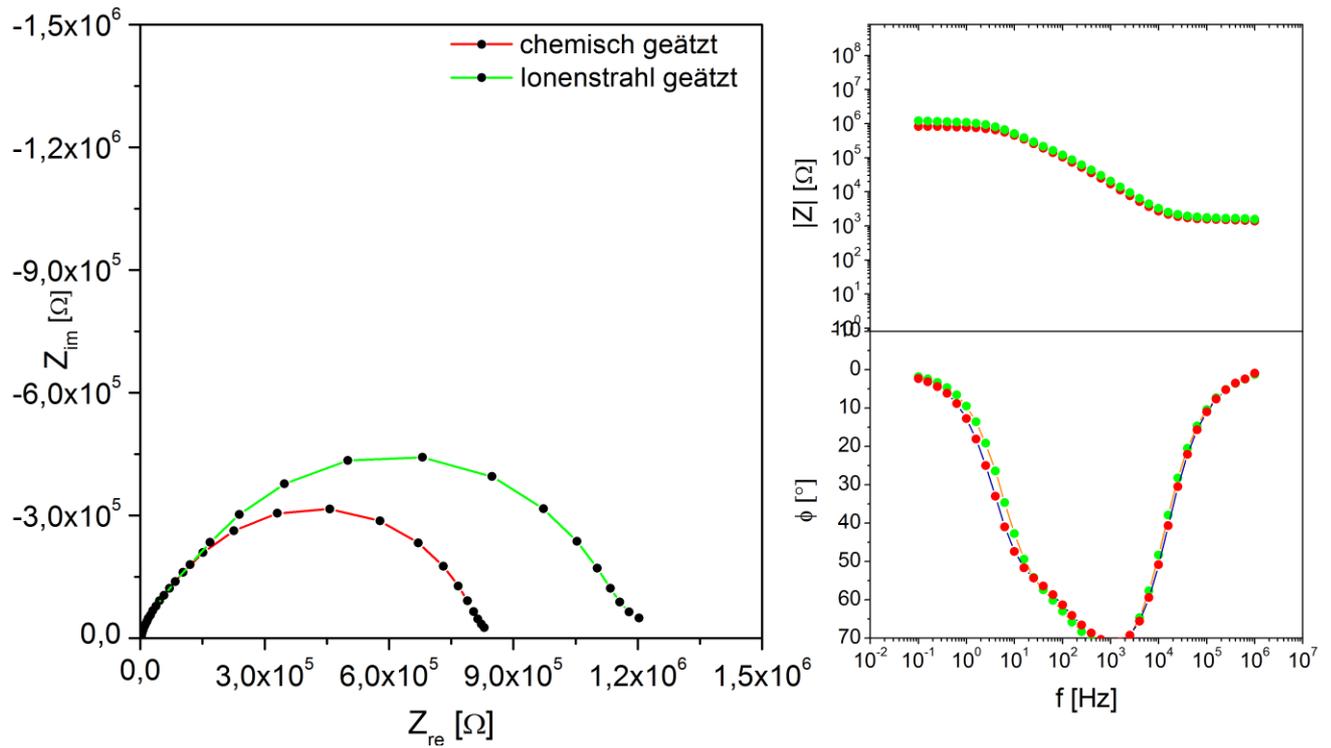


Abbildung 49 Linke Graphik: Nyquistplot zweier 100 μm Elektroden, chemisch/Ionenstrahl geätzt, zweiter Messzyklus, bei 900 $^\circ\text{C}$ Settemperatur, rechte Graphik: zugehöriger Bodeplot

Der Unterschied der Impedanzen verkleinert sich deutlich bei 100 μm Elektrodendurchmesser (Abbildung 49). Es ist außerdem eine deutlich ausgeprägtere Halbkreisform der Impedanzantworten im Vergleich zu den 50 μm Elektroden (Abbildung 48) zu erkennen.

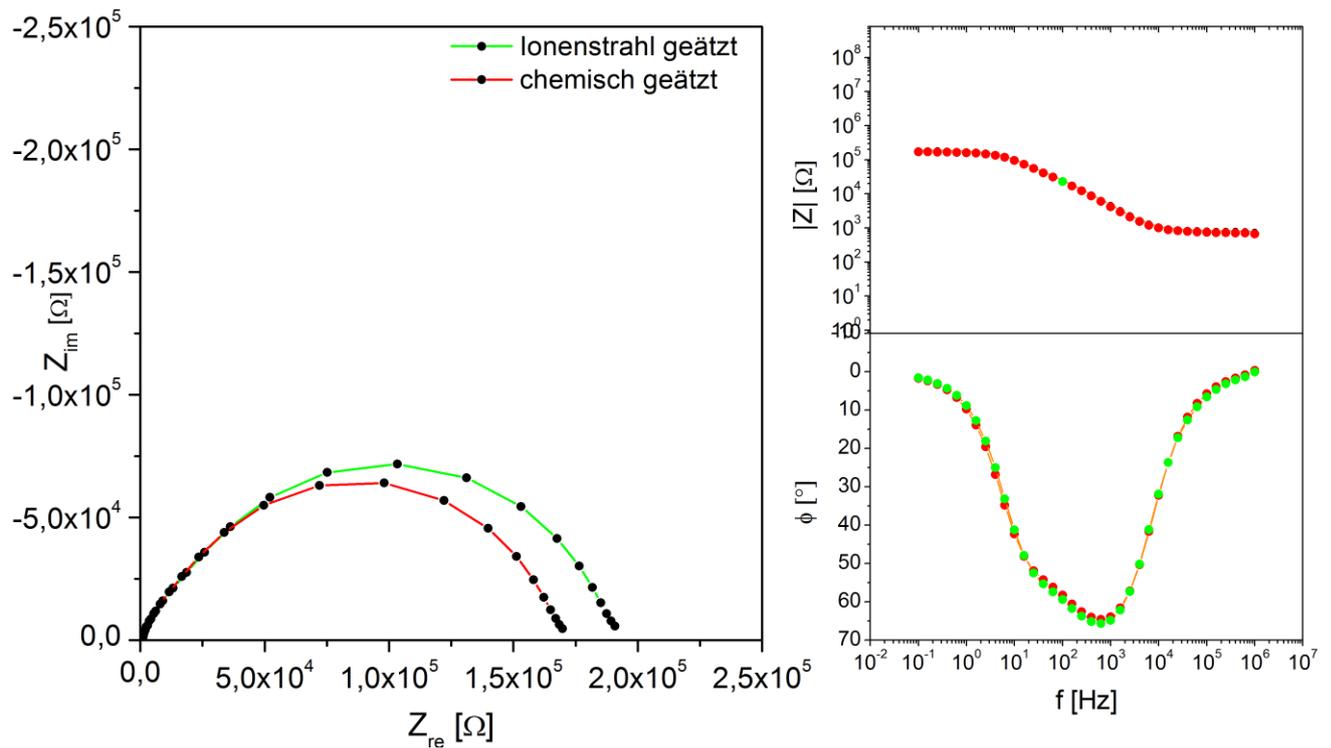


Abbildung 50 Linke Graphik: Nyquistplot zweier $\varnothing=200\ \mu\text{m}$ Elektroden, chemisch/Ionenstrahl geätzt, zweiter Messzyklus, bei $900\ \text{°C}$ Settemperatur, rechte Graphik: zugehöriger Bodeplot

Bei $200\ \mu\text{m}$ Elektrodendurchmesser sind die Gesamtwidestände auf der Realachse nahezu ident und zeigen eine annähernd perfekte Halbkreisform, welche mit dem verwendeten Schaltbild sehr gut beschrieben werden konnte (Abbildung 50).

6.2.1.3 Aktivierungsenergien

Die Aktivierungsenergien wurden aus den Steigungen, der in Arrheniusplots aufgetragenen Einzelwidestände der gemessenen Impedanzen, ermittelt. Wie in 3.2.4 beschrieben, gilt die Annahme eines linearen Zusammenhangs der Messpunkte nur für den Fall eines bestimmenden Prozesses. Bei Auftragung im Arrheniusplot zeigten die aus den Impedanzen erhaltenen Widerstände im gemessenen Temperaturbereich eine nicht lineare Steigung (Abbildung 51). Die Vermutung hinter den zwei unterschiedlichen Steigungen sind zwei parallel stattfindende Prozesse, welche auch unterschiedliche Aktivierungsenergien E_a besitzen.

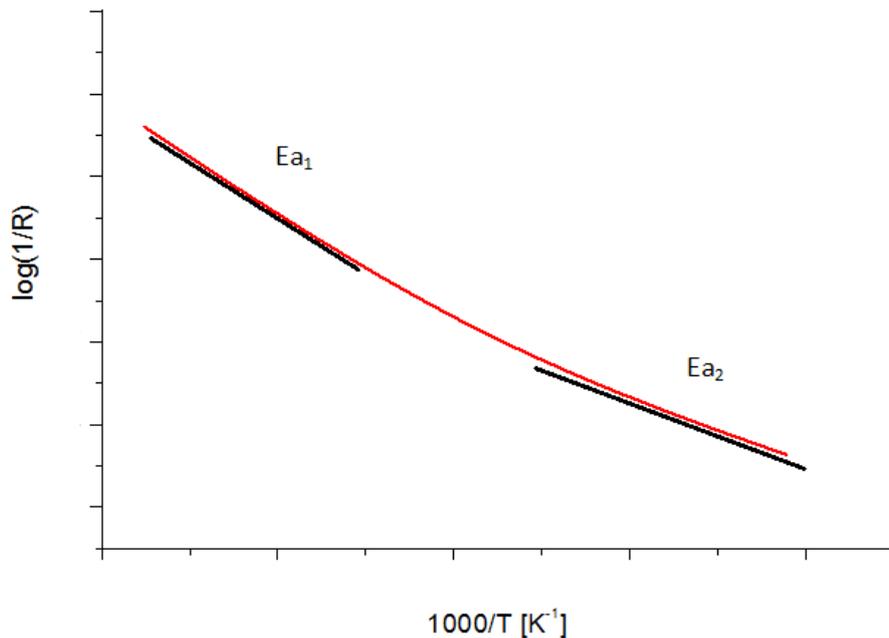


Abbildung 51 Arrheniusplot einer Funktion mit zwei unterschiedlichen Steigungen und daraus abgelesenen Aktivierungsenergien Ea_1 und Ea_2 , R in Ohm [Ω]

Die zwei unterschiedlichen Steigungen wurden mit Formel 12, welche doppelte exponentielle Trendlinien ergibt, beschrieben.

$$y = \log \left(\left(y_{0,1} \times e^{\left(\frac{-Ea_1 \cdot x}{R} \right)} \right) + \left(y_{0,2} \times e^{\left(\frac{-Ea_2 \cdot x}{R} \right)} \right) \right) \quad \text{Formel 12}$$

x $1/T$ [K]

Es wurden die Aktivierungsenergien sämtlicher gemessener Elektrodendurchmesser nach Formel 12 berechnet und verglichen.

Die aus den Steigungen resultierenden Aktivierungsenergien Ea_1 von über 4 eV liegen deutlich über den bereits veröffentlichten Ergebnissen [10]. Dies deutet auf einen anderen ratenbestimmenden Schritt bei hohen Temperaturen hin. Auf Grund der bereits beim zweiten Messzyklus einsetzenden vermutlichen Degradation war es jedoch nicht möglich, weitere aussagekräftige Messzyklen durchzuführen.

Die statistische Aussagekraft bei einer Anzahl von sechs Messpunkten ist sehr anfällig auf statistische Ungenauigkeiten, weshalb die zwei vermuteten Steigungen/Prozesse starken Schwankungen unterworfen sind.

Tabelle 7 Mittlere Aktivierungsenergien E_{a1}/E_{a2} [eV] der ersten beiden Messzyklen von $\phi=200/100/50 \mu\text{m}$ Durchmesser LSM Mikroelektroden, chemisch und Ionenstrahl geätzt

Widerstand	200 μm				100 μm				50 μm			
	Chemisch		Ionenstrahl		Chemisch		Ionenstrahl		Chemisch		Ionenstrahl	
	E_{a1}	E_{a2}	E_{a1}	E_{a2}	E_{a1}	E_{a2}	E_{a1}	E_{a2}	E_{a1}	E_{a2}	E_{a1}	E_{a2}
R_{ges}	4,75	2,15	4,65	2,21	4,69	1,98	4,59	1,78	4,67	1,72	4,57	1,61
R_2	4,47	2,16	4,45	2,26	4,56	2,29	4,25	2,05	4,31	1,65	4,3	1,58
R_3	4,38	2,23	4,34	2,2	4,51	1,96	4,35	1,98	4,34	1,69	4,21	1,57

Der Vergleich der Aktivierungsenergien der beiden Ätzverfahren zeigte eine hohe Übereinstimmung. Lediglich die 50 μm Elektroden zeigten, bedingt durch die bei niedrigen Messtemperaturen des zweiten Messzyklus bereits einsetzende Degradation, Abweichungen von E_{a2} zu Energien im Bereich von 1 eV.

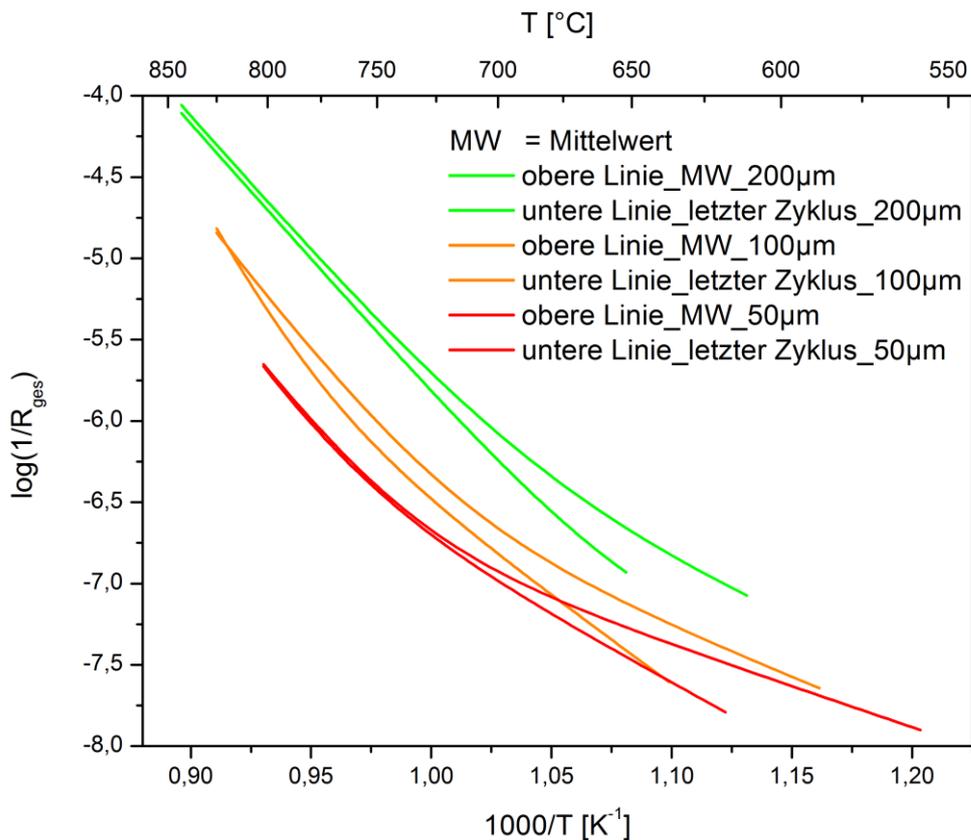


Abbildung 52 Arrheniusplot der Gesamtwiderstände von $\phi=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, Ionenstrahl geätzt; Mittelwertfit der ersten beiden Messzyklen und Fit des letzten Zyklus, R in Ohm [Ω]

Die in Abbildung 52 mit MW gekennzeichneten Linien stellen eine gemittelte Trendlinie aus den Messwerten des ersten und des letzten Messzyklus dar.

Abbildung 52 zeigt die Veränderung der Gesamtwiderstände ($R_{ges}=R_1+R_2+R_3$) im Verlauf des Temperaturprogramms. Auf Grund der Größenordnung der R_1 Widerstände (einige hundert bis tausend Ohm) ist ihr Beitrag zum Gesamtwiderstand vernachlässigbar gering und wurde daher in R_{ges} miteinbezogen. Die Widerstände steigen im Verlauf der Messungen kontinuierlich an.

Der Vergleich der mittleren Aktivierungsenergien der ersten beiden Zyklen mit den Aktivierungsenergien des zweiten zeigt einen deutlichen Trend zu erniedrigten Aktivierungsenergien (Tabelle 8).

Tabelle 8 Vergleich der mittleren Aktivierungsenergien mit denen des zweiten Messzyklus, $\varnothing=200, 100, 50$ μm Elektroden, Ionenstrahl geätzt

	200 μm		100 μm		50 μm	
	MW (1+2) Zyklus	2.Zyklus	MW (1+2) Zyklus	2.Zyklus	MW (1+2) Zyklus	2.Zyklus
E_{a1} [eV]	4,65	3,77	4,59	3,38	4,57	3,92
E_{a2} [eV]	2,21	1,83	1,78	1,2	1,61	1

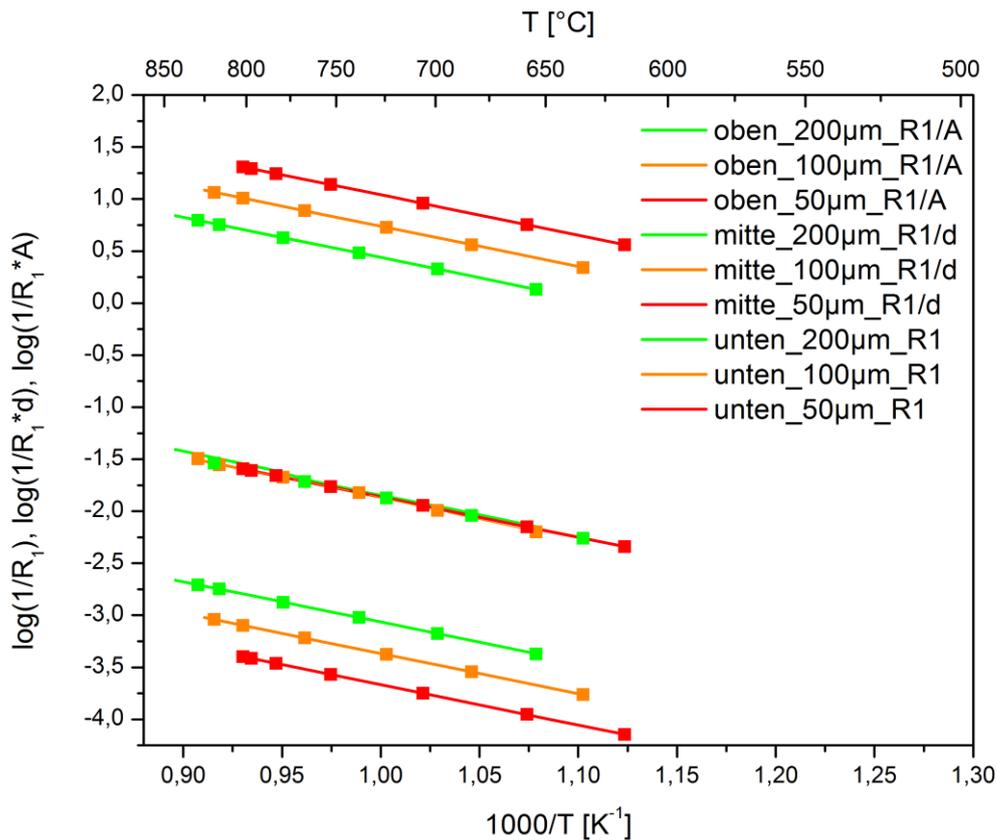


Abbildung 53 R_1 (R_{YSZ}) Widerstände von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, chemisch (Punkte) und Ionenstrahl (Linien) geätzt, R in Ohm $[\Omega]$, d in cm, A in cm^2

Die Auftragung der R_1 (R_{YSZ}) Widerstände zeigt eine perfekte Übereinstimmung von chemisch und Ionenstrahl geätzten Proben. Beim Bezug der Widerstände auf den Durchmesser zeigte sich ein linearer Zusammenhang (Abbildung 53). Das entspricht der Theorie des Engwiderstands [32] mit der Beziehung $R_1 = \frac{1}{2\sigma \cdot a}$.

a Durchmesser [cm]

Bei gleichen Settemperaturen des Ofenreglers weisen steigende Elektrodendurchmesser auch ansteigende mittlere Elektrodentemperaturen auf. Vermutlich kühlen die verwendeten Platin/Iridium Messnadeln auf Grund ihrer Wärmeleitfähigkeit die Elektrodentemperatur lokal ab. Der Einfluss auf die Messung vergrößert sich mit sinkenden Elektrodendurchmessern, da diese kühleren Bereiche anteilhaft zum Gesamtvolumen an Gewichtung gewinnen.

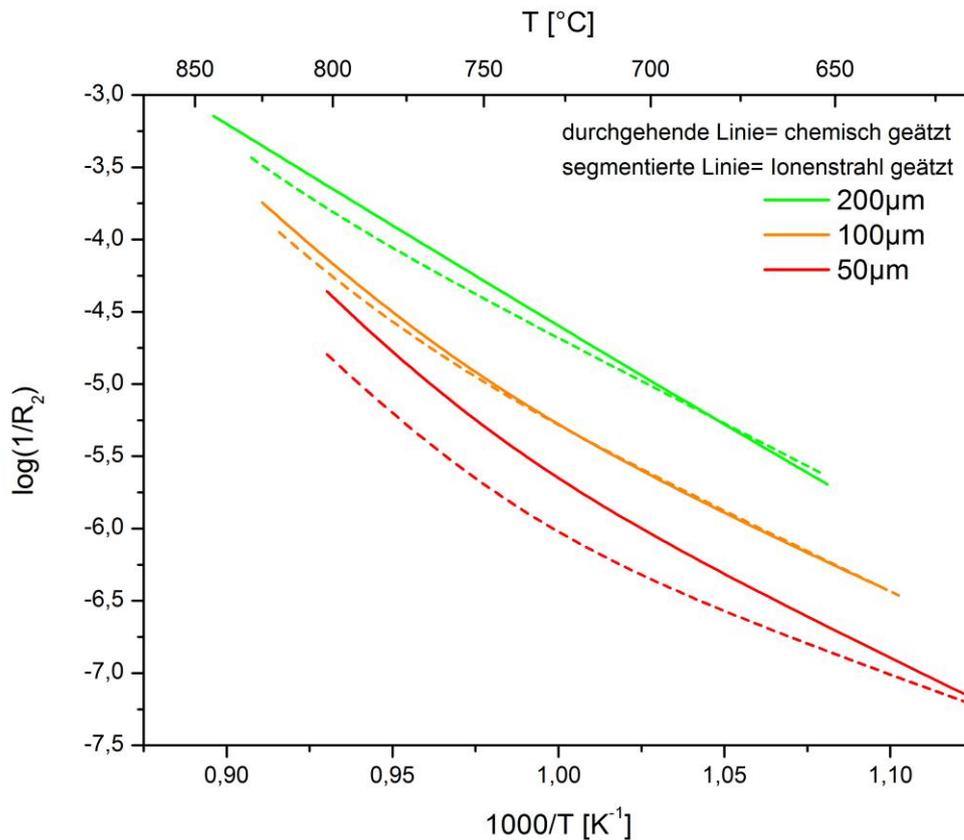


Abbildung 54 R₂ Widerstände von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, chemisch (Linie) und Ionenstrahl (segmentiert) geätzt, R in Ohm [Ω]

Der Vergleich der beiden unterschiedlichen Ätzverfahren im Arrheniusplot zeigt die gute Übereinstimmung entlang des gesamten gemessenen Temperaturverlaufs (Abbildung 54). Die Trendlinien nähern sich bei niedrigen Temperaturen immer stärker an.

Eine mögliche Ursache für die Abweichungen der Widerstände bei hohen Temperaturen ist ein an der 3PG ablaufender Prozess. Die durch den Ätzvorgang veränderte Geometrie/3PG der Ionenstrahl geätzten Elektroden führt dabei zu höheren Widerständen.

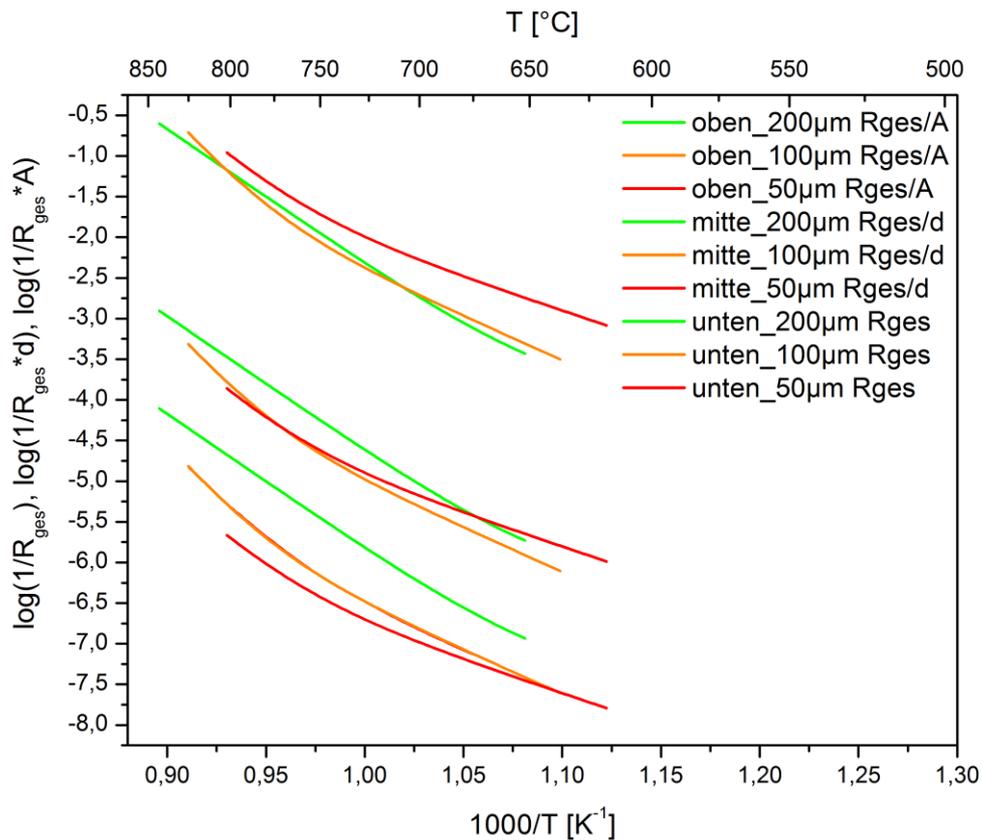


Abbildung 55 Arrheniusplot der Gesamtwiderstände von $\varnothing=200, 100, 50 \mu m$ Elektroden, Ionenstrahl geätzt, R in Ohm $[\Omega]$, d in cm, A in cm^2

Die Gesamtwiderstände der Ionenstrahl geätzten Elektroden ($\varnothing=200$ und $100 \mu m$) zeigen eine Skalierung mit der Elektrodenfläche. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Brichzin et al. [20]. Bedingt durch die starke Krümmung der Trendlinie der $50 \mu m$ Elektroden bei niedrigeren Temperaturen, ist keine eindeutige Skalierung mit der Elektrodenfläche erkennbar (Abbildung 55).

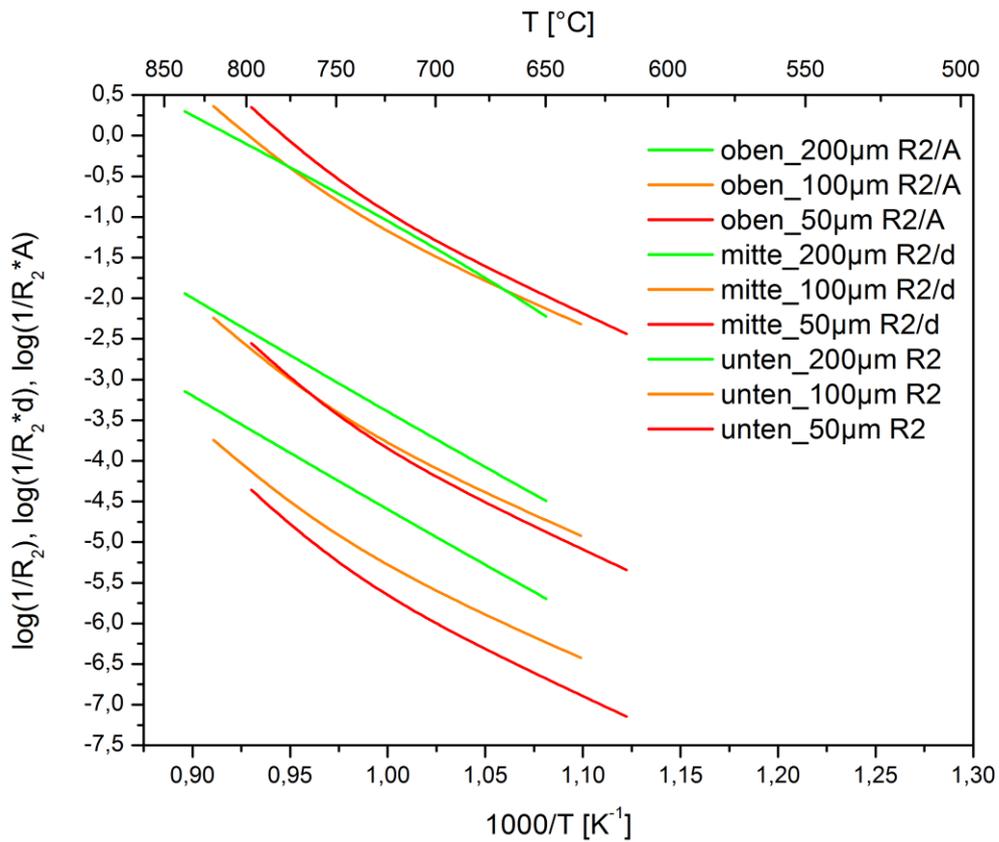


Abbildung 56 Arrheniusplot der R_2 Widerstände von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, Ionenstrahl geätzt, R in Ohm [Ω], d in cm, A in cm^2

Das Skalieren der R_2 Widerstände mit der Elektrodenfläche deutet auf einen flächenabhängigen Prozess hin (Abbildung 56).

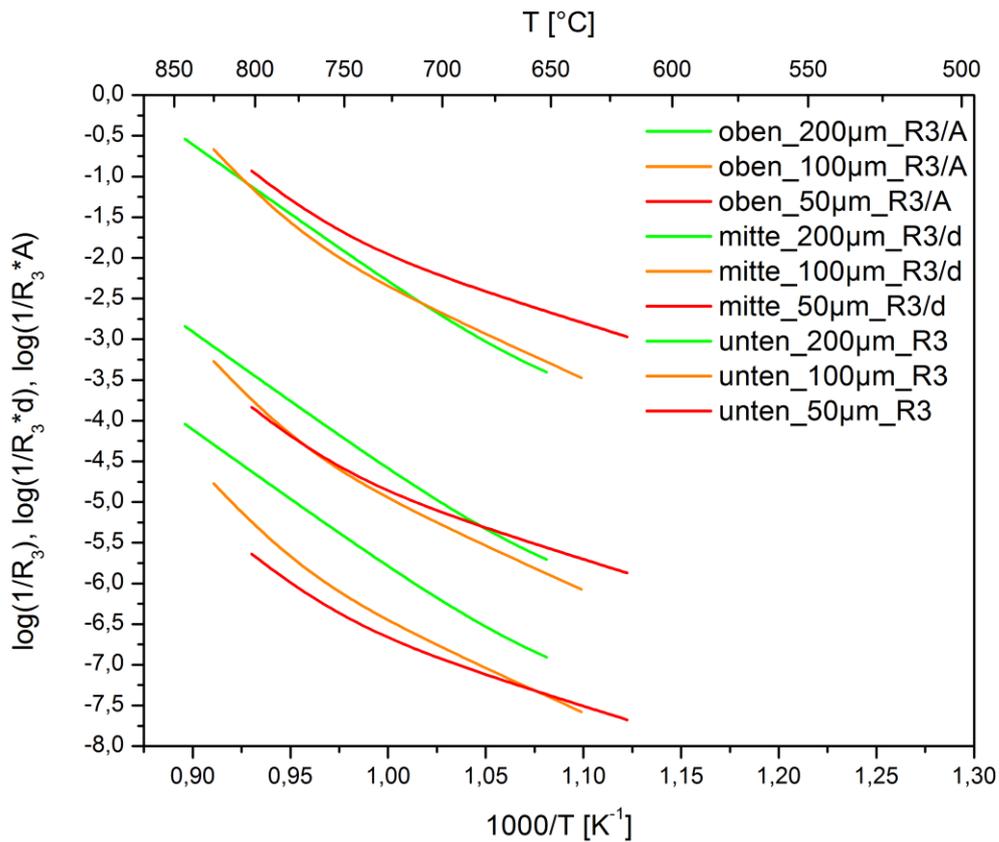


Abbildung 57 Arrheniusplot der R_3 Widerstände von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, Ionenstrahl geätzt, R in Ohm [Ω], d in cm, A in cm^2

Der durch den Widerstand R_3 beschriebene Prozess zeigt keine eindeutige Skalierung mit der Elektrodengeometrie, zeigt sich aber stark beeinflusst von den Veränderungen der $50 \mu\text{m}$ Elektroden im Verlauf des Temperaturprogramms (Abbildung 57).

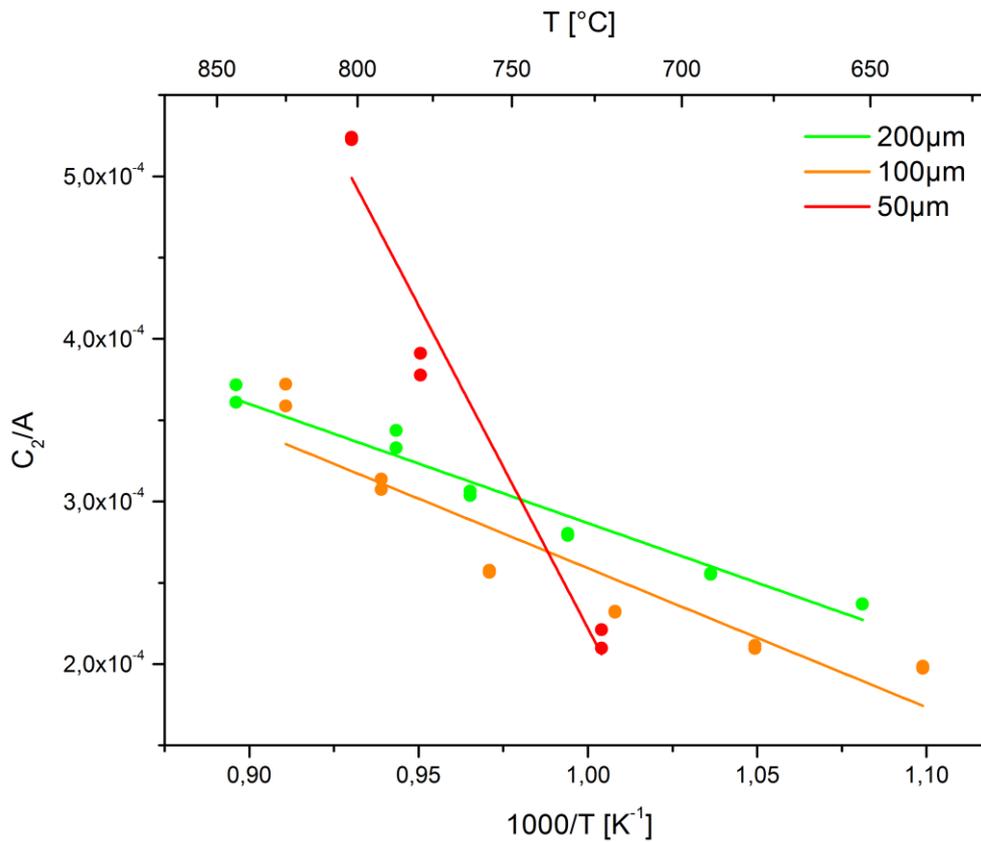


Abbildung 58 Auftragung der auf die Elektrodenfläche bezogenen C_2 Kapazitäten von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, Ionenstrahl geätzt, C in Farad [F], A in cm^2

Die Kapazitäten $C_{2,3}$ zeigten starke Streuungen, weshalb lineare Trendlinien gesetzt wurden, um die Verläufe der Messwerte zu verdeutlichen (Abbildung 58). Bedingt durch das starke Abweichen von der idealen Halbkreisform der Spektren der $50 \mu\text{m}$ Elektroden bei tiefen Temperaturen, waren mit dem verwendeten Schaltbild keine aussagekräftigen Beschreibungen in diesem Bereich möglich.

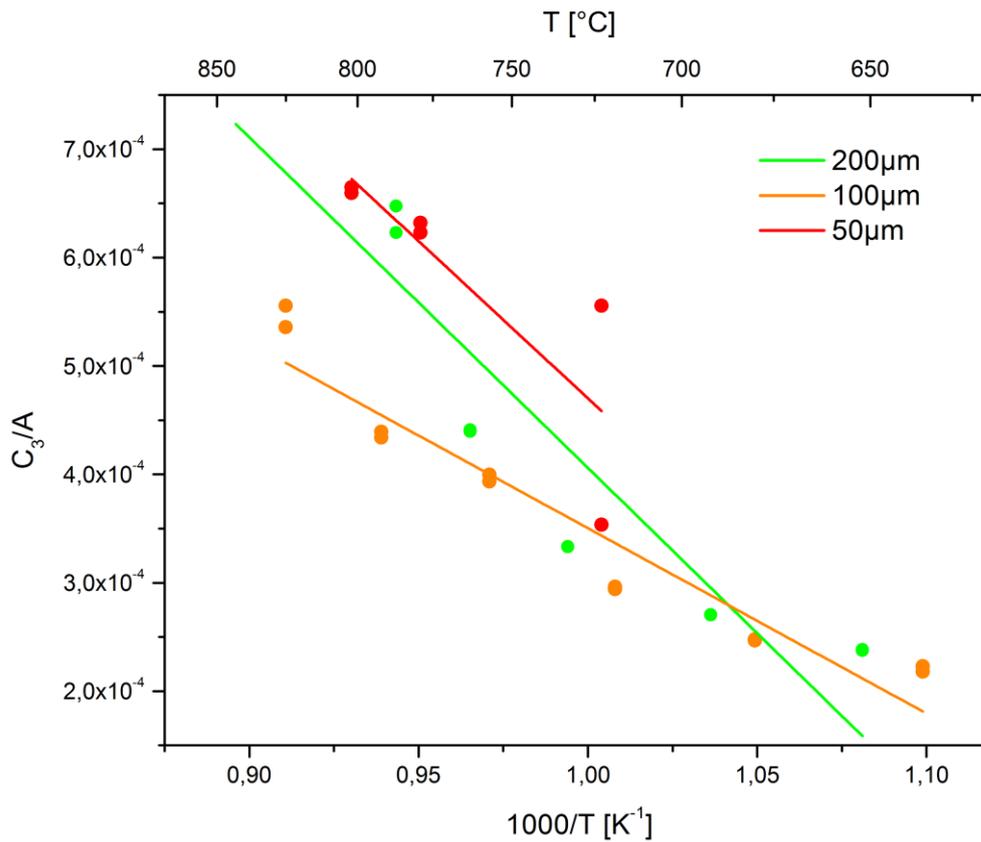


Abbildung 59 Auftragung der auf die Elektrodenfläche bezogenen C_3 Kapazitäten von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, Ionenstrahl geätzt, C in Farad [F], A in cm^2

Das Ansteigen der Größe der Kapazitäten $C_{2,3}$ mit dem Elektrodenvolumen ist für Elektrodendurchmesser von $\varnothing=200$ und $100 \mu\text{m}$ erfüllt (Abbildung 59). Für das Verhalten der Kapazitäten der $50 \mu\text{m}$ Elektroden konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Erklärung gefunden werden.

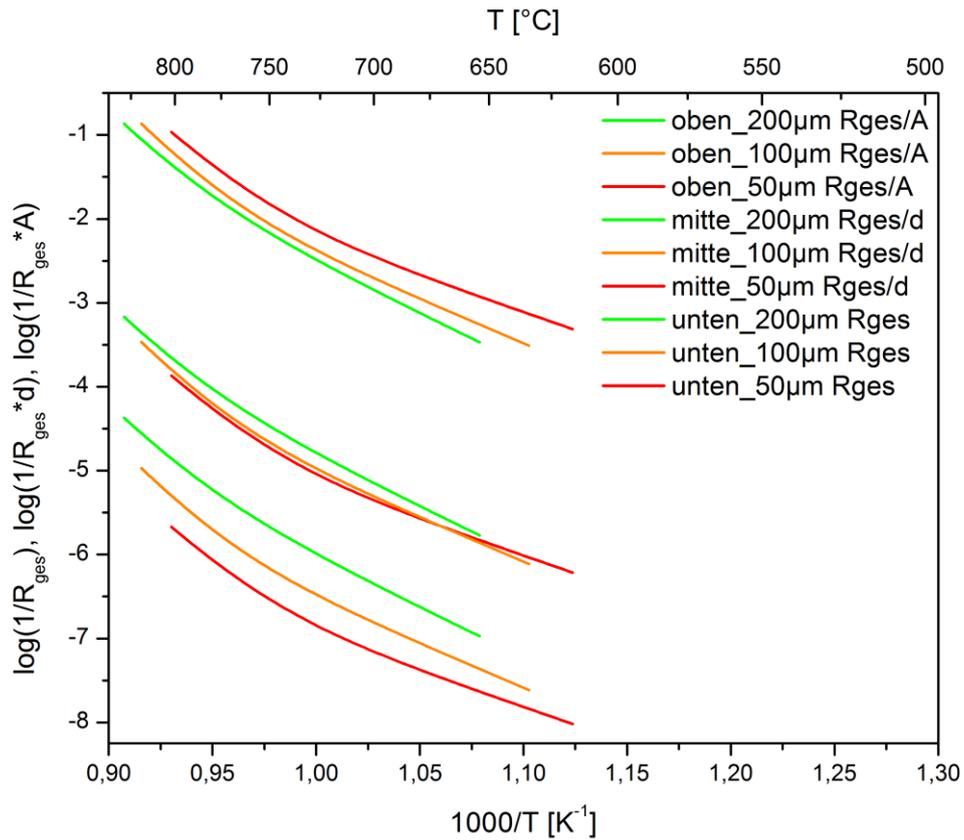


Abbildung 60 Arrheniusplot der Gesamtwiderstände von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, chemisch geätzt, R in Ohm $[\Omega]$, d in cm, A in cm^2

Die Auftragung der Gesamtwiderstände der chemisch geätzten Proben (Abbildung 60) zeigt einen homogenen Verlauf der einzelnen Elektrodendurchmesser als die der Ionenstrahl geätzten (Abbildung 55).

Die Gesamtwiderstände der chemisch geätzten Elektroden skalieren mit der 3PG der Elektroden, was auf einen dreiphasengrenzenabhängigen Prozess hindeutet. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang zu den Ergebnissen von Brichzin et al. [20], welche eine Flächenabhängigkeit des ratenbestimmenden Schritts bei 800 °C beschreiben.

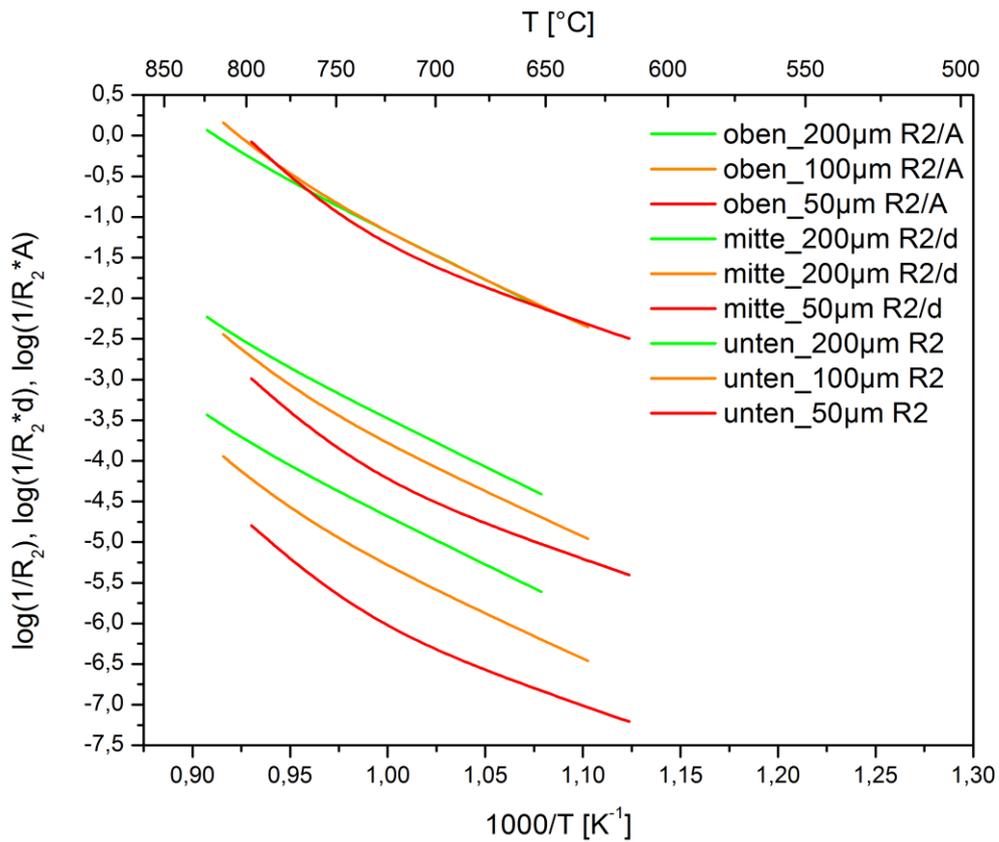


Abbildung 61 Arrheniusplot der R_2 Widerstände von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, chemisch geätzt, R in Ohm $[\Omega]$, d in cm , A in cm^2

Das Skalieren der R_2 Widerstände mit der Elektrodenfläche, deutet auf einen flächenabhängigen Prozess hin (Abbildung 61).

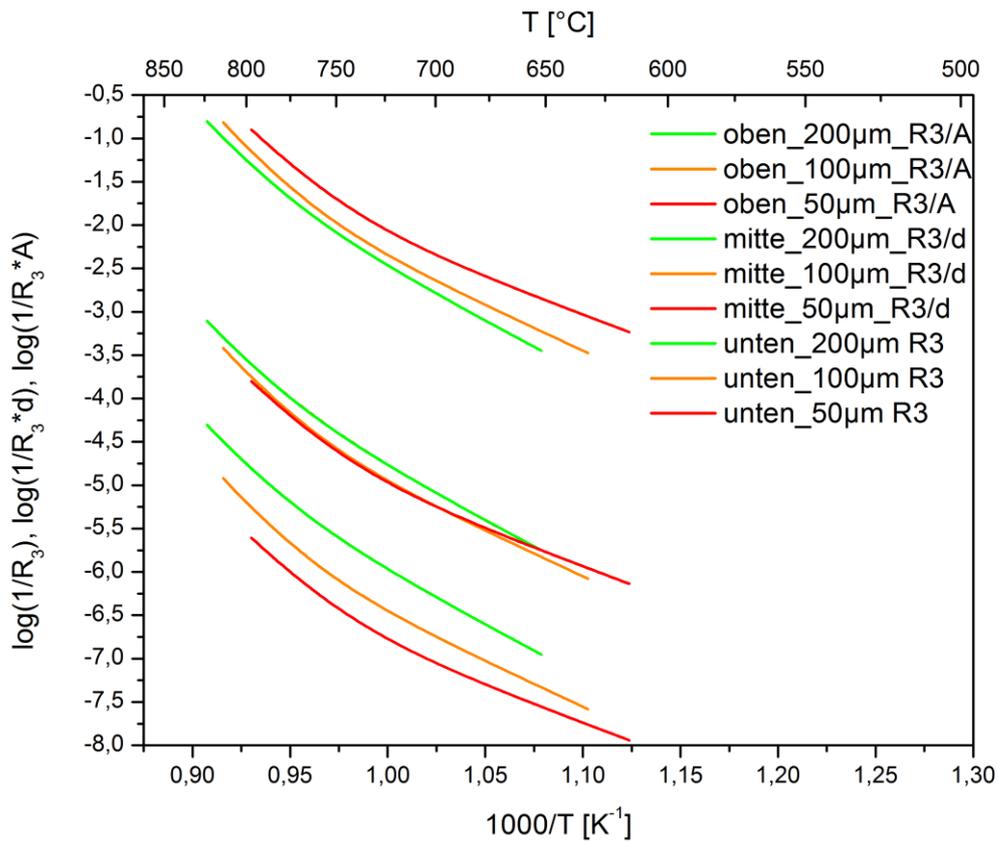


Abbildung 62 Arrheniusplot der R_3 Widerstände von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, chemisch geätzt, R in Ohm [Ω], d in cm, A in cm²

Der durch R_3 beschriebene Prozess zeigt eine Skalierung mit der Elektrodenfläche (Abbildung 62) und zeigt bedingt durch seine Größenordnung den selben Zusammenhang wie die Gesamtwiderstände (Abbildung 60)

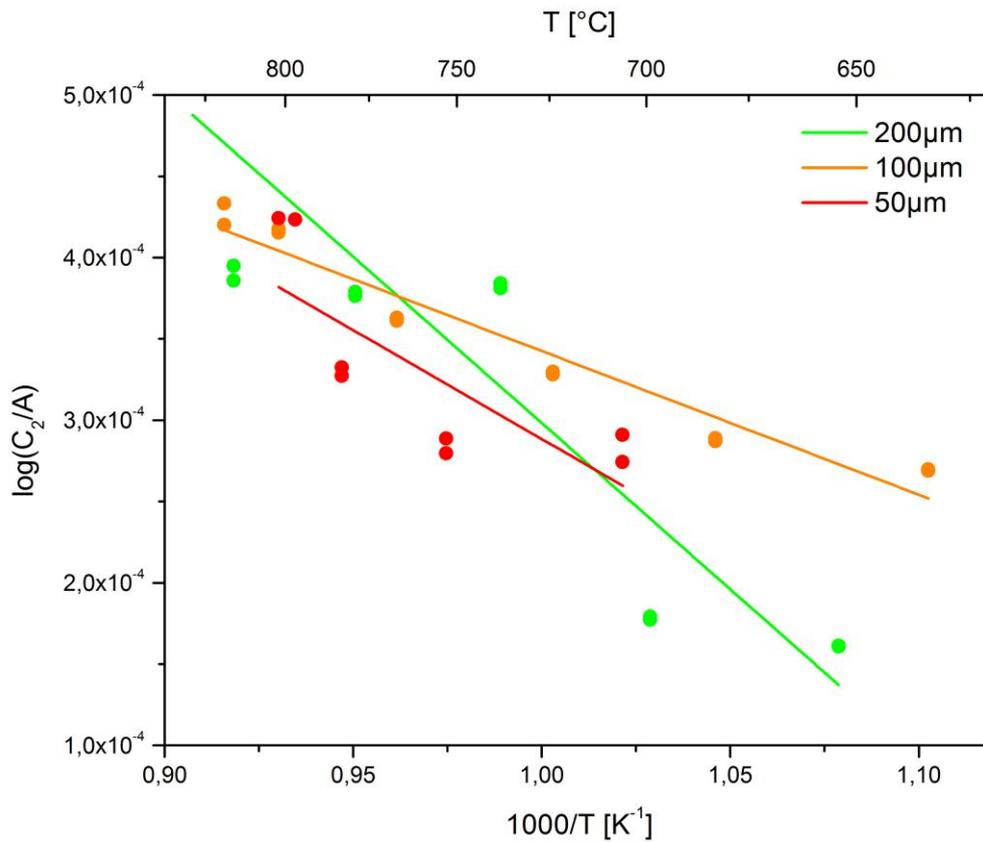


Abbildung 63 Auftragung der auf die Elektrodenfläche bezogenen C_2 Kapazitäten von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, chemisch geätzt, C in Farad [F], A in cm^2

Die Kapazitäten C_2 der chemisch geätzten Elektroden liegen im selben Bereich wie die Ionenstrahl geätzten. Jedoch ist auch hier keine Interpretation auf Grund zu starker Schwankungen möglich (Abbildung 63).

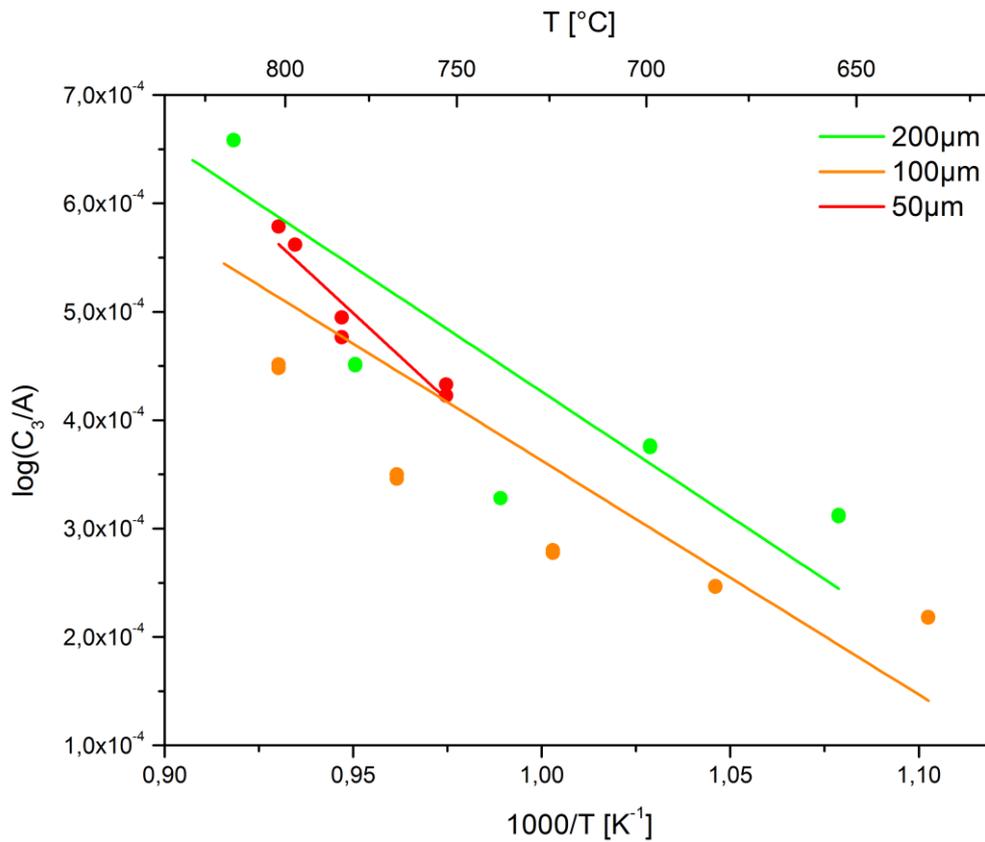


Abbildung 64 Auftragung der auf die Elektrodenfläche bezogenen C_3 Kapazitäten von $\varnothing=200, 100, 50 \mu\text{m}$ Elektroden, chemisch geätzt, C in Farad [F], A in cm^2

Der Verlauf der C_3 Kapazitäten zeigt, ebenso wie der der Ionenstrahl geätzten Elektroden, eine Zunahme bei steigenden Elektrodendurchmessern (Volumen) (Abbildung 64). Erneut ist eine einfache Interpretation der Werte der $50 \mu\text{m}$ Elektroden hier nicht möglich.

6.2.2 Korundbeschichtete LSM Elektroden

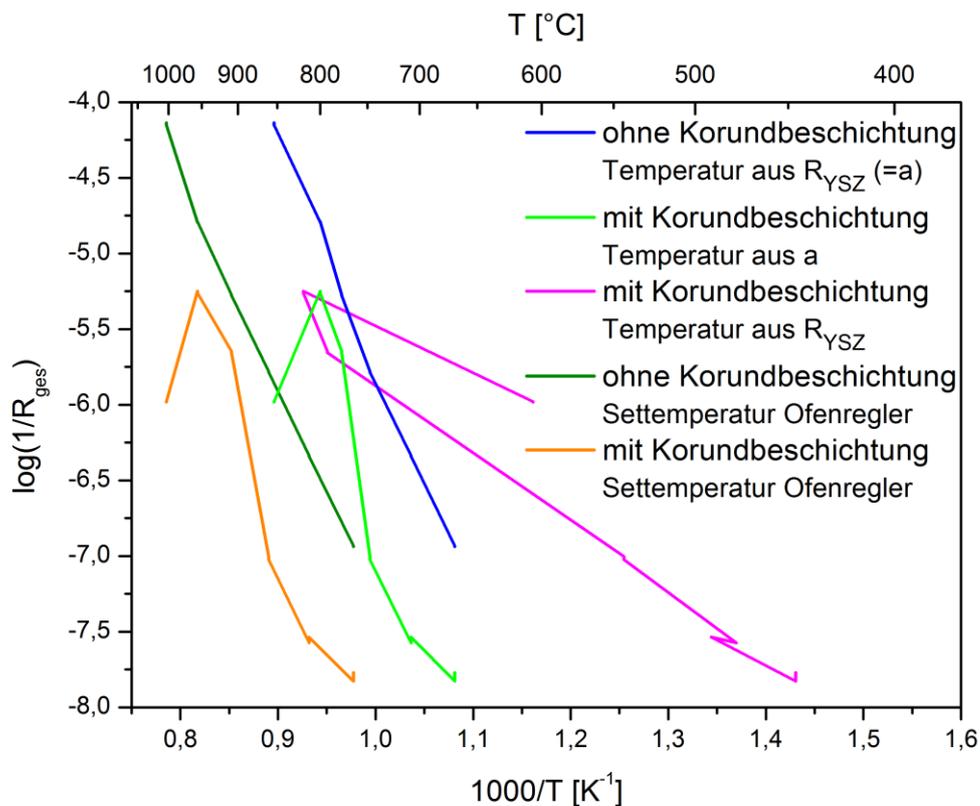


Abbildung 65 Vergleich der Settemperaturen und der aus R_{YSZ} berechneten Temperaturen, $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden mit und ohne Korundbeschichtung, R in Ohm [Ω]

Abbildung 65 zeigt die Auftragung der eingestellten Settemperaturen des Ofenreglers gegenüber den zugehörigen gemessenen Gesamtwiderständen der LSM Elektroden mit und ohne Korundbeschichtung. Ebenfalls gezeigt wird die Darstellung der aus den YSZ Widerständen der unbeschichteten LSM-Elektroden berechneten Elektrodentemperaturen gegenüber den Gesamtwiderständen von sowohl unbeschichteten als auch korundbeschichteten LSM-Elektroden.

Die aufgetragenen Gesamtwiderstände der korundbeschichteten Elektroden gegenüber den aus den zugehörigen YSZ Widerständen mit Hilfe einer Temperaturumrechnung („Temperaturrechner“) berechneten Temperaturen (rosa Linie), zeigen deutlich niedrigere Elektrodentemperaturen, sowie einen Verlauf ohne auswertbare Aussagekraft.

Auf Grund dieser Tatsache und der Annahme von vergleichbaren Elektrodentemperaturen bei gleichen Settemperaturen des Ofenreglers, wurden für sämtliche Auftragungen der korundbeschichteten Elektroden, die aus den YSZ Widerständen mit Hilfe des Temperaturrechners berechneten Temperaturen der Unbeschichteten herangezogen.

Die wahrscheinlichste Ursache der niedrigeren Elektrodentemperaturen im Falle einer Korundbeschichtung, ist die hohe thermische Leitfähigkeit von Korund ($0,5-150 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [33] welche zu einer verstärkten Abkühlung der Elektrodenoberfläche führt. Somit ergeben sie erhöhte gemessene Gesamtwidestände inklusive erhöhter YSZ Widerstände und somit kältere Elektrodentemperaturen.

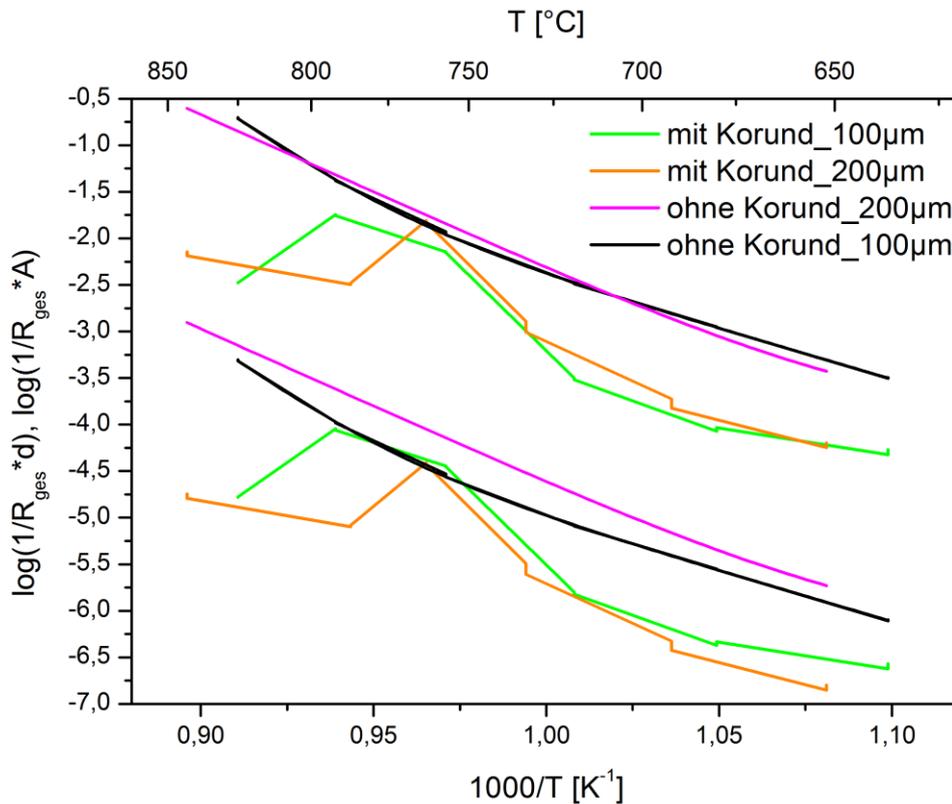


Abbildung 66 Arrheniusplot der Gesamtwidestände von $\phi=200$ und $100 \mu\text{m}$ Elektroden ohne und mit Korundbeschichtung, bezogen auf Elektrodenfläche (obere Kurvenschar)/ 3PG -Länge (untere Kurvenschar), R in Ohm $[\Omega]$, d in cm , A in cm^2

Die Gegenüberstellung von unbeschichteten und korundbeschichteten Elektroden zeigt größere Widerstände der Beschichteten um eineinhalb Größenordnungen (Abbildung 66). Dieses Ergebnis resultiert möglicherweise, bei einem tatsächlichen Beitrag der Dreiphasengrenze zur Sauerstoffreduktionsreaktion, aus einer erfolgreichen Blockade durch die Korundbeschichtung.

Der Effekt dieser möglichen Blockade übersteigt die, auf Grund des größeren Volumens der korundbeschichteten Elektroden, erwarteten kleineren Gesamtwidestände.

Durch die widersprüchlichen Ergebnisse der isothermen Messungen im Mikro/Makromesstand, ist dies jedoch wohl eher ein Effekt der kühleren Elektrodenoberfläche durch die Beschichtung.

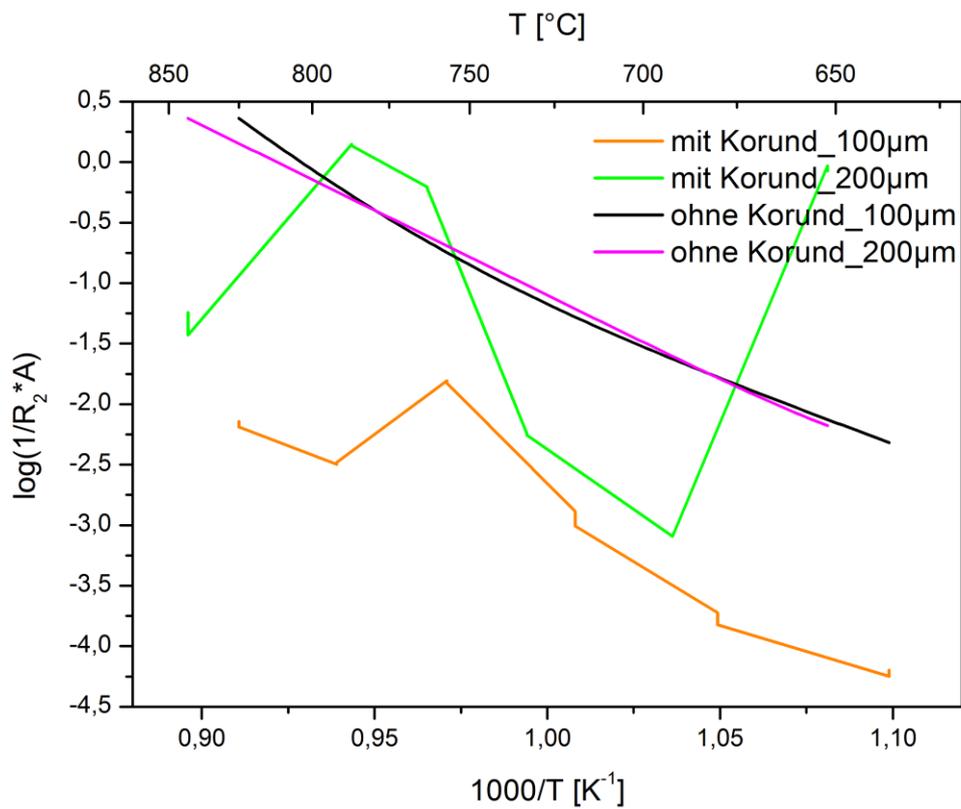


Abbildung 67 Arrheniusplot der R_2 Widerstände von $\varnothing=200$ und $100 \mu m$ Elektroden ohne und mit Korundbeschichtung, bezogen auf Elektrodenfläche, R in Ohm $[\Omega]$, A in cm^2

Die R_2 Widerstände der unbeschichteten Mikroelektroden skalieren mit der Elektrodenfläche der Elektroden, wohingegen bei den Korundbeschichteten kein Effekt durch diesen Bezug ersichtlich ist (Abbildung 67).

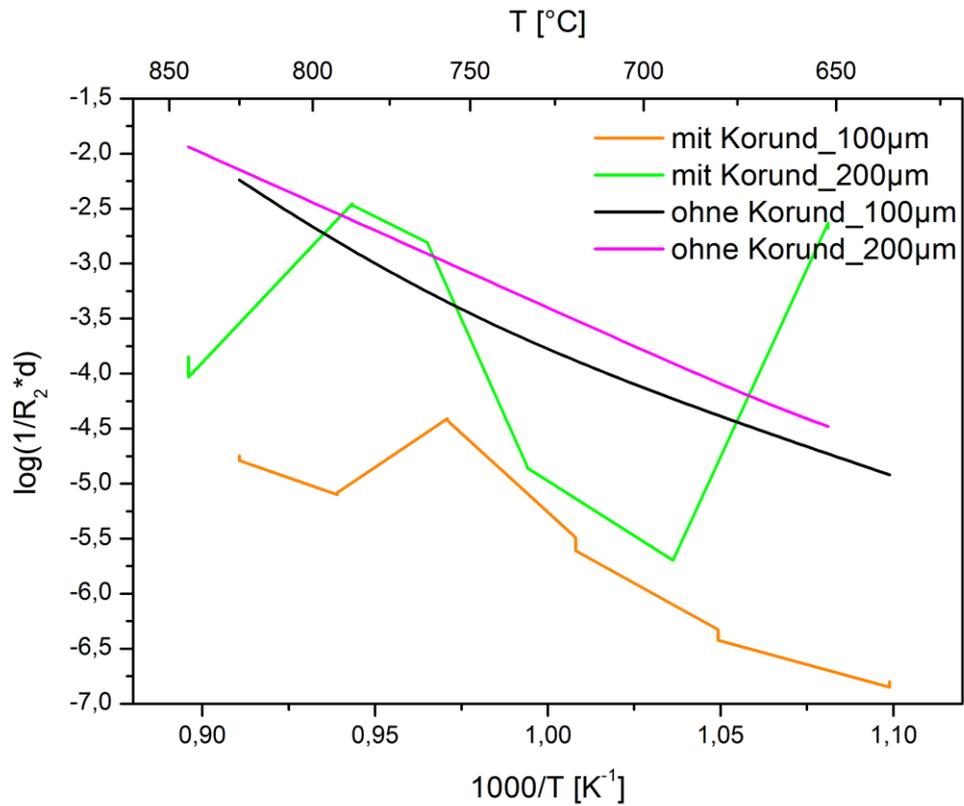


Abbildung 68 Arrheniusplot der R_2 Widerstände von $\varnothing=200$ und $100 \mu m$ Elektroden ohne und mit Korundbeschichtung, bezogen auf die 3PG-Länge, R in Ohm [Ω], d in cm

Das Beziehen der R_2 Widerstände auf die Dreiphasengrenze zeigt sich analog zu den Gesamtwiderständen (Abbildung 66) keine Skalierung, sowohl bei beschichteten, als auch unbeschichteten Mikroelektroden (Abbildung 68).

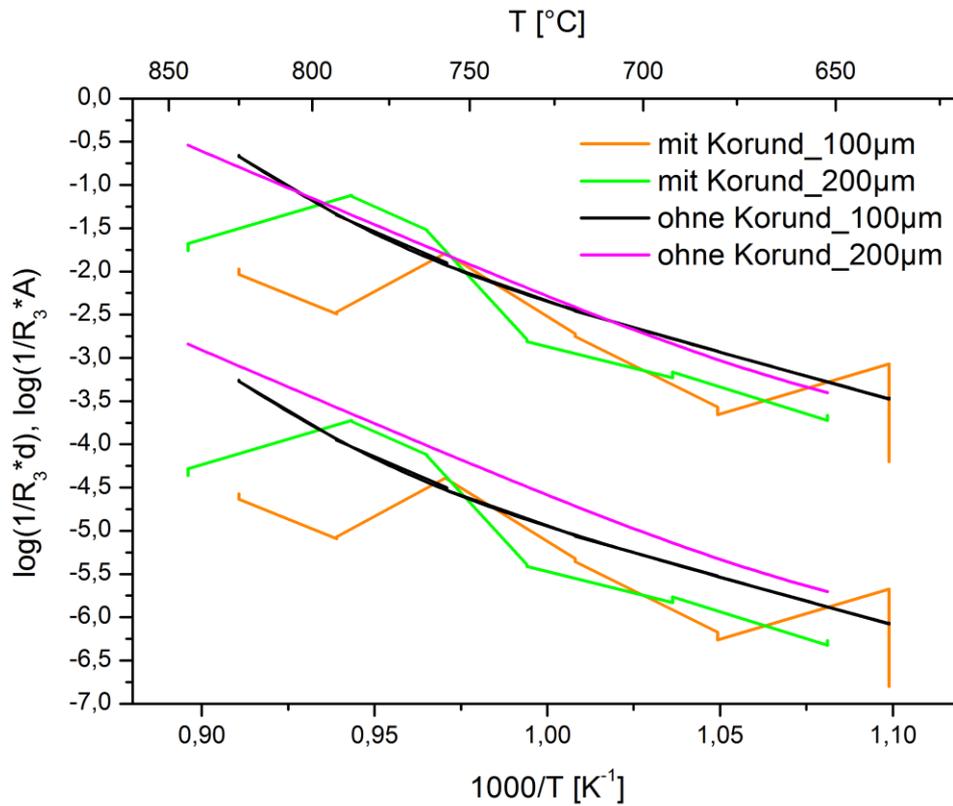


Abbildung 69 Arrheniusplot der R_3 Widerstände von $\varnothing=200$ und $100 \mu m$ Elektroden ohne und mit Korundbeschichtung, bezogen auf Elektrodenfläche (obere Kurvenschar)/3PG-Länge (untere Kurvenschar), R in Ohm [Ω], d in cm, A in cm^2

Die R_3 Widerstände der unbeschichteten Elektroden skalieren wie die R_2 Widerstände mit der Elektrodenfläche und zeigen ebenfalls im Falle der Beschichteten keinen eindeutigen Bezug (Abbildung 69).

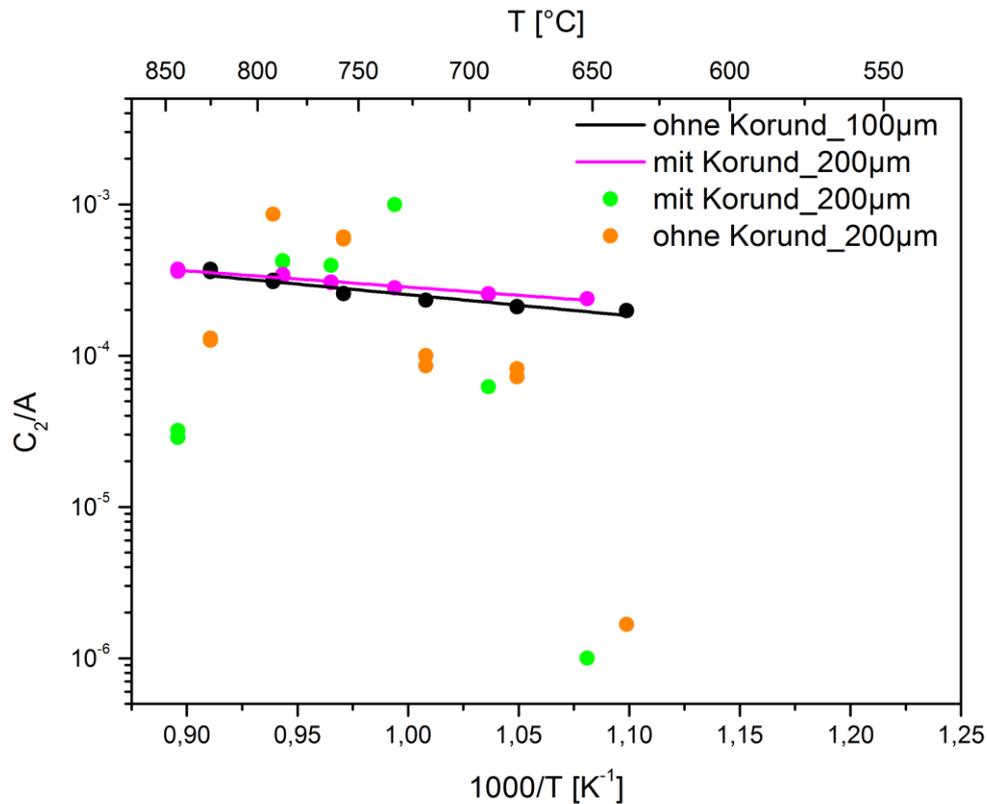


Abbildung 70 Arrheniusplot der flächenbezogenen Kapazitäten von $\varnothing=200$ und $100 \mu\text{m}$ Elektroden ohne und mit Korundbeschichtung, C in Farad, A in cm^2 [F]

Der Bezug der Kapazitäten C_2 auf die Elektrodenfläche (Abbildung 70) ermöglicht, durch die starken Streuungen der Kapazitäten der korundbeschichteten Elektroden, keine Schlüsse über einen Effekt der Beschichtung. Die erhaltenen Werte bei niedrigen Temperaturen, sind außerdem mit hohen Fehlern seitens der Beschreibung durch das Ersatzschaltbild, auf Grund der Elektrodendegradation, behaftet.

6.2.3 Messungen am Mikro/Makromesstand

Die durch die Beschaffenheit der Apparatur (Abbildung 13) gewährleistete Homogenität der Probertemperatur sollte unterschiedliche Temperaturgradienten innerhalb der gemessenen Elektroden eliminieren.

Jede Trendlinie in den folgenden Abbildungen beschreibt den Letzten von vier Messzyklen. Die Messungen der $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden wurden bei Settemperaturen von 600 bis 1000 °C, die der Korundbeschichteten $\varnothing=200/300 \mu\text{m}$ von 500/550 bis 1000 °C durchgeführt.

6.2.3.1 Aktivierungsenergien

Wie bereits in Punkt 6.2.1.3 beschrieben, wurden die Aktivierungsenergien der zwei vermutlich stattfindenden Prozesse mit Formel 12 berechnet. Die Aussagekraft der Messungen im Mikro/Makromesstand ist bedingt durch die wesentlich höhere Anzahl an Messpunkten, stärker als die der Messungen im Mikromesstand „I-Pot“.

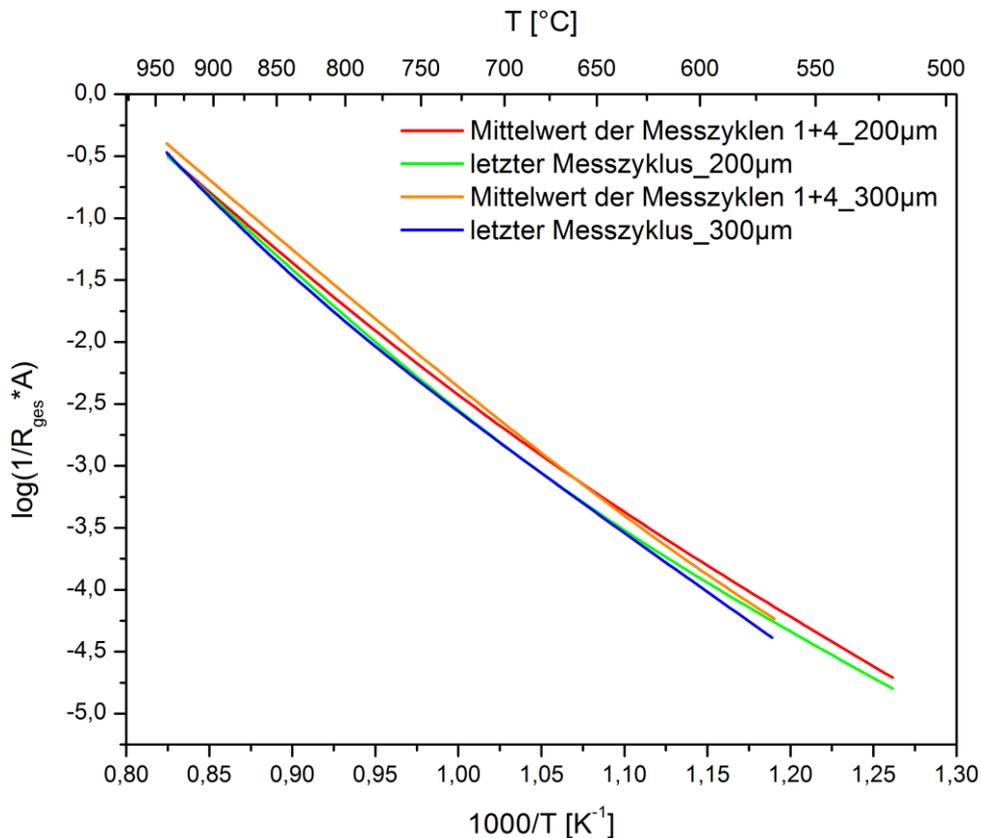


Abbildung 71 Arrheniusplot der Gesamtwiderstände von $\varnothing=200$ und $300\mu\text{m}$ Elektroden auf die Elektrodenfläche bezogen, Mittelwertfit der Messzyklen 1+4 und Fit des letzten Zyklus, R in Ohm $[\Omega]$, A in cm^2

Die rote und orange Trendlinie beschreiben die Verläufe der Mittelwerte der Gesamtwiderstände/Elektrodenfläche, des 1+4 Messzyklus (Abbildung 71).

Die Aktivierungsenergien der gezeigten Trendlinien der Mittelwerte (MW) zeigen im Falle der $\varnothing=200\mu\text{m}$ Elektroden lediglich Abweichungen im $0,1\text{ eV}$ Bereich (Tabelle 9). Somit kann davon ausgegangen werden, dass bereits nach den ersten Zyklen ein Equilibrium des Elektrodenzustands erreicht wurde. Im Vergleich dazu, ist bei den $300\mu\text{m}$ Elektroden ein zeitliches Ansteigen der Aktivierungsenergien erkennbar.

Tabelle 9 Aktivierungsenergien von $\varnothing=200$ und $300 \mu\text{m}$ Elektroden mit und ohne Korundbeschichtung

	$\varnothing=200 \mu\text{m}$		$\varnothing=300 \mu\text{m}$	
	MW aller Zyklen	letzter Zyklus	MW aller Zyklen	letzter Zyklus
E_{a1} [eV]	2,45	2,52	2,27	3,28
E_{a2} [eV]	1,51	1,4	1,25	1,81

6.2.3.2 Korundbeschichtete LSM-Elektroden

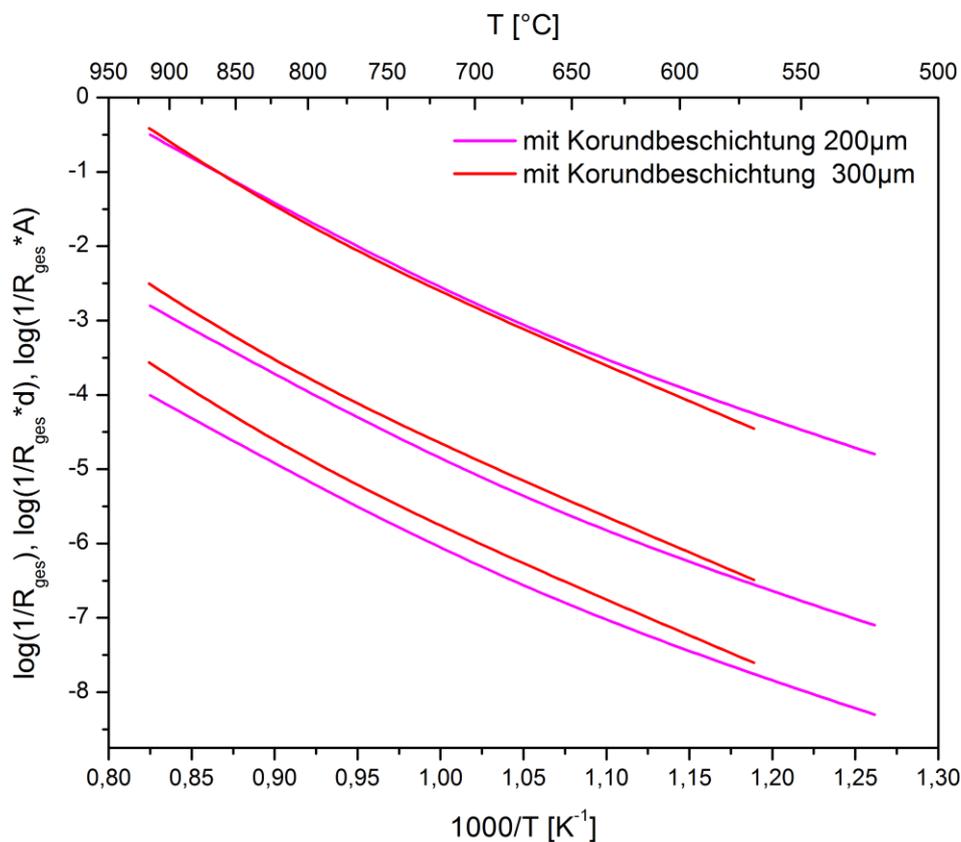


Abbildung 72 Arrheniusplot der Gesamtwiderstände von $\varnothing=200$ und $300 \mu\text{m}$ Elektroden mit Korundbeschichtung, bezogen auf die freien Elektrodenflächen (oben)/3PG-Längen (Mitte), R in Ohm $[\Omega]$, d in cm, A in cm^2

Die korundbeschichteten Mikroelektroden skalieren durch Bezug auf die Elektrodengeometrien mit der Elektrodenfläche (Abbildung 72). Das Skalieren der Trendlinien der beschichteten Elektroden mit der Elektrodenfläche und der deutliche Abstand der Trendlinie der Unbeschichteten (Abbildung 73), deuten auf einen Einfluss der Korundbeschichtung der 3PG auf die Sauerstoffreduktionsreduktion hin.

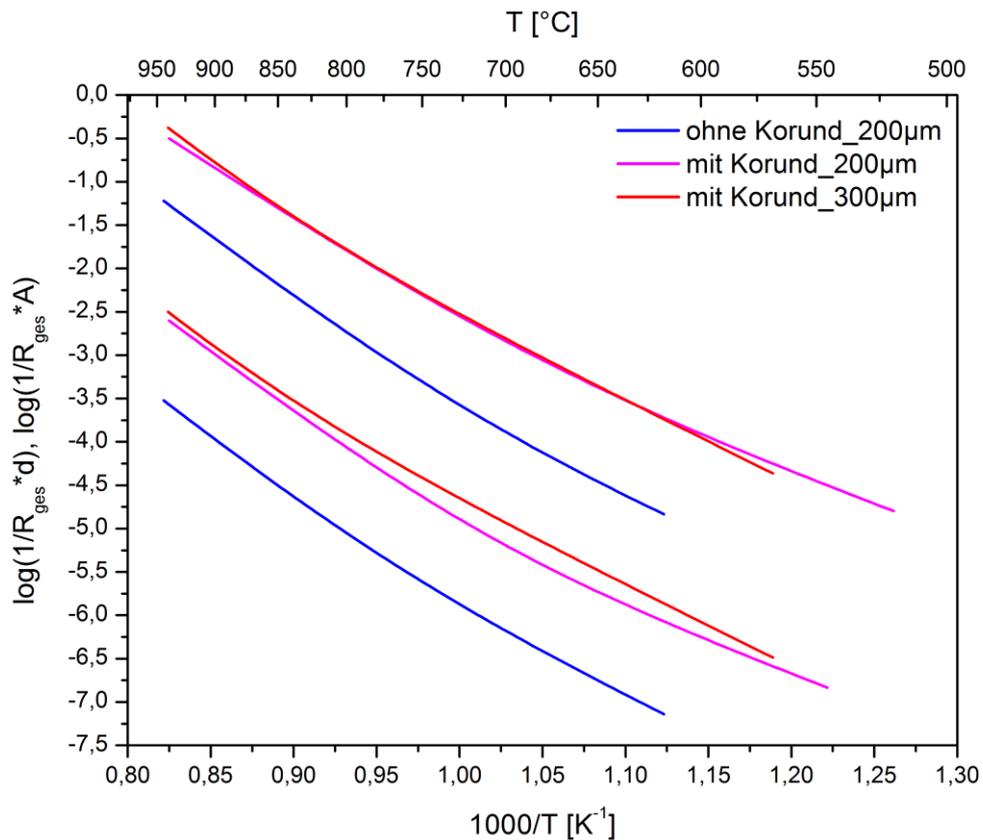


Abbildung 73 Arrheniusplot der Gesamtwiderstände von $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden mit und ohne Korundbeschichtung und $\varnothing=300 \mu\text{m}$ Elektroden mit Korundbeschichtung, bezogen auf die freien Elektrodenflächen (oben)/3PG-Längen (Mitte), R in Ohm $[\Omega]$, d in cm, A in cm^2

Die korundbeschichteten Elektroden zeigen kleinere Gesamtwiderstände (Abbildung 73), welche vermutlich aus deren größeren Flächen resultieren, da die Widerstände wie bereits in (Abbildung 55) gezeigt, zu größeren Elektrodendurchmessern hin abnehmen [20]. Somit wird ein möglicher Effekt der korundbeschichteten Dreiphasengrenze überlagert und ist in dieser Darstellung nicht erkennbar.

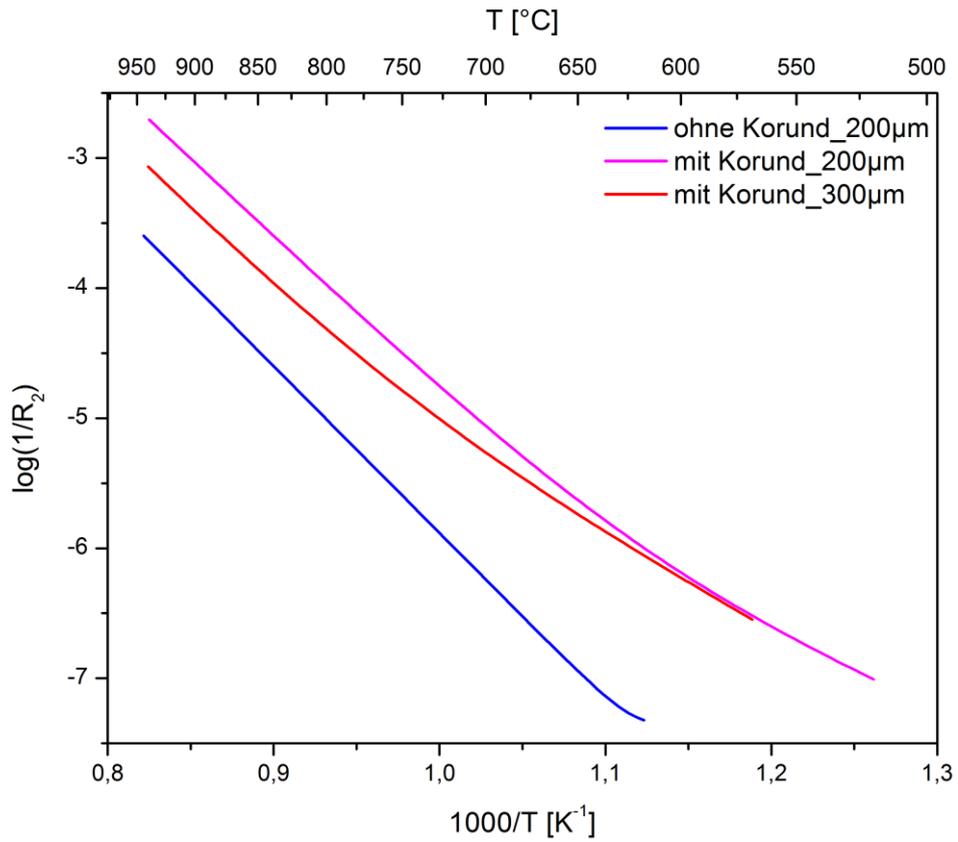


Abbildung 74 Arrheniusplot der R_2 Widerstände von $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden mit und ohne Korundbeschichtung und $300 \mu\text{m}$ Elektroden mit Korundbeschichtung, R in Ohm [Ω]

Die R_2 Widerstände zeigen einen, dem der Gesamtwiderstände sehr ähnlichen Verlauf (Abbildung 72), mit dem Unterschied einer Annäherung im Temperaturbereich von 550-650 $^{\circ}C$ der beschichteten Elektroden (Abbildung 74).

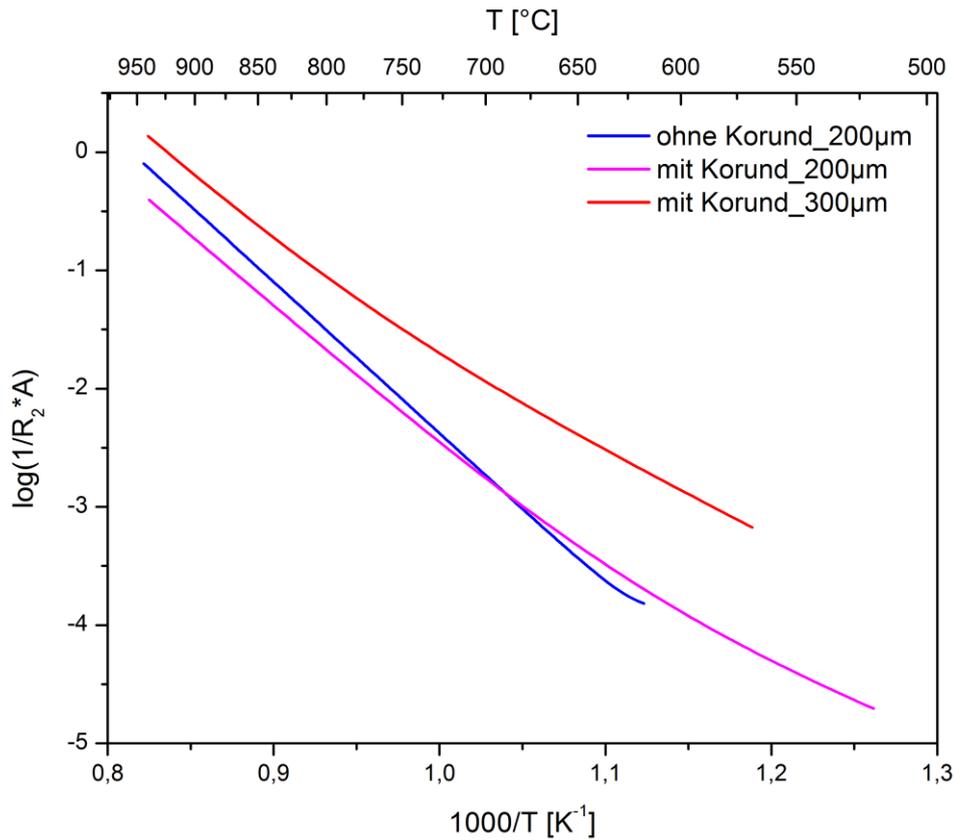


Abbildung 75 Arrheniusplot der R_2 Widerstände von $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden mit und ohne Korundbeschichtung und $\varnothing=300 \mu\text{m}$ Elektroden mit Korundbeschichtung, bezogen auf die freien Elektrodenflächen, R in Ohm [Ω], A in cm^2

Der Bezug der R_2 Widerstände auf die Elektrodengeometrien zeigt ein Skalieren der $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden, mit und ohne Korundbeschichtung, mit der freien Elektrodenfläche (Abbildung 75). Dies deutet wie bereits die Messungen im Mikromessstand (Abbildung 56) auf einen flächenabhängigen Prozess hin. Die $\varnothing=300 \mu\text{m}$ Elektroden zeigen diesen Trend nicht.

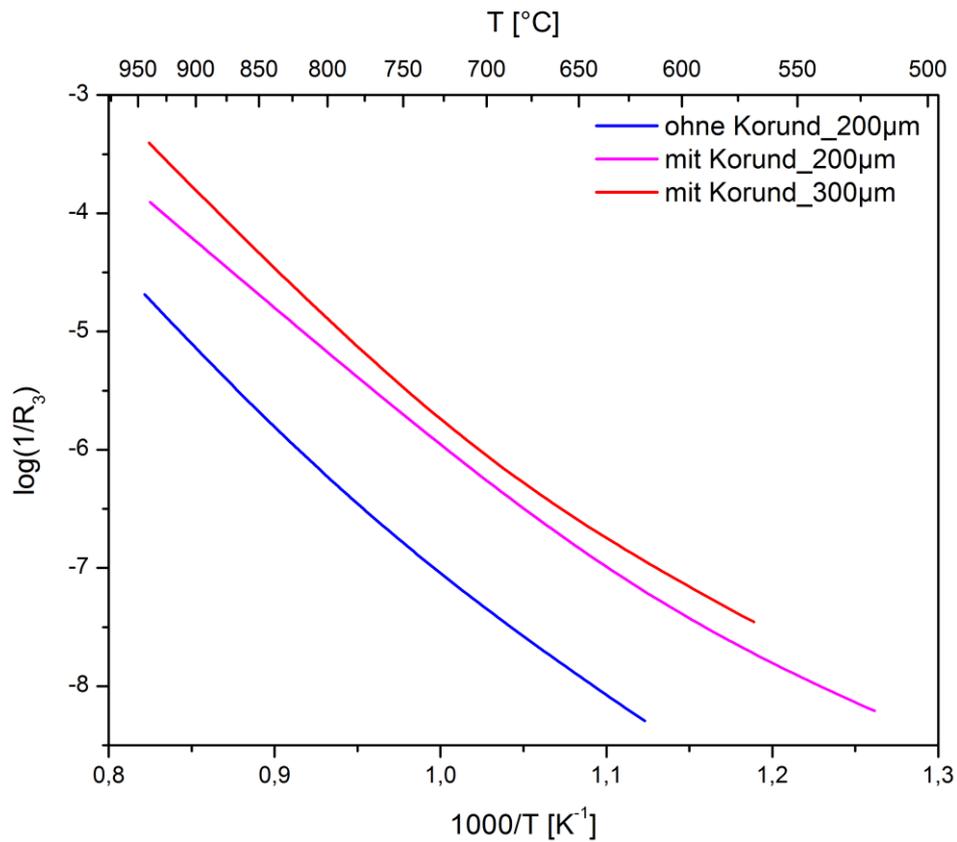


Abbildung 76 Arrheniusplot der R_3 Widerstände von $\varnothing=200 \mu m$ Elektroden mit und ohne Korundbeschichtung und $\varnothing=300 \mu m$ Elektroden mit Korundbeschichtung, R in Ohm [Ω]

Das Verhältnis der Trendlinien der R_3 Widerstände in Abbildung 76 verläuft sehr ähnlich dem der Gesamtwiderstände (Abbildung 73). Die R_3 Widerstände stellen den Hauptanteil des Polarisationswiderstandes der Elektroden dar.

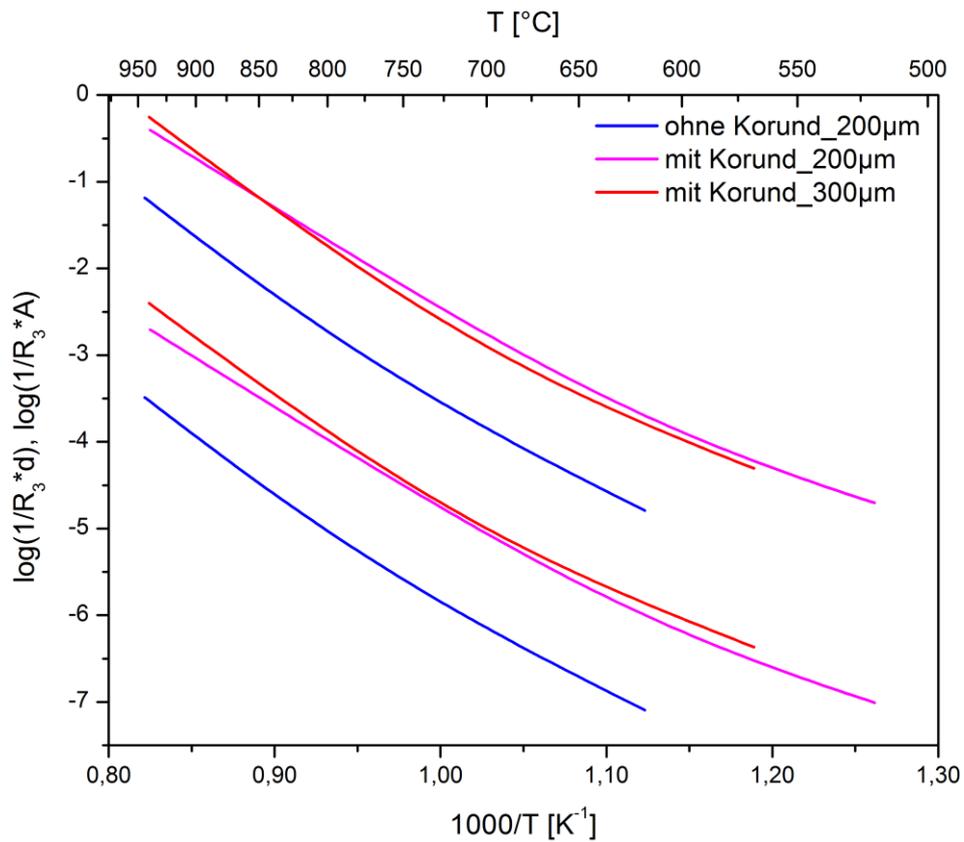


Abbildung 77 Arrheniusplot der R_3 Widerstände von $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden mit und ohne Korundbeschichtung und $\varnothing=300 \mu\text{m}$ Elektroden mit Korundbeschichtung, bezogen auf die freien Elektrodenflächen (oben)/3PG-Längen (unten), R in Ohm $[\Omega]$, d in cm , A in cm^2

Es zeigt sich eine Skalierung der R_3 Widerstände, von un- und beschichteten Elektroden, mit den Geometrien der Elektrodenfläche/-dreiphasengrenze (Abbildung 77). Dadurch konnten keine Aussagen über die Lokalisierung des Prozesses gemacht werden.

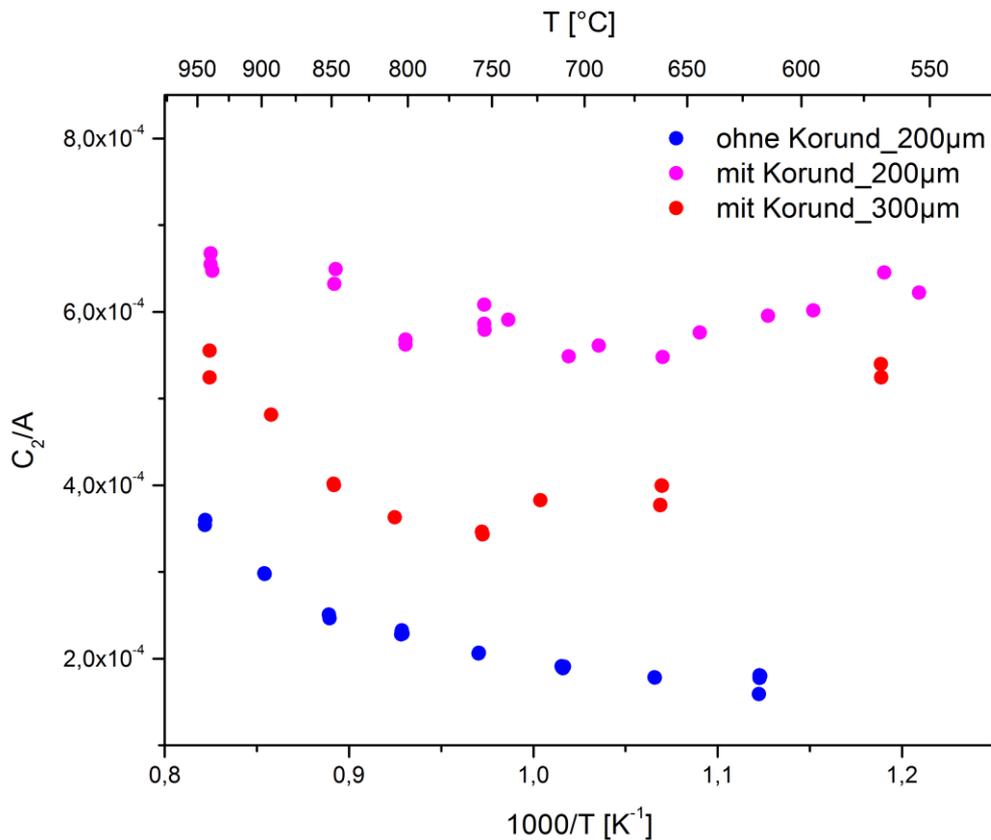


Abbildung 78 Arrheniusplot der flächenbezogenen C_2 Kapazitäten von $\phi=200$ und $300 \mu\text{m}$ Elektroden ohne und mit Korundbeschichtung, C in Farad [F], A in cm^2

Die auf die Fläche bezogenen Kapazitäten C_2 der korundbeschichteten Elektroden, liegen wahrscheinlich auf Grund des real größeren Elektrodenvolumens über denen der Unbeschichteten (Abbildung 78). Die Korundsicht trägt in einem noch unbekanntem Ausmaß zu den Kapazitäten bei, der mit dem verwendeten Ersatzschaltbild nicht plausibel beschrieben werden konnte.

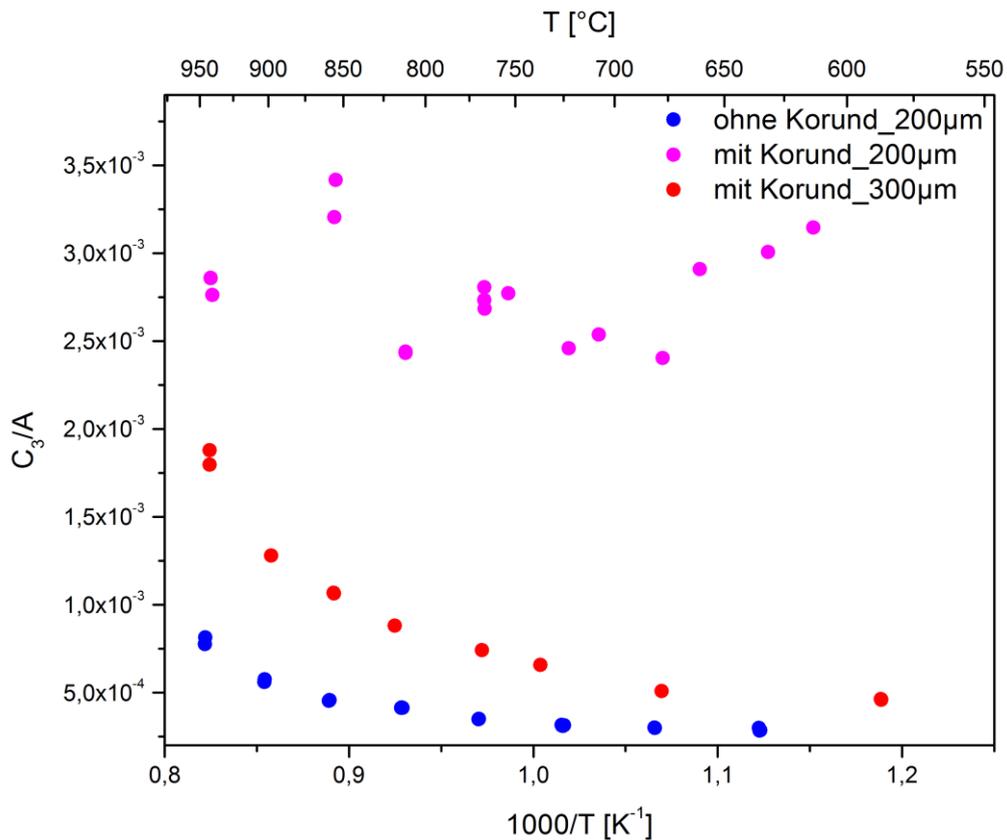


Abbildung 79 Arrheniusplot der flächenbezogenen C_3 Kapazitäten von $\varnothing=200$ und $300 \mu\text{m}$ Elektroden ohne und mit Korundbeschichtung, C in Farad [F], A in cm^2

Die Verläufe der C_3 Kapazitäten gleichen denen der C_2 , mit dem Unterschied einer Annäherung der beschichteten $\varnothing=300 \mu\text{m}$ an die unbeschichteten $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden bei tiefen Temperaturen (Abbildung 79). Die Kapazitäten der beschichteten $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden zeigen starke Schwankungen der Messwerte.

6.2.4 Vergleich der Messergebnisse von Mikro- und Mikro/Makromesstand

Die unterschiedliche Temperaturverteilung auf der Probe in den Mesständen „I-Pot“ und „Mikro/Makro“ resultierte in unterschiedlichen Ergebnissen. Bei gleichen Settemperaturen konnten im Mikro/Makromesstand bis zu $100 \text{ }^\circ\text{C}$ höhere Proben temperaturen erreicht werden (Abbildung 80). Der apparative Unterschied zeigte sich besonders deutlich bei den Messungen der korundbeschichteten Proben, da die Korundschichten den Temperaturgradienten der im „I-Pot“ gemessenen Elektroden noch verstärkten (Abbildung 81, 82).

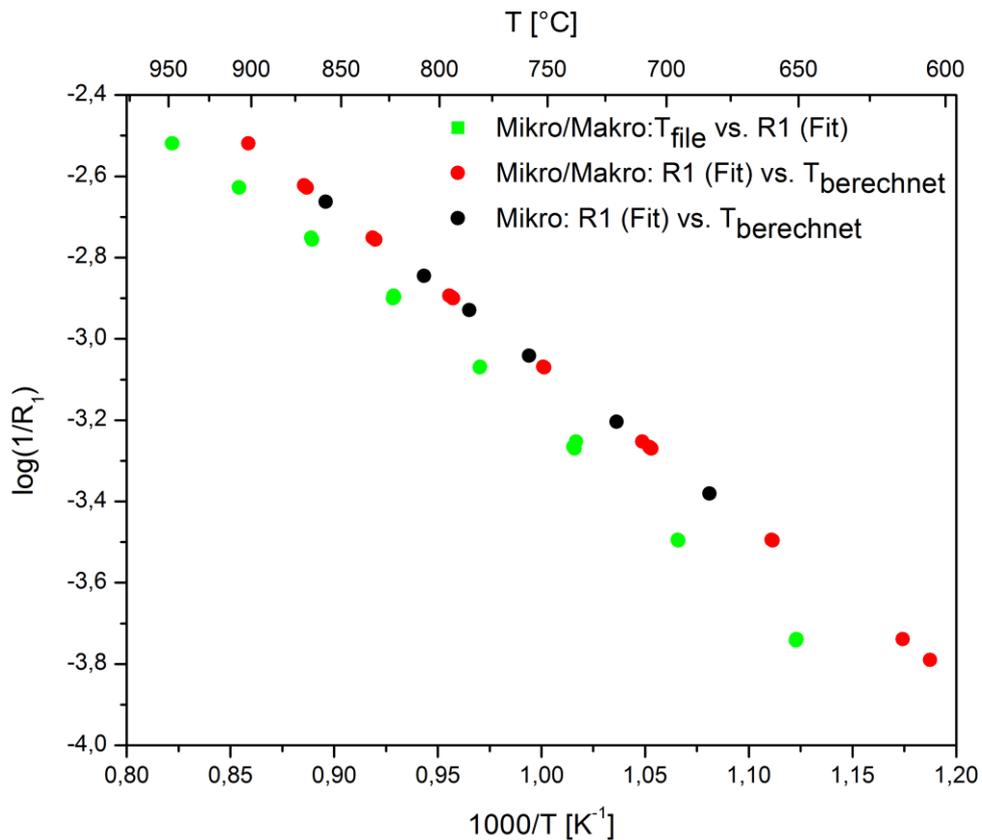


Abbildung 80 Arrheniusplot der R_1 (YSZ) Widerstände von $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden ohne Korundbeschichtung, Vergleich von Messungen im Mikro- und Mikro/Makromesstand, Temperaturen errechnet aus R_1 mit Hilfe der YSZ Leitfähigkeiten (rot/schwarz), R_1 berechnet aus Ersatzschaltbildbeschreibung und Thermoelementtemperaturen (T_{file} , grün), R in Ohm [Ω]

Die grünen Messpunkte zeigen die im Mikro/Makromesstand gemessenen Proben temperaturen (T_{file}), aufgetragen gegen die aus der Beschreibung der Impedanzen mittels Ersatzschaltbild erhaltenen R_1 (YSZ) Widerstände (Abbildung 80).

Diese zeigen einen Versatz von $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ gegenüber den aus den R_1 Widerständen berechneten Temperaturen mit dem „Temperaturrechner“ (rot), hin zu höheren Temperaturen. Außerdem erkennbar ist eine Annäherung der beiden Messreihen im Mittelfeld des gemessenen Temperaturbereichs.

Die aus den im Mikromesstand gemessenen R_1 Widerständen errechneten Temperaturen (schwarz), zeigen durch Verwendung desselben „Temperaturrechners“ eine Übereinstimmung mit den analog erhaltenen Werten der Mikro/Makromessungen (rot), verschoben entlang der Temperaturachse.

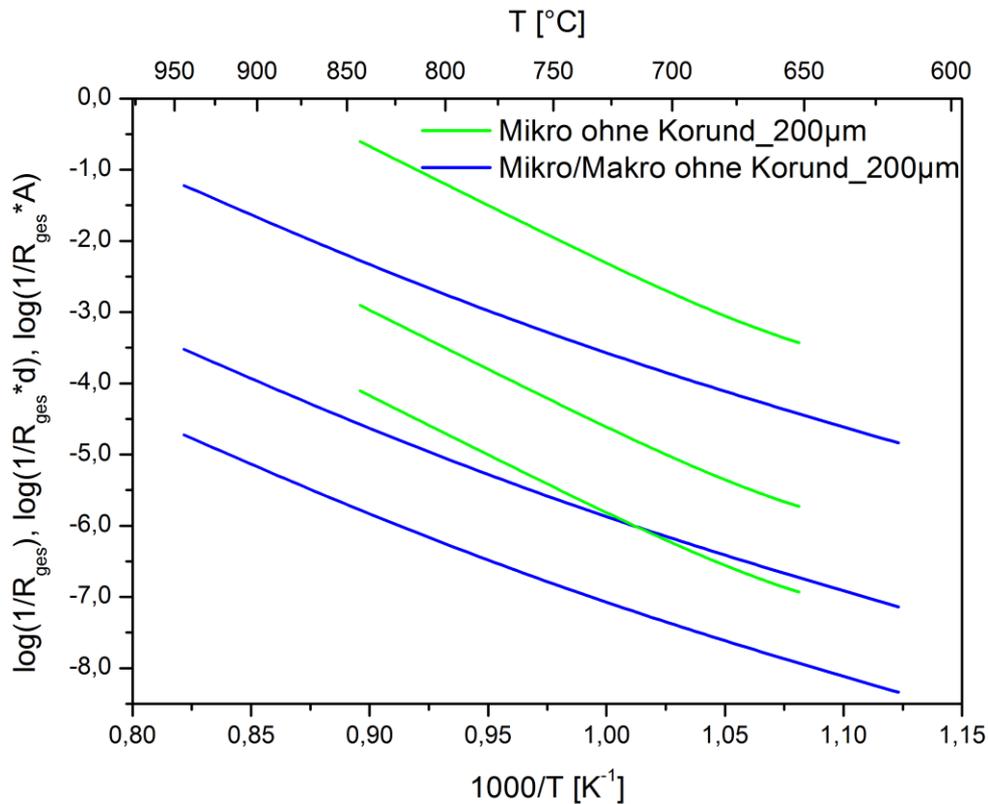


Abbildung 81 Arrheniusplot der Gesamtwiderstände von $\varnothing=200\ \mu\text{m}$ Elektroden ohne Korundbeschichtung bezogen auf die freien Elektrodenflächen (oben)/3PG-Längen (Mitte) der Elektroden, Vergleich von Messungen im Mikro- und Mikro/Makromesszustand, R in Ohm $[\Omega]$, d in cm, A in cm^2

Die Steigungen der Trendlinien (Aktivierungsenergien) der zweiten Messzyklen der Messungen im Mikromesszustand sind deutlich steiler, als die der vierten Messzyklen der Messungen im Mikro/Makromesszustand (Abbildung 81, Tabelle 10).

Tabelle 10 Vergleich der Aktivierungsenergien Mikro zu Mikro/Makro

	200 μm ohne Korund	
	Mikro	Mikro/Makro
Ea ₁ [eV]	4,55	2,52
Ea ₂ [eV]	2,15	1,4

Die im Mikromesszustand gemessenen Elektroden zeigen gegen Ende des zweiten Messzyklus, bei hohen Frequenzen bereits eine deutliche Deformation der Halbkreisform (Abbildung 4646), bedingt durch eine vermutliche Degradation. Die im Mikro/Makromesszustand gemessenen Elektroden zeigten dieses Phänomen nicht. Dies lässt vermuten, dass die Temperatur der Mikroelektroden im Mikromesszustand in der Realität höher sein muss, als angenommen/berechnet. Für diese Annahme stehen außerdem die deutlich niedrigeren

gemessenen Widerstände der Mikroelektroden im Mikromesstand (Abbildung 81).

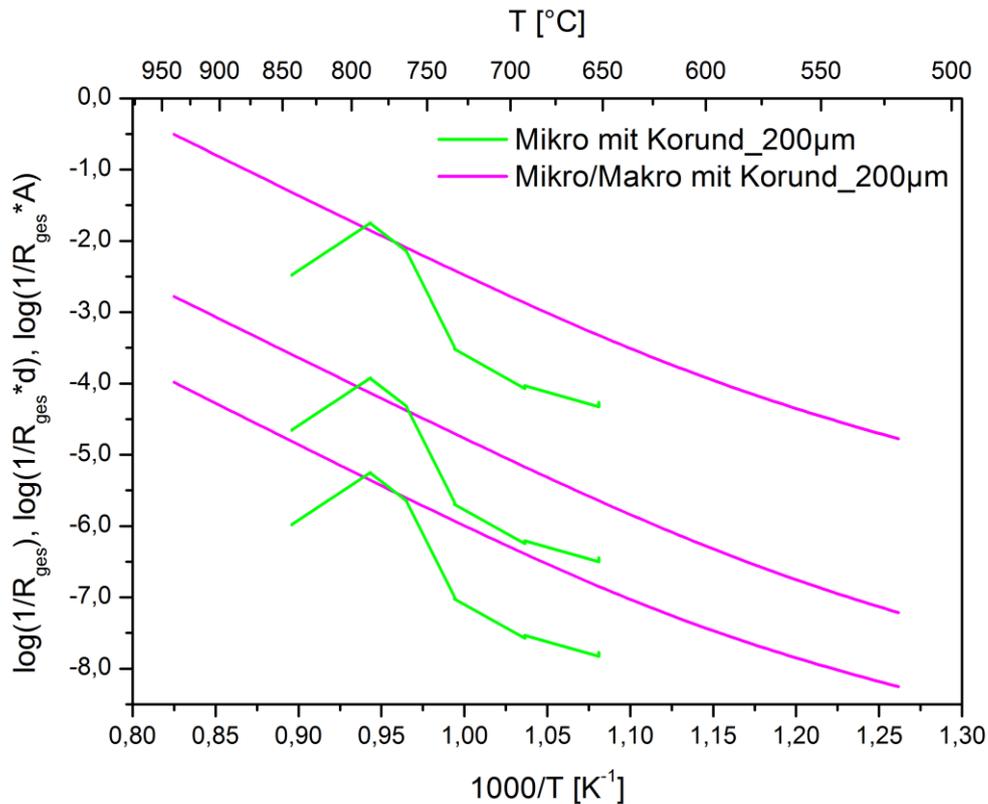


Abbildung 82 Arrheniusplot der Gesamtwiderstände von $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektroden mit Korundbeschichtung bezogen auf die freien Elektrodenflächen (oben)/3PG-Längen (Mitte) der Elektroden, Vergleich von Messungen im Mikro- und Mikro/Makromesstand

Der Vergleich der Messungen der korundbeschichteten Mikroelektroden zeigt größere Widerstände der Mikromesstand Messungen (Abbildung 82), vermutlich bedingt durch die Abkühlung der Proben durch die Korundbeschichtung. Dieser Effekt ist so ausgeprägt, dass die im Mikromesstand gemessenen Elektrodenwiderstände größer sind, als die der im Mikro/Makromesstand gemessenen Widerstände.

6.3 Experimente ohne erfolgreichen Ausgang

6.3.1 Ellipsometrie

Die Schichtdicke der auf YSZ (Crystec, Brechungsindex $n=2,15$) abgeschiedenen LSM Schichten wurde ebenfalls mit Ellipsometrie untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse waren jedoch von fragwürdiger Aussagekraft, da der für diese Methode benötigte Brechungsindex von LSM unbekannt ist. Die gemessenen Proben wurden unter gleichen Bedingungen (Tabelle 1) 30, 20, 10 Minuten mit PLD abgeschieden. Es ergaben sich nahezu idente Schichtdicken. Der unbekannte Brechungsindex wurde unter Subtraktion des $n(\text{YSZ})$ ebenfalls ermittelt (Tabelle 11).

Tabelle 11 PLD Abscheidezeiten und gemessene Brechungsindizes/Schichtdicken

Abscheidezeit [min]	Gemessene Brechungsindizes	Gemessene Schichtdicke [nm]
30	1,10	86,3
20	1,08	99,0
10	1,10	84,8

Auf Grund einer Unkenntnis des $n(\text{LSM})$ und nicht glaubwürdigen Schichtdickenergebnissen wurde diese Methode nicht weiter angewandt.

6.3.2 Aluminium Sputtern

Als Alternative zur Herstellung der Korundschichten mit PLD, wurde ebenfalls versucht diese durch Sputtern von Aluminium und anschließende Oxidation der metallischen Schichten zu erhalten. Dazu wurde ein Target (Aluminium >99,5 %, Schiekmetall Handel-GmbH) mit einem Kreisdurchmesser von 4,5 cm gefertigt. Die Beschichtung eines YSZ Substrats unter den Bedingungen in Tabelle 12 konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden, da die mit dem verwendeten Gerät (Leica/Baltec MED 020) erreichbaren Ströme zu gering waren.

Tabelle 12 Beschichtungsparameter Fa Leica

Ar Druck [mbar]	Target/Substrat Abstand [mm]	Strom [mA]
$6 \cdot 10^{-3}$	80	150
$8 \cdot 10^{-3}$	80	150
$1 \cdot 10^{-2}$	50	100
$4 \cdot 10^{-2}$	50	100

Die in Tabelle 12 gezeigten Parameter wurden von der Firma Leica übermittelt.

7 Zusammenfassung/Schlussfolgerungen

Diese Arbeit zeigt eine ausführliche Untersuchung der Abscheidebedingungen von Korund mit Pulsed Laser Deposition auf dem System LSM/YSZ sowie eine anschließende Charakterisierung mit REM und ^{18}O Tracer/TOF-SIMS Experimenten. Dabei wurde gezeigt, dass Substrattemperaturen von mehreren hundert Grad notwendig sind, um ein regelmäßiges Schichtwachstum zu erhalten. Der Bereich des Sauerstoffpartialdrucks ist zwischen $8,4 \cdot 10^{-4}$ mbar $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ mbar einzustellen, da bereits kleinste Abweichungen über diesen Bereich hinaus zu einem deutlichen Ansteigen an Schichtfehlern führten. Es konnte gezeigt werden, dass der Abstand zwischen Target und Substrat eine sensible Größe darstellt, welche auf sieben cm eingestellt wurde. Bereits Variationen von einem cm beeinflussten das Verhältnis von Teilchenenergie/Abstand in negativer Weise, erkennbar durch fehlerhafte Schichten.

Die Untersuchung der erhaltenen Schichten im REM ist bei Vergrößerungen von 10^5 eine gut geeignete Methode zur Vorkontrolle vor den kostenintensiven ^{18}O Tracer/TOF-SIMS Experimenten. Die mit Hilfe von TOF-SIMS erhaltenen Tiefenprofile und die daraus generierten Diffusionsprofile des Sauerstoffisotops ^{18}O gaben Auskunft über eine starke Verlangsamung der Sauerstoffzufuhr in LSM/YSZ durch Korund. Die Herstellung vollständig gasdichter Korundschichten war nicht möglich.

Der Einfluss des Ätzens im Mikrostrukturierungsprozess von LSM wurde mit Hilfe von REM und Impedanzspektroskopie an dichten, hoch definierten Mikroelektroden gezeigt. REM Aufnahmen zeigten bei einer Auflösung von 10^5 Veränderungen der Geometrie an den Randbereichen der Mikroelektroden durch Ionenstrahlätzen. Dabei handelte es sich um Abschrägungen der Konturen in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}$ bei $\varnothing=200 \mu\text{m}$ Elektrodendurchmesser. Im Mikromessstand „I-Pot“ wurden Wechselstrom-Impedanzmessungen mit Platin/Iridium Nadeln unter Raumatmosphäre durchgeführt. Diese zeigten in einem Frequenzbereich von 10^6 bis 10^2 Hz bei Temperaturen von 700-1000 °C, größer werdende Unterschiede bei kleiner werdenden Elektrodendurchmessern der Ionenstrahl geätzten Mikroelektroden, gegenüber den chemisch geätzten. Die Unterschiede bewegten sich im Bereich von 10^5 Ohm der Gesamtwiderstände bei $\varnothing=50 \mu\text{m}$ Elektrodendurchmessern und waren bei $\varnothing=200 \mu\text{m}$ bereits nahezu verschwunden. Es ist zu beachten, dass aufgetretene Veränderungen der Mikroelektroden, bedingt durch den Messvorgang, wesentlich stärkere Auswirkungen hin zu absteigenden Elektrodengrößen aufwiesen. Dies zeigte sich in zunehmenden Abweichungen von der idealen Halbkreisform hin zu kleinen Elektrodendurchmessern und somit einer zunehmenden Fehlerbehaftung der Beschreibung durch das Ersatzschaltbild. Die Auftragung der durch das in 3.2.3 beschriebene Ersatzschaltbild erhaltenen Einzelbeiträge der Impedanzen in Arrheniusplots, zeigte die gute Übereinstimmung der Messwerte der unterschiedlich geätzten Mikroelektroden. Diese Ergebnisse zeigen einen bei Impedanzmessungen vernachlässigbaren Einfluss der Ätzprozesse.

Brichzin et al. [20] konnten bereits eine Proportionalität des Polarisationswiderstandes zum Inversen der Elektrodenfläche zeigen. Die darauf basierende Vermutung, der ratenbestimmende Schritt der Sauerstoffreduktion beinhalte den Transport der Oxidionen durch das Elektrodenvolumen, konnte durch Messen verschiedener Elektrodendurchmesser und Skalieren der gemessenen Polarisationswiderstände mit der Fläche, ebenfalls gezeigt werden.

Die Charakterisierung der mit Korund beschichteten LSM Mikroelektroden mit Impedanzspektroskopie zeigte eine Verstärkung des Temperaturgradienten in den am Mikromessstand gemessenen Proben. Es wird vermutet, dass die hohe Wärmeleitfähigkeit der Korundbeschichtung diesem Effekt zu Grunde liegt. Die aus den kälteren Temperaturen resultierenden höheren Polarisationswiderstände der mit Korund beschichteten Elektroden, überwiegen sogar deren angenommene Erniedrigung, bedingt durch die größere Elektrodenfläche.

Die homogene Temperaturverteilung der Proben im Mikro/Makromessstand eliminierte den unerwünschten Effekt eines Temperaturgradienten. Dies spricht für die Vermutung der Kühlung der Elektrodenoberfläche durch Wärmeleitung der Korundbeschichtung. Die Impedanzmessungen zeigten kleinere Polarisationswiderstände der beschichteten Proben. Sinkende Polarisationswiderstände bei steigenden Elektrodenvolumina, gezeigt von Brichzin et al. [20] anhand der Messungen an unterschiedlich dicken Mikroelektroden, sind eine mögliche Ursache dieses Effekts. Dieser Effekt verschleiert einen, möglicherweise durch die wirkungsvolle Abdeckung der Dreiphasengrenze durch die Korundbeschichtung, entstehenden Anstieg des Polarisationswiderstands.

Ebenfalls gezeigt werden konnte, dass die mit dem in der Arbeitsgruppe verwendeten „Temperaturrechner“ aus der Leitfähigkeit von YSZ berechneten Elektrodentemperaturen eine Verschiebung der Messwerte um etwa 50 °C entlang der Abszisse im Arrheniusplot zu den im Mikro/Makromessstand gemessenen Temperaturen liefern. Dies resultiert wahrscheinlich aus einem elektronischen Schichtwiderstand innerhalb der Mikroelektroden.

Mit der Software „Labview“ konnte eine Steuerkonsole für das zur Erfassung der Substrattemperatur verwendete Pyrometer (HEITRONICS, KT 19.99) der PLD Anlage programmiert werden. Diese ermöglicht eine online Überwachung des Temperaturverlaufs über die gesamte Versuchsdauer, sowie die Messung einzelner Temperaturwerte.

8 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Betreuern Jürgen Fleig und Tobias Huber für die Möglichkeit zu dieser Arbeit bedanken.

Eigentlich hatte ich nicht vor eine Danksagung in dieser Arbeit unterzubringen, da meiner Meinung nach diejenigen denen ich zu danken habe, es von mir immer sofort und direkt gesagt und gezeigt bekamen. Außerdem werden viele von ihnen diese Arbeit ohnehin nie zu Gesicht bekommen.

Aber wie sooft ändert man doch seine Meinung und außerdem, was wäre eine Arbeit ohne einen Abschluss mit einer Danksagung.

Ich möchte mich also hiermit ganz herzlich bei allen aus der Arbeitsgruppe bedanken, die mir immer mit brauchbaren Ratschlägen und tatkräftiger Hilfe zur Stelle waren und sogar einige, für mich unlösbare Aufgaben übernommen haben.

Auch einige, nicht direkt zur Arbeitsgruppe gehörige Personen haben mir auf ihre Weise wirklich enorm geholfen und mir die Zeit hier sehr erleichtert. Zum einen wären das Wolfgang Tomischko, ohne den ich zahlreiche elektrotechnische Probleme nicht hätte lösen können, Herr Schwestka der mir einige Geräte zusammengebaut hat und auch sonst immer ein netter Gesprächspartner war und last but not least die Putzfrau die mich ständig, mit großteils völlig unverständlichen Geschichten zugeschwafelt hat.

Danke auch an meine unglaublich netten und witzigen Bürokollegen Gregor und Christoph aka „Detektivbüro die heiße Spur“.

Außerdem natürlich gilt ein großer Dank meinen Großeltern und Eltern die mir das Studium finanziert haben und mich sowohl während meiner Schul-, als auch meiner Universitätslaufbahn niemals unter Druck gesetzt haben.

Weiters noch vielen Dank Hermine, dass du mich vor zwei weiteren Jahren mit giftigen Chemikalien und einer noch weiter verkürzten Lebensdauer bewahrt hast.

Ebenfalls vielen, vielen Dank an Christian, Dominik, Jasmin, Agnes und Carolina die mir den Glauben an die Chemiker wiedergegeben haben und in denen ich wirklich tolle Freunde gefunden habe.

Das war es dann, genug der Sentimentalitäten, mach `s gut TU Wien.

- [1] G.J. La O, B. Yildiz, S. McEuen, Y. Shao-Horn, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) B427-B438.
- [2] S.B. Adler, *Chem Rev.*, 104 (2004) 4791-4843.
- [3] A. Atkinson, T.M.G.M. Ramos, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 259-269.
- [4] S.B. Adler, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001) 2117-2119.
- [5] H.T. J. Mizusaki, K. Tsuneyoshi and A. Sawata, *Electrochemical Society*, 138 (1991) 1867.
- [6] C. Ahamer, in: *Institut für Chemische Technologien und Analytik*, 2012.
- [7] G.M. Rupp, in: *Institut für chemische Technologien und Analytik*, TU Wien, 2012, pp. 3.
- [8] M. Gong, R.S. Gemmen, X. Liu, *Journal of Power Sources*, 201 (2012) 204-218.
- [9] B. Kenney, K. Karan, *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (2010) B1126-B1137.
- [10] J. Fleig, H.R. Kim, J. Jamnik, J. Maier, *Fuel Cells*, 8 (2008) 330-337.
- [11] S.B. Adler, X.Y. Chen, J.R. Wilson, *Journal of Catalysis*, 245 (2007) 91-109.
- [12] M.J.L. Østergård, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1971-1981.
- [13] M. Nagata, H. Hotta, H. Iwahara, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) 411-419.
- [14] J.P.W. K. Sasaki, R. Gschwend, M. Gödickemeier and L. J. Gauckler, *Electrochemical Society*, 143 (1996) 530.
- [15] H. Fukunaga, M. Ihara, K. Sakaki, K. Yamada, *Solid State Ionics*, 86-88, Part 2 (1996) 1179-1185.
- [16] A. Endo, M. Ihara, H. Komiyama, K. Yamada, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1191-1195.
- [17] A. Endo, H. Fukunaga, C. Wen, K. Yamada, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 353-358.
- [18] J. Van Herle, A.J. McEvoy, K. Ravindranathan Thampi, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1447-1454.
- [19] T. Ioroi, T. Hara, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Z.I. Takehara, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 1999-2004.
- [20] V. Brichzin, J. Fleig, H.U. Habermeier, G. Cristiani, J. Maier, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 499-507.

- [21] V. Brichzin, J. Fleig, H.U. Habermeier, J. Maier, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (2000) 403-406.
- [22] E. Koep, D.S. Mebane, R. Das, C. Compson, M. Liu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A592-A595.
- [23] J. Fleig, F.S. Baumann, V. Brichzin, H.R. Kim, J. Jamnik, G. Cristiani, H.U. Habermeier, J. Maier, *Fuel Cells*, 6 (2006) 284-292.
- [24] J. Fleig, in: *Max-Planck Institut für Festkörperforschung Stuttgart*, 2002.
- [25] J. Jamnik, J. Maier, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (2001) 1668-1678.
- [26] J. Jamnik, J. Maier, S. Pejovnik, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 4139-4145.
- [27] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of thin films*, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [28] G. Balakrishnan, P. Kuppusami, S.T. Sundari, R. Thirumurugesan, V. Ganesan, E. Mohandas, D. Sastikumar, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 3898-3902.
- [29] M. Kubicek, G. Holzlechner, in preparation
- [30] V.F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, 2012.
- [31] A.K. Opitz, J. Fleig, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 684-693.
- [32] H.F. Schlaak, *Handbuch der Mess- und Automatisierungstechnik* Springer Verlag, 2006.
- [33] P. Jeschke, K.H. Karsch, H.E. Schwiete, *Chemie Ingenieur Technik*, 35 (1963) 583-586.

9 Anhang

Dokumentation des Aufbaus des Verbindungskabels von Pyrometer (HEITRONICS, KT 19.99) und PC.

WT

Verbindungskabel RS232 – Heitronics KT19



Manual

Material

Buchse 12pol Binder 723 0901307012 RS Best.-Nr. 261-6051
Kabel LappKabel Unitronic® LiYY 10x0.14 mm² grau Conrad 602181
SubD9 Buchse RS Best.-Nr. 544-3749
SubD9 Gehäuse RS Best.-Nr. 674-2094

Verbindungsliste

KT19

SubD9 female

Kontakt	Funktion	Farbe	Funktion	Kontakt
G	RxD	rot	TxD	3
H	TxD	blau	RxD	2
J	RTS	grün	CTS	8
M	CTS	gelb	RTS	7
A	DTR	weiss	DSR	6
K	GND	schwarz	GND	5

Label

Verbindungskabel
RS232 –
Heitronics
KT19



DATENBLATT	0028xxx
UNITRONIC® LiYY	gültig ab : 23.05.2002

Verwendung

UNITRONIC® LiYY ist eine flexible Datenleitung, für Schwachstromanwendungen. Die Leitung ist für flexiblen Einsatz geeignet, jedoch nicht für hochflexible Anwendungen wie in Energieführungsketten und an ständig bewegten Maschinenteilen.

UNITRONIC® LiYY ist für Verwendung in trockenen und feuchten Räumen vorgesehen, jedoch nicht für Anwendungen im Freien.

Die Leitung entspricht im Aufbau, den Abmessungen und den Eigenschaften folgenden Vorschriften:

Aufbau

Aufbau	n Anlehnung an VDE 0812
Leiter	in Anlehnung an VDE 0812, jedoch unverzinkt ab 0,5 mm ² nach VDE 0295, Klasse 5
Farbcode	DIN 47100, ohne Farbwiederholung nach der 44. Ader (Ausnahme Farbfolge 4-adrige Leitung: weiß, braun, grün, gelb)
Aderisolation	PVC Mischung Y12 nach VDE 0207 Teil 4
Außenmantel	PVC Mischung YM2 nach VDE 0207, Teil 5
Mantelfarbe	kieselgrau (RAL 7032)

Technische Daten

Leiterwiderstand	0,14 mm ² 148 Ω/km, 0,25 mm ² 79,9 Ω/km 0,34 mm ² 57,5 Ω/km ab 0,5 mm ² nach VDE 0295
Isolation: spez. Durchgangswiderstand min. 10	GΩxcm nach VDE 0207, Teil 4
Induktivität	ca. 0,67 mH/km
Betriebsspannung Spitzenwert (nicht für Starkstromzwecke)	0,14 mm ² 350 V ≥ 0,25 mm ² 500 V
Prüfspannung	0,14 mm ² 1200 V ≥ 0,25 mm ² 1500 V
Mindestbiegeradius für flexiblen Einsatz:	10 x Leitungsdurchmesser
Temperaturbereich bewegt:	- - 5° C bis +70° C
festverlegt:	- 30° C bis +80° C

Brandverhalten flammwidrig nach VDE 0482, Teil 265-2-1 / IEC 60 332-1
(vormals VDE 0472, Teil 804, Prüfmethode B)

UNITRONIC® LiYY ist bei Raumtemperatur weitgehend beständig gegen Säuren, Laugen und bestimmte Öle.

ausgearbeitet von: TE-K:	Dokument: DB0028202_2DE	Blatt 1 von 1
-----------------------------	-------------------------	---------------

LAPP KABEL STUTTGART UNITRONIC® LiYY



Application

UNITRONIC® LiYY are data transmission cables, which have been developed of proven types and based on the specification VDE 0812. They are also used as control and signal cables in electronics of computer systems, electronic control equipment, scales, etc.

Special Feature

The robust outer sheath gives strength to the cable as well as high flexibility. Despite the large number of conductors, UNITRONIC® LiYY data transmission cables have small outer diameters. UNITRONIC® LiYY data transmission cables have coloured cores coded in acc. to DIN 47100, see page T9, but without colour repetition.

Note

Special outer sheath colours on request (minimum quantities!). About deviations to the standard range, for example cores, outer sheaths, special screening techniques and extended temperature ranges, please consult our technical adviser.

Cable Make-up

Fine or multi-wire (0,34 mm²) strands of plain copper wires, PVC-based core insulation, cores twisted in pairs, various colours acc. to DIN colour code, outer sheath of special PVC-based compound, flame-retardant according to VDE 0482, part 265-2-1/ IEC 60332-1 (acc. to VDE 0472 part 804 test type b), pebble grey (RAL 7032).

Technical Data

Minimum bending radius for flexing: 15 x cable diameter

Temperature range: static: -30 °C up to +80 °C

Conductor stranding: strands, fine wire 0,34 mm² 7-wire

Core ident code: DIN 47100, chart T9, without colour repetition

Conductor resistance: see chart T11

Insulation: specific insulation resistance: > 20 GOhm x cm

Mutual capacitance: approx. 120 nF/km

Inductance: approx. 0,65 mH/km

Peak working voltage: (not for purposes of power/highvoltage current) 250 V

Test voltage: 0,14 mm²: 1200 V > 0,14 mm²: 1500 V

In accordance to: VDE 0812

Part number	No. of cores and mm ² per conductor	Approx. outside diameter in mm	Copper weight kg/km	Approx. weight kg/km	Part number	No. of cores and mm ² per conductor	Approx. outside diameter in mm	Copper weight kg/km	Approx. weight kg/km
UNITRONIC® LiYY									
0028 202	2 x 0,14	3,2	2,7	13,2	0028 330	30 x 0,25	10,3	72,0	155,0
0028 203	3 x 0,14	3,4	4,5	16,0	0028 332	32 x 0,25	10,7	76,8	164,0
0028 204	4 x 0,14	3,6	5,4	18,9	0028 336	36 x 0,25	11,1	86,4	182,2
0028 205	5 x 0,14	3,9	6,7	22,2	0028 337	37 x 0,25	11,4	88,8	185,0
0028 207	7 x 0,14	4,2	9,4	28,4	0028 340	40 x 0,25	12,0	96,1	200,0
0028 208	8 x 0,14	4,9	10,8	35,2	0028 350	50 x 0,25	12,9	120,0	257,1
0028 210	10 x 0,14	5,2	13,5	41,2	0028 361	61 x 0,25	13,7	146,4	305,2
0028 212	12 x 0,14	5,6	16,2	48,4					
0028 214	14 x 0,14	5,8	18,9	52,9	0028 402	2 x 0,34	4,2	6,6	22,2
0028 216	16 x 0,14	6,1	21,6	59,1	0028 403	3 x 0,34	4,4	9,8	31,0
0028 220	20 x 0,14	7,0	27,0	70,8	0028 404	4 x 0,34	4,8	13,1	43,2
0028 221	21 x 0,14	7,2	28,4	76,9	0028 405	5 x 0,34	5,5	16,3	53,8
0028 225	25 x 0,14	7,8	33,6	87,2	0028 407	7 x 0,34	5,9	22,8	62,0
0028 228	28 x 0,14	7,8	37,8	103,2	0028 408	8 x 0,34	7,1	26,1	73,1
0028 230	30 x 0,14	8,0	40,5	108,4	0028 410	10 x 0,34	7,6	32,6	82,0
0028 236	36 x 0,14	8,6	48,6	126,8	0028 412	12 x 0,34	7,8	39,2	102,0
0028 237	37 x 0,14	8,9	49,7	118,0	0028 414	14 x 0,34	8,2	45,7	109,0
0028 240	40 x 0,14	9,3	54,0	139,1	0028 416	16 x 0,34	8,7	52,0	127,0
0028 244	44 x 0,14	9,6	59,4	152,9	0028 420	20 x 0,34	9,6	65,2	159,3
0028 250	50 x 0,14	10,4	67,5	170,9	0028 421	21 x 0,34	10,4	69,0	167,0
0028 256	56 x 0,14	10,7	75,2	187,0	0028 425	25 x 0,34	11,2	81,6	190,0
					0028 430	30 x 0,34	11,6	98,0	226,0
0028 302	2 x 0,25	3,8	4,8	18,0	0028 432	32 x 0,34	12,1	104,4	245,0
0028 303	3 x 0,25	4,0	7,2	22,0	0028 436	36 x 0,34	12,5	118,0	284,0
0028 304	4 x 0,25	4,3	9,6	26,2	0028 440	40 x 0,34	13,5	131,0	317,0
0028 305	5 x 0,25	4,7	12,0	31,0	0028 450	50 x 0,34	15,0	163,0	407,0
0028 307	7 x 0,25	5,1	16,8	42,0					
0028 308	8 x 0,25	6,2	19,2	49,2	0028 502	2 x 0,5	4,7	9,6	40,0
0028 310	10 x 0,25	6,8	24,0	58,0	0028 503	3 x 0,5	5,0	14,4	47,0
0028 312	12 x 0,25	7,0	28,8	67,0	0028 504	4 x 0,5	5,6	19,2	56,0
0028 314	14 x 0,25	7,3	33,6	75,3	0028 505	5 x 0,5	6,1	24,0	65,0
0028 316	16 x 0,25	7,7	38,4	84,3	0028 507	7 x 0,5	6,9	33,6	82,0
0028 318	18 x 0,25	8,1	43,2	93,0	0028 508	8 x 0,5	8,0	38,4	90,0
0028 320	20 x 0,25	8,6	48,0	102,0	0028 510	10 x 0,5	8,6	48,0	117,0
0028 325	25 x 0,25	9,6	60,0	134,0	0028 512	12 x 0,5	8,9	58,0	133,0
					0028 516	16 x 0,5	10,2	77,0	170,0

No cutting charge for standard stock units (50, 100, 250, 500, 1000 m). Please declare us your desired design (e.g. 1 x 500 m drum or 5 x 100 rings). Rings < 30 kg, beyond automatically drums.