



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY

DIPLOMARBEIT

Stromgetriebener Einbau und Diffusion von Tracerionen in Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid

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

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

durch

Matthias Gerstl
Kupkagasse 6/3
1080 Wien

20.10.2008

Unterschrift

1. Danksagung

Neben unzähligen notwendigen Zeugnissen, Urkunden und anderen offiziellen Formularen muss man zur Zulassung zur letzten Diplomprüfung auch bestätigen, dass man die vorliegende Arbeit selbst verfasst hat, also kein Plagiat einreicht. Nun habe ich tatsächlich die folgenden Seiten, und es sind deren nicht wenige, allein geschrieben, aber ganz ohne fremde Hilfe hätte ich das wohl nicht geschafft. Deshalb möchte ich an dieser Stelle den Menschen, die zum Erfolg meiner Arbeit beigetragen haben, danken.

Univ.Prof. Dipl.-Phys. Dr. Jürgen Fleig, der durch seine hervorragenden Vorlesungen mein Interesse an seinem Fachgebiet geweckt hat, mir ein interessantes Thema für meine Arbeit vorgeschlagen hat und mir immer mit Rat zur Seite gestanden ist.

Univ.Ass. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Martin Ahrens, über dessen Wissen ich stets frei verfügen konnte und der mir die Bedienung seiner PLD-Anlage recht bedenkenlos erlaubte.

Mag.rer.nat. Arno Schintlmeister, der trotz seines gedrängten Messprogramms auf der TOF-SIMS immer Zeit fand meine Proben zu messen und die Ergebnisse mit mir zu besprechen.

In alphabetischer Reihenfolge Alexander Opitz, David Glück, Elmar Völkl, Judith Januschewsky, allesamt Diplom Ingenieure, sowie Dipl.-Chem. Till Frömling, mit denen geteiltes Leid im Labor halbes Leid war und deren mir praktische Tipps und wissenschaftlichen Hilfestellungen meine Arbeit erleichterten.

Meinen Kollegen aus dem Jahrgang 2003 mit denen ich mich durch die bürokratischen Hürden eines Studiums in einem auslaufenden Studienplan geschlagen und durch wechselseitige Motivation dieses Studium einigermmaßen schnell beendet habe.

Außerhalb der Welt der Wissenschaft danke ich:

Meinen Eltern für freie Kost & Logis, klassische Erziehung, Liebe und ihren Sinn für Humor, den sie auch in diesem Absatz an der richtigen Stelle einzusetzen werden wissen, selbiges gilt auch für „die Lilly“.

Meinen Geschwistern, Freundinnen und Freunden, die mich in vielen schönen Stunden daran erinnerten, dass es in der Welt mehr gibt, als die Schule, das Bundesheer, die Uni und Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid.

2. Abstract

In der Untersuchung von ionisch leitenden Stoffen ist die Impedanzspektroskopie zu Recht die Standardmethode der Charakterisierung und Quantifizierung der darin ablaufenden ionischen Transportprozesse. Bei manchen Fragestellungen stößt diese Methode jedoch an ihre Grenzen, wie z.B. bei der Bestimmung von Diffusionspfaden. Für ebensolche Zwecke werden Diffusionsexperimente mit Tracerionen durchgeführt. Bei vielen Materialien ist aber oft der Einbau der Markierstoffe in signifikanter Konzentration nicht einfach zu bewerkstelligen.

In dieser Arbeit wird an zwei Modellsystemen gezeigt, wie mit stromgetriebener Tracerimplantation gefolgt von TOF-SIMS Untersuchungen Diffusionseffekte beobachtet werden können. Außerdem wird ein mathematisches Modell abgeleitet mit dem Vorhersagen über das Ergebnis solcher Versuche möglich werden. Das erste untersuchte System war ein Bikristall aus Bariumfluorid und Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ), in dem mit Hilfe eines elektrischen Feldes aus dem Bariumfluorid Fluor in YSZ implantiert wurde. Das zweite System war eine dünne YSZ Schicht auf Magnesiumoxid, in durch eine Lanthan-Strontium-Cobaltoxid Elektrode ^{18}O elektrisch eingebaut wurde. Die Messungen der erhaltenen Diffusionsprofile mittels TOF-SIMS zeigten, dass tatsächlich Einbau und Diffusion stattgefunden hat. Zusätzlich wurden die angesprochenen Systeme impedanzspektroskopisch untersucht und ihre elektrischen Eigenschaften quantifiziert.

In the research of ion-conducting materials impedance-spectroscopy has become the favoured method of characterisation and quantification of transport processes of ions in the materials under focus. When investigating, for example, diffusion pathways, impedance spectroscopy alone can not answer the questions raised. Therefore, additional experiments with tracer-ions are conducted. However it is not always an easy task to achieve a significant concentration level of these tracers in numerous materials of interest.

In this work investigations on two model systems are presented in order to demonstrate the possibilities of current-driven tracer-implantation in combination with TOF-SIMS analyses to study diffusion processes. In the course of these studies a mathematic model has been derived which enables prediction of the results of such experiments. The first model system was a bicrystal consisting of a barium-fluoride single crystal and a single crystal of yttria-stabilised-zirconia (YSZ). Using an electric field fluoride-ions were forced out of the barium-fluoride and implanted into the YSZ. In a second experimental set-up ^{18}O was electrically driven into a thin layer of YSZ on a magnesia single crystal by means of an electrode of lanthanum-strontium-cobalt-oxide. Subsequent measurements of the resulting concentration profiles via TOF-SIMS proved that the implementation was successful and diffusion was observed. Additional analyses of the electrical properties of these systems were conducted using impedance spectroscopy.

3. Inhaltsverzeichnis

1. DANKSAGUNG	2
2. ABSTRACT	3
3. INHALTSVERZEICHNIS	4
4. EINLEITUNG	6
4.1. Allgemeines	6
4.2. Die Festoxidbrennstoffzelle	7
4.2.1. Energiegewinnung in einer Brennstoffzelle	7
4.2.2. Aufbau einer Festoxidbrennstoffzelle	8
5. PROBLEMSTELLUNG	11
5.1. Motivation	11
5.2. Ziel	11
5.3. Vorgehensweise	11
5.3.1. YSZ/BaF ₂ -Bikristall	11
5.3.2. Dünne YSZ-Schicht	12
6. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	14
6.1. Ladungstransport in ionischen Festkörpern	14
6.1.1. Defekte	14
6.1.2. Masse- und Ladungstransport	18
6.2. Stromgetriebene Tracerimplantation	22
6.2.1. Wieso stromgetriebene Tracerimplantation?	22
6.2.2. Mathematisches Modell ^[13, 14]	23
6.3. Impedanzspektroskopie	28
6.3.1. Einleitung	28
6.3.2. Grafische Darstellung der Messergebnisse	29
6.3.3. Interpretation der Impedanzdaten	29
6.4. Verwendete Materialien	32
6.4.1. Zirkoniumdioxid	32
6.4.2. Bariumfluorid	32
6.4.3. Magnesiumoxid	33
6.4.4. Lanthan-Strontium-Cobaltoxid	33
6.5. Methoden	33
6.5.1. Pulsed Laser Deposition: PLD	33
6.5.2. Sputtern von Metallschichten	35
6.5.3. Fotolithografie	36
6.5.4. Impedanzspektroskopie	39

7. EXPERIMENTELLES	40
7.1. Stromgetriebener Fluoreinbau in YSZ	40
7.1.1. Probenherkunft und Präparation	40
7.1.2. Impedanzspektroskopische Untersuchungen	40
7.1.3. Fluor-Implantation in YSZ	43
7.2. Herstellung und Analyse einer dünnen YSZ-Schicht auf Magnesiumoxid	45
7.2.1. Verwendete Materialien	45
7.2.2. Herstellung der Proben	45
7.2.3. Impedanzmessungen	48
7.2.4. O^{18} Implantation	50
8. ERGEBNISSE	52
8.1. Fluor-Implantation in YSZ	52
8.1.1. Indikation für die stromgetriebene Tracer Implantation	52
8.1.2. Elektrische Eigenschaften der gemessenen Kristalle	54
8.1.3. Diffusion von Fluor in YSZ	72
8.1.4. Schlussfolgerungen	77
8.2. ^{18}O Implantation in eine dünne YSZ Schicht	78
8.2.1. Analyse der Schicht	78
8.2.2. XRD-Untersuchungen	78
8.2.3. ^{18}O Diffusion	88
8.2.4. Schlussfolgerungen	89
9. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	90
10. LITERATURVERZEICHNIS	91
11. ANHANG	94

4. Einleitung

4.1. Allgemeines

In den letzten Jahren und Jahrzehnten wird aufgrund der zunehmenden Verknappung und der unsicheren Versorgungslage fossiler Rohstoffe immer intensiver nach alternativen Formen der Energiegewinnung geforscht. Aber auch vorhandene und etablierte Technologien der Energiespeicherung, wie Batterien und Akkumulatoren, stoßen aufgrund der steigenden Anforderung der Verbrauchersysteme an ihre Grenzen. Neben einem grundsätzlichen Umdenken der Gesellschaft im Umgang mit natürlichen Ressourcen und deren Einsatz ist auch die Wissenschaft gefragt für diese immer dringlicher werdenden Probleme Lösungen anzubieten.

Die Brennstoffzellentechnologie ist eines von mehreren in Diskussion stehenden Konzepten zum oben genannten Thema. Gleich zu Beginn sei festgehalten, dass es nicht, wie man manchmal den Eindruck vermittelt bekommt, nur eine Brennstoffzellentechnologie gibt, sondern, je nach Einteilung, bis zu sechs.

Tabelle 1: Verschiedene Typen von Brennstoffzellen^[1]

Bezeichnung	Elektrolyt	Mobiles Ion	Gas an Anode	Gas an Kathode	Temperatur [°C]
Alkalische Brennstoffzelle	KOH	OH^-	H_2	O_2	< 80
Polymerelektrolyt-brennstoffzelle	Polymer-Membran	H^+	H_2	O_2	10-120
Direktmethanol-Brennstoffzelle	Polymer-Membran	H^+	CH_3OH	O_2	90-120
Phosphorsäure-Brennstoffzelle	H_3PO_4	H_3O^+	H_2	O_2	200
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle	Alkali-Carbonatschmelzen	CO_3^{2-}	H_2 , CH_4 , Kohlegas	O_2	650
Festoxid-Brennstoffzelle	Oxidkeramischer Elektrolyt	O^{2-}	H_2 , CH_4 , Kohlegas	O_2 (Luft)	800-1000

Diese Typen von Brennstoffzellen wurden und werden alle vor dem Hintergrund verschiedener Anwendungsgebiete entwickelt. Diese reichen von der Raumfahrt über die Alternative von Akkumulatoren in Kleingeräten bis zur dezentralen Energieversorgung. Manche Typen werden schon standardmäßig angewendet, wie z.B. die Alkalische Brennstoffzelle im Spaceshuttle, die meisten anderen Typen befinden sich aber noch im Entwicklungsstadium bzw. kurz vor der Markteinführung.

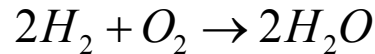
Für den Bereich der dezentralen Energieversorgung soll hier die Festoxidbrennstoffzelle (engl. Solid Oxide Fuel Cell oder SOFC) beleuchtet werden. Im Vergleich zu anderen Brennstoffzellen ist sie überaus tolerant, was die Qualität und Zusammensetzung des Brenngases betrifft und relativ wartungsfrei. Der große Nachteil dieses Typs ist vor allem die zum Betrieb notwendige hohe Temperatur und ein guter Teil der Forschung auf diesem Gebiet dient der Entwicklung von Elektrolyten, die eine niedrigere Temperatur zulassen^[2]. Weiteres Verbesserungspotential gibt es bei den Elektrodenmaterialien, die vor allem bei den angestrebten niedrigeren Temperaturen unter 800°C nur unbefriedigende Eigenschaften in Bezug auf Leitfähigkeit und Einbaukinetik haben^[3]. Es gibt aber bereits Firmen, die kommerziell SOFCs vertreiben^[4].

4.2. Die Festoxidbrennstoffzelle

4.2.1. Energiegewinnung in einer Brennstoffzelle

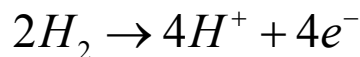
Trotz der Vielzahl an Typen ist das Grundprinzip der Energiegewinnung in einer Brennstoffzelle stets das gleiche. Als Basis dient die Wasserstoff-Knallgasreaktion:

Gleichung 1: Die Wasserstoffknallgasreaktion

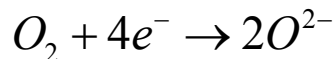


Zerlegt man Gleichung 1 in ihre Teilreaktionen, so ergeben sich Gleichung 2 und Gleichung 3.

Gleichung 2: Teilreaktion des Wasserstoffs



Gleichung 3: Teilreaktion des Sauerstoffs



Wie man unschwer erkennt werden in einer Teilreaktion Elektronen freigesetzt, die in der anderen Teilreaktion wieder verbraucht werden. Lässt man diese Prozesse räumlich getrennt ablaufen, so ergibt sich ein Elektronenüberschuss und ein Elektronenmangel oder mit anderen Worten eine elektrische Spannung, die genutzt werden kann.

Das Reizvolle an diesem Ansatz ist, dass der elektrische Strom direkt aus der chemischen Reaktion gewonnen wird, im Gegensatz zur Verbrennung des Wasserstoffs zum Antrieb einer Gasturbine oder eines Ottomotors. Die Vorteile werden offensichtlich, wenn man den theoretischen Wirkungsgrad von galvanischen Elementen, zu denen auch die Brennstoffzelle gehört, mit dem einer Wärmekraftmaschine vergleicht. Der theoretische Wirkungsgrad eines galvanischen Elements ist definiert als Verhältnis von maximal erhältlicher elektrischer Energie

Gleichung 4: Freie Enthalpie eines galvanischen Elements

$$-nFE_0 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

zur Reaktionsenthalpie ΔH der Zellreaktion ^[5]:

Gleichung 5: Theoretischer Wirkungsgrad eines galvanischen Elements

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

Für eine freiwillig ablaufende, exotherme Reaktion ist ΔG und ΔH negativ, ist zusätzlich $\Delta S > 0$, so sind theoretische Wirkungsgrade von über 100% möglich, wobei der Umgebung Wärme entzogen wird. Für die Wasserstoffknallgasreaktion errechnet sich bei Standardbedingungen ($T = 298K$) $\eta_{th} = 0,83$. Da $\Delta S < 0$ ist muss auch der Wirkungsgrad unter 1 bleiben.

Im Anwendungsfall muss die Zellspannung E_0 in Gleichung 4 noch um auftretende Überspannungen, sowie den Elektrolytwiderstand korrigiert werden ^[6]:

Gleichung 6: Effektives Zellpotential

$$E_{eff} = E_0 - I \cdot R_{Elektrolyt} - U_{excess}$$

Trotz dieser Einschränkungen erreichen Festoxidbrennstoffzellen Effizienzwerte von bis zu 75% ^[4, 6].

Bei einer Wärmekraftmaschine wird maximal der Wirkungsgrad

Gleichung 7: Theoretischer Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine

$$\eta_{th} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

erreicht^[5]. T_2 und T_1 sind hier die obere bzw. unter Arbeitstemperatur der Maschine. Aus der Definition ergibt sich, dass der Wirkungsgrad nie größer als 1 sein kann. Für Ottomotoren liegt der Wert sogar nur bei 0,5 und im Gebrauch noch deutlich darunter.

Dieser Umstand und die Tatsache, dass für eine Brennstoffzelle keine beweglichen Teile nötig sind, machen die Brennstoffzelle zu einer lohnenden Alternative.

4.2.2. Aufbau einer Festoxidbrennstoffzelle

Zur technischen Realisierung einer Brennstoffzelle werden folgende Bauelemente benötigt:

- Ein Elektrolyt zur Trennung der Wasserstoff- und Sauerstoffteilreaktionen
- Elektroden zur Kontaktierung des Elektrolyten und zum Austausch der frei werdenden Elektronen. Anode und Kathode müssen dabei getrennt behandelt werden.
- Eine elektrische Verbindung mit einem Verbraucher zwischen den Elektroden

In Tabelle 1 sieht man, dass sich die verschiedenen Typen der Brennstoffzellen durch den, meist namensgebenden, Elektrolyten unterscheiden. Er gibt im Wesentlichen das Temperaturregime vor in dem die Brennstoffzelle betrieben wird und bestimmt im Zusammenspiel mit den eingesetzten Elektrodenmaterialien die Eigenschaften des Systems.

In Abbildung 1 ist nun der Aufbau einer Festoxidbrennstoffzelle dargestellt.

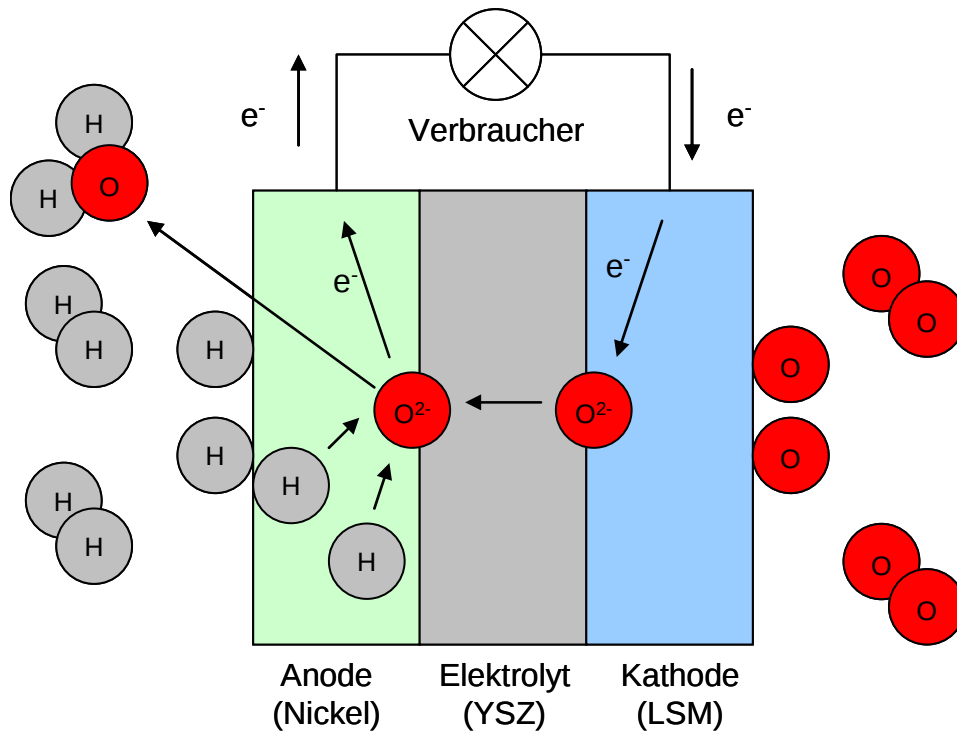


Abbildung 1: Aufbau und Funktion einer Festoxidbrennstoffzelle

Sauerstoffmoleküle werden von der Kathode gespalten, reduziert und in den Elektrolyten aus Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ, siehe Kapitel 6.4.1) eingebaut. Im Elektrolyten wandern die Sauerstoff-Ionen zur Anode. Dort reagieren sie an der Drei-Phasengrenze zwischen Nickel, YSZ und dem Gasraum mit den an Nickel adsorbierten Wasserstoffatomen zu Wasserdampf. Der Wasserstoff gibt dabei Elektronen ab, die zur Kathode fließen, womit der Prozess abgeschlossen ist.

Im Folgenden sollen die einzelnen Bauelemente besprochen werden.

4.2.2.1. Anode

Als Anodenmaterial hat sich Nickel bewährt, dieses katalysiert die Spaltung des H_2 -Moleküls weit effektiver als andere in Frage kommenden Metalle^[5]. Um die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Nickels mit dem YSZ-Elektrolyten auszugleichen, wird die Nickelanode in ein YSZ-Skelett eingesintert. Die daraus resultierende Porosität und damit große Drei-Phasengrenze, sowie die erwähnten katalytischen Eigenschaften machen die Anode zu einem kinetisch und thermodynamisch effektiven Bauteil.

4.2.2.2. Kathode

Für die Kathode werden elektrisch leitende Perowskite wie dotiertes LaMnO_3 oder LaCoO_3 verwendet. Die Eigenschaften in Bezug auf die katalytische Aktivität für die Sauerstoffreaktion sind vor allem für niedrige Temperaturen noch unbefriedigend, weshalb intensive Forschungen auf diesem Gebiet im Laufen sind. Als ein mögliches Kathodenmaterial für künftige SOFCs ist $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Gespräch, siehe dazu Kapitel 6.4.4.

4.2.2.3. Elektrolyt

Elektrolyte in Festoxidbrennstoffzellen werden aus Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid hergestellt. Der Vorteil dieses Materials ist, dass selektiv nur Sauerstoff-Ionen die Membran passieren können, Cross-Over Effekte, die bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle das größte

Problem darstellen^[7] sind somit ausgeschlossen. Allerdings erreicht das Material eine akzeptable Leitfähigkeit erst bei Temperaturen um 700°C, was eine längere Vorheizphase nötig macht und eine Einschränkung für die in Diskussion stehende Elektrodenmaterialien darstellt. Weitere Informationen sind in Kapitel 6.4.1 zusammengestellt.

Um die ohmschen Verluste auch bei niedrigen Temperaturen in Grenzen zu halten, wird nach Möglichkeiten gesucht, die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erhöhen^[2]. Ein anderer Zugang ist es, den Elektrolyten möglichst dünn zwischen die Elektroden zu applizieren, was sich ebenfalls positiv auf den Widerstand auswirkt. In der jüngeren Literatur finden sich dazu Leitfähigkeitswerte die weit über den erwarteten Effekt der dünneren Schicht hinausgehen.^[8] andere Studien zeigen den genau gegenteiligen Effekt^[9].

5. Problemstellung

5.1. Motivation

Im vorangegangenen Kapitel wurde ausgeführt, dass die Brennstoffzellentechnologie eine zukunftsweisende Möglichkeit der Energiegewinnung darstellt. Als Beispiel wurde die Festoxidbrennstoffzelle herausgegriffen und deren Vorteile, sowie offene Probleme diskutiert. Es wird angestrebt, eine niedrigere Betriebstemperatur zu erreichen, weshalb neue Materialien mit verbesserten Eigenschaften gesucht werden. Dabei ist eine Verbesserung der Elektroden genauso gefragt wie eine Optimierung des Elektrolyten, z.B. durch kleinere Schichtdicken für einen schnelleren Transport der Sauerstoffionen.

Es ist aber genauso wichtig, Werkzeuge zur Verfügung zu haben, die eine detailreiche Analyse der neuen Materialien und Methoden ermöglichen. Die Impedanzspektroskopie ist hier gut einsetzbar um verschiedene elektrochemische Prozesse durch einfache Messungen sichtbar zu machen und zu quantifizieren. Für gewisse Fragestellungen reichen aber die Möglichkeiten der Impedanzspektroskopie nicht mehr aus, wie zum Beispiel die direkte Messung von Diffusionsprofilen oder die Sichtbarmachung von Diffusionspfaden. Eine Lösung dieser Probleme würde neue Erkenntnisse über die Leitungsmechanismen in dünnen YSZ-Schichten ermöglichen.

Insbesondere könnte geklärt werden, ob gesteigerte spezifische Leitfähigkeiten in dünnen YSZ-Schichten^[8] tatsächlich über höheren Einfluss der Grenzflächen erklärt werden können. Bei entsprechenden Ergebnissen könnte eine solche Methode auch für Forschungen an anderen Materialien wie z.B. SrTiO_3 oder $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ zum Einsatz kommen.

5.2. Ziel

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass mit stromgetriebenem Einbau von Tracerionen in Kombination mit Sekundär Ionen Massenspektrometrie (SIMS) Diffusionsprofile in YSZ gemessen werden können und somit eine Möglichkeit darstellen, die unter 5.1 angesprochenen Aufgaben zu lösen.

Dazu wurden zwei Modellsysteme untersucht:

- Ein YSZ/ BaF_2 Bikristall
- Eine dünne YSZ-Schicht auf einem MgO-Einkristall

Deren strukturelle und elektrische Eigenschaften sollen erfasst werden und aufgrund der dadurch gewonnenen Erkenntnisse Markierstoffe eingebaut und Diffusionsprofile gemessen werden. Als Grundlage für das zweite System müssen dünne YSZ-Schichten kristallin hergestellt werden.

5.3. Vorgehensweise

Im Folgenden sollen die notwendigen Arbeitsschritte kurz in logischer Reihenfolge aufgelistet werden. Eine detaillierte Beschreibung der Experimente und der Ergebnisse findet sich in den Kapiteln 7 und 8.

5.3.1. YSZ/ BaF_2 -Bikristall

Bei diesem Versuch werden ein YSZ- und ein BaF_2 Einkristall aufeinander gelegt und durch elektrischen Strom Fluor-Ionen aus dem BaF_2 in das YSZ getrieben.

- **Impedanzspektroskopie**

Zur Erfassung der elektrischen Eigenschaften werden YSZ und BaF₂ Ein- und Bikristalle, sowie ein gemischter Bikristall impedanzspektroskopisch untersucht.

- **Modellierung**

Eine mathematische Modellierung des Systems des gemischten Bikristalls, unter Einbeziehung der Impedanzdaten, lässt Vorhersagen über die notwendigen Parameter für die stromgetriebene Tracerimplantation zu. Weiters zeigt sie, dass trotz stromgetriebenem Einbau ein durch Konzentrationsgradienten verursachtes Diffusionsprofil messbar ist. Eine genauere Beschreibung ist in Kapitel 6.2.2 zu finden.

- **Tracer-Implantation**

Die Implantation erfolgt mit einem konstanten Strom über eine zuvor berechnete Zeit.

- **Analyse mit Röntgendiffraktion**

Mögliche Änderungen in der Kristallstruktur durch eingebautes Fluor werden über Röntgendiffraktion geklärt.

- **Analyse mit TOF-SIMS**

Zuletzt wird das eingestellte Diffusionsprofil des Markierstoffs mit Time-of-Flight-SIMS (TOF-SIMS) Analyse gemessen und mit dem berechneten Profil verglichen.

5.3.2. Dünne YSZ-Schicht

In diesem Versuch sollen ¹⁸O Isotope elektrisch getrieben in eine dünne YSZ-Schicht eingebaut und das Diffusionsverhalten gemessen werden.

- **Pulsed Laser Deposition von YSZ**

Als ersten Schritt muss die YSZ-Schicht mittels PLD auf das Substrat aufgebracht werden.

- **Messung der Schichtdicke**

Die Messung der Schichtdicken erfolgt mit Weißlichtinterferometrie, Dektak-Profilometer und Reflektometrie, sowie über empirisch bestimmte Sputterkoeffizienten in einer TOF-SIMS Analyse.

- **Analyse mit Röntgendiffraktion**

Zur Überprüfung der Schichtqualität wird Röntgendiffraktion angewandt.

- **Pulsed Laser Deposition von LSC**

Als Elektrodenmaterial wird La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ} (LSC) ebenfalls mit PLD aufgetragen.

- **Mikrostrukturierung der LSC-Schicht**

Die LSC-Schicht wird durch Fotolithografie mikrostrukturiert um einen örtlich genau bestimmten Einbau des Tracers zu ermöglichen.

- **Impedanzspektroskopie**

Die elektrischen Eigenschaften der YSZ-Schicht sollen durch Impedanzspektroskopie mit anderen Substanzen verglichen werden.

- **Modellierung**

Die mathematische Modellierung kann analog zum YSZ/BaF₂ System durch leichte Modifikationen erfolgen.

- **Tracer-Implantation**

Die Implantation erfolgt über einen konstanten Strom über eine zuvor berechnete Zeit.

- **Analyse mit TOF-SIMS**

Abschließend kann das Konzentrationsprofil des Markierstoffs mittels TOF-SIMS gemessen werden.

6. Theoretische Grundlagen

6.1. Ladungstransport in ionischen Festkörpern

6.1.1. Defekte

Für viele wissenschaftliche Fragestellungen ist das Modell eines idealen Kristalles hinreichend genau, bzw. eine zulässige Vereinfachung wie zum Beispiel bei manchen kristallographischen Fragestellungen oder Simulationsrechnungen von Festkörpern. Man nimmt hierbei ein in alle Raumrichtungen unendlich ausgedehntes Atomgitter an, das durch wiederholtes Aneinanderfügen eines kleinsten irreduziblen Elements, der Elementarzelle, aufgespannt werden kann. Grenzflächen, Versetzungen und Punktdefekte sind in diesem Modell nicht berücksichtigt.

Da aber Punktdefekte, d.h. Atome oder Ionen, die sich außerhalb ihrer Gitterposition befinden oder schlicht fehlen verantwortlich für den Ladungstransport in Festkörpern sind, muss ein Modell zu ihrer Beschreibung gefunden werden.

6.1.1.1. Kröger-Vink-Notation^[10] von Punktdefekten

Die Kröger-Vink Notation ermöglicht eine eindeutige Beschreibung von Punktdefekten in einem Kristallgitter, die Darstellung folgt dabei der Syntax:

$$S_P^L$$

S bezeichnet die Spezies z.B.

- Atome oder Ionen (Al, Zr, Y, O,...)
- Elektronen (e)
- Löcher (h)
- Leerstellen (V)

L bezeichnet die relative Ladung der Spezies. Diese errechnet sich aus der Ladung der Defektspezies minus der Ladung der Spezies die im perfekten Gitter den Platz einnehmen würde. Positive Ladungen werden mit einem Punkt •, negative Ladungen mit einem Strich / markiert. Relativ neutrale Spezies werden mit einem x gekennzeichnet.

P bezeichnet die Position auf der sich die Spezies im Gitter befindet z.B.

- Auf einem Gitterplatz einer Spezies (Al, Zr, Y, O,...)
- Zwischen einem Zwischengitterplatz (i)
- Im Leitungsband (CB)
- Im Valenzband (VB)

Mit dieser Syntax ist es auch möglich „Reaktionsgleichungen“ für Defekte und deren Entstehung aufzustellen, wovon im Späteren noch Gebrauch gemacht wird. In Tabelle 2 sind zur Veranschaulichung einige Beispiele der Kröger-Vink Notation aufgelistet.

Tabelle 2: Beispiele für die Kröger-Vink Notation von Punktdefekten

Defekt	Kröger-Vink Notation
Na ⁺ auf seinem korrekten Platz in NaCl	Na_{Na}^x
Cd ²⁺ auf einem Ag ⁺ -Platz in AgCl	$Cd_{Ag}^\bullet$
Y ³⁺ auf einem Zr ⁴⁺ Platz in ZrO ₂	$Y_{Zr}^{'}$
Eine Sauerstoffleerstelle in ZrO ₂	$V_O^{\bullet\bullet}$

6.1.1.2. Intrinsische Defekte

Ein Einkristall kommt in der Natur dem Modell des idealen Kristalls am nächsten. Doch selbst ein perfekter Einkristall mit vernachlässigbar geringer Verunreinigung bildet Defekte aus. Man unterscheidet bei den Punktdefekten die Frenkel- und die Schottky Fehlordnung. Bei einer Frenkel Fehlordnung wechselt ein Kation von einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz wie in Abbildung 2b). Wechselt ein Anion auf einen Zwischengitterplatz, so spricht man von einer Anti-Frenkel Fehlordnung. Eine Schottky Fehlordnung dagegen besteht aus einem unbesetzten Kationen- und Anionengitterplatz, siehe Abbildung 2c).

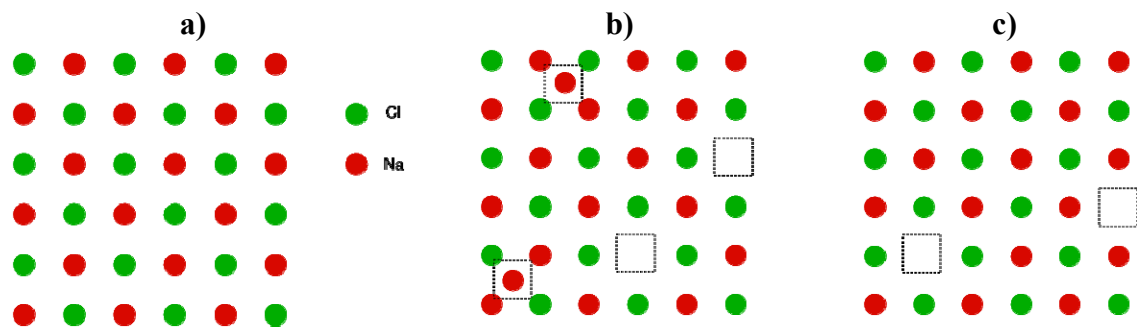
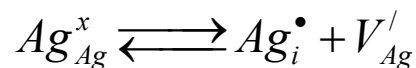


Abbildung 2: Intrinsische Punktdefekte am Beispiel von NaCl. a) idealer Kristall, b) Frenkel Fehlordnung, c) Schottky Fehlordnung (Quelle: Wikipedia, die freie Enzyklopädie, freie Lizenz)

Aus Gründen der Elektroneutralität müssen bei intrinsischen Defekten stets zwei entgegengesetzt geladene Defekte gebildet werden, in Gleichung 8 ist das für die Bildung einer Frenkel Fehlordnung in AgCl in Kröger-Vink Notation dargestellt.

Gleichung 8: Bildung einer Frenkel Fehlordnung in AgCl



Diese Art von Defektbildung ist thermodynamisch über die Konfigurationsentropie begründet. Da die Bildung von Defekten aber das Brechen von Bindungen bedingt, müssen die entropischen Effekte die Defektbildungsenthalpie im Gleichgewicht aufheben. Die Zahl der intrinsischen Defekte ist stark temperaturabhängig, wobei eine höhere Temperatur eine größere Defektkonzentration bewirkt. Dieser Zusammenhang ist mit Gleichung 9 quantifizierbar.

Gleichung 9: Temperaturabhängigkeit der Defektkonzentration^[11]

$$c_A c_B = n_A n_B e^{\frac{-\Delta G}{kT}} = n_A n_B e^{\frac{-\Delta H}{kT}} e^{\frac{\Delta S}{k}}$$

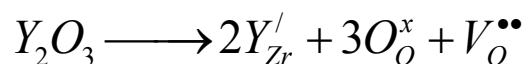
Die Größen c_i bezeichnen die Defektkonzentrationen, n_i die den Defekten zur Verfügung stehenden Gitterplätze pro Volumen, ΔG , ΔH und ΔS sind die thermodynamischen Größen der Defektbildung. Es ist gut ersichtlich, dass die Enthalpie der Defektbildung, ΔH , der gewonnenen Entropie, ΔS , entgegensteht.

6.1.1.3. Extrinsische Defekte

Zusätzlich zu den intrinsisch vorhandenen Defekten kann man die Defektkonzentration durch gezielte Dotierung durch aliovalente Ionen steigern. Die vom idealen Kristall abweichende Ladung der Dotierung induziert so einen entgegengesetzt geladenen Defekt.

Als Beispiel bietet sich mit Yttriumoxid dotiertes Zirkoniumdioxid an. Das dreiwertige Yttrium wird auf einen Gitterplatz des vierwertigen Zirkoniums eingebaut und bedingt damit eine Sauerstoffleerstelle. In Kröger Vink Notation lässt sich das wie folgt darstellen:

Gleichung 10: Bildung einer Sauerstoffleerstelle in Zirkoniumdioxid durch Dotierung mit Yttriumoxid



Diese zusätzliche Einführung von Defekten hat eine große Bedeutung in der technischen Anwendung, etwa der Dotierung von Halbleitern für die Computerindustrie, wobei in diesem Fall die elektronischen Defekte von Interesse sind.

Zirkoniumdioxid lässt sich durch Dotierung mit Yttrium in der metastabilen kubischen Phase stabilisieren, während die Sauerstoffleerstellen die Leitfähigkeit massiv erhöhen, was ebenfalls technisch relevant ist (Siehe Kapitel 4.2 und 6.4.1).

6.1.1.4. Nichtstöchiometrie

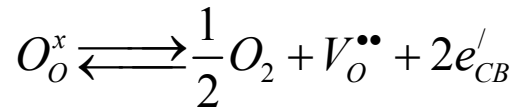
Neben den temperaturabhängigen intrinsischen und den von Dotierungselementen bestimmten extrinsischen Defekten liegt mit der so genannten Nichtstöchiometrie auch eine Abhängigkeit der Defektkonzentration von der umgebenden Gasatmosphäre vor. So lässt sich beispielsweise bei Oxiden eine Abhängigkeit der Stöchiometrie vom Sauerstoffpartialdruck nachweisen. Bei Normaldruck zeigt z.B. SnO_2 eine Sauerstoffunterstöchiometrie, müsste also korrekt als $SnO_{2-\delta}$ bezeichnet werden, während CoO eine Unterstöchiometrie des Metalls, bezeichnet durch $Co_{1-\delta}O$, zeigt. Der δ -Wert ist hier die partialdruckabhängige Größe.

Die Nichtstöchiometrie hat selbstverständlich auch Auswirkungen auf atomistischer Ebene, so muss beispielsweise ein Metalloxid vom Typ $MO_{1-\delta}$ entweder interstitielle Metallatome oder Sauerstoffleerstellen ausbilden. Die fehlende negative Ladung der Sauerstoffionen wird durch teilweise Reduktion der Metallionen ausgeglichen, was, im Bändermodell gedacht, bedeutet, dass Elektronen ins Leitungsband gelangen. Die Ausbildung von Punktdefekten im Kristallgitter via Nichtstöchiometrie geht also stets mit der Ausbildung von elektronischen Defekten einher.

Der Grad an Nichtstöchiometrie hängt, neben der bereits erwähnten Partialdruckabhängigkeit, vor allem auch von der Oxidier- bzw. Reduzierbarkeit des Metallkations ab. Während bei $CeO_{2-\delta}$ und $Mn_{1-\delta}O$ die Abweichungen durchaus im Prozentbereich liegen können, ist bei MgO und Al_2O_3 so gut wie keine Nichtstöchiometrie gegeben. Allgemein kann man sagen, dass Ionen, die leicht die Oxidationsstufe ändern, stärkere nichtstöchiometrische Effekte zeigen.

Betrachtet man nun die Ausbildung einer Sauerstoffleerstelle durch Wechselwirkung mit der Umgebung, so schreibt man:

Gleichung 11: Bildung einer Sauerstoffleerstelle durch Nichtstöchiometrie



Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf die Reaktion in Gleichung 11 an so lässt sich zeigen, dass ohne Dotierung gilt:

Gleichung 12: Konzentration der Sauerstoffleerstellen und Elektronen im Leitungsband in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[e'_{CB}] = \sqrt[3]{\frac{K_\delta}{4}} (p_{O_2})^{-\frac{1}{6}}$$

Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen und des Sauerstoffpartialdrucks hängt also von $p^{-1/6}$ ab. K_δ bezeichnet hier die Gleichgewichtskonstante der Reaktion in Gleichung 11. Analoge Betrachtungen für die Ausbildung von Metallfehlstellen führen zu Gleichung 13.

Gleichung 13: Konzentration der Kationleerstellen und Löcher im Valenzband in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks

$$[V_M^{//}] = \frac{1}{2}[h_{VB}^\bullet] = \sqrt[3]{\frac{K'_\delta}{4}} (p_{O_2})^{+\frac{1}{6}}$$

6.1.1.5. Brouwer-Diagramme

Die zuvor besprochenen Ursachen der Defektbildung können bei vielen keramischen Oxiden nicht getrennt betrachtet werden. Eine Möglichkeit der übersichtlichen Darstellung der Zusammenhänge sind die so genannten Brouwer-Diagramme. Dabei werden die Konzentrationen der elektronischen Defekte und der Kristalldefekte gegen den Sauerstoffpartialdruck doppelt logarithmisch aufgetragen. Je nach Druck dominieren verschiedene Defekte, die dann in diesem Regime die Majoritätsladungsträger stellen.

In Abbildung 3a) ist das Brouwer-Diagramm eines reinen Metalloxids des Typs $MO_{1-\delta}$ dargestellt, im intrinsischen Bereich II dominieren Schottky Defekte, während in I und III die Nichtstöchiometrie die Defektkonzentration bestimmt. In Abbildung 3b) findet sich das Brouwer-Diagramm eines negativ dotierten Metalloxids vom Typ $MO_{1-\delta}$, die Dotierung bewirkt das Auftreten zusätzlicher Druckregime. In II und III sind die Defektkonzentrationen extrinsisch von der Dotierung festgelegt.

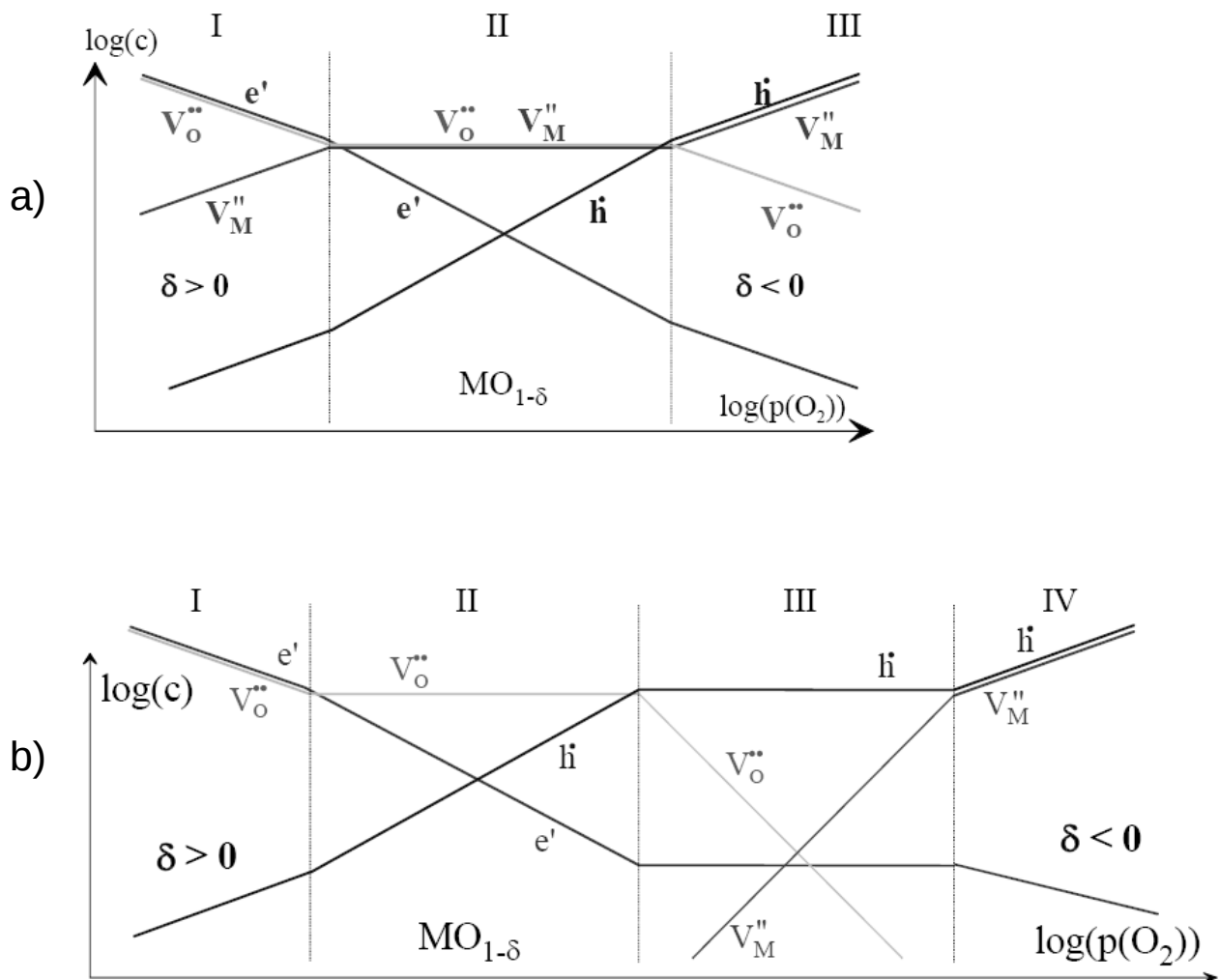


Abbildung 3: a) Brouwer-Diagramm eines undotierten Metalloxids MO_{1-δ}; b) Brouwer-Diagramm eines negativ dotierten Metalloxids MO_{1-δ} (Quelle: [11])

6.1.2. Masse- und Ladungstransport

6.1.2.1. Die treibende Kraft des Teilchentransports

Für die nachfolgenden Betrachtungen ist es sinnvoll eine kurze Herleitung der Ursache für die Bewegungen von Teilchen im Festkörper zu machen.

Das chemische Potential eines Teilchens k bezeichnet seine Bereitschaft seinen Zustand durch Diffusion oder Reaktion zu ändern. Es ist definiert mit

Gleichung 14: Chemisches Potential eines Teilchens k

$$\mu_k = \mu_0 + kT \ln(a_k)$$

wobei die normierte Aktivität a gleich der Konzentration gesetzt werden kann, wenn diese hinreichend klein ist und μ_0 das chemische Potential unter Standardbedingungen, d.h. $a=1$, festlegt. Wenn zusätzlich ein elektrisches Feld anliegt und das Teilchen geladen ist, so muss Gleichung 14 erweitert werden zu Gleichung 15 (z = Ladungszahl des Teilchens, e = Elementarladung, φ = elektrisches Potential).

Gleichung 15: Elektrochemisches Potential eines Teilchens k

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k \cdot e \cdot \varphi$$

Im Gleichgewicht ist das elektrochemische Potential konstant, Gradienten führen zu einem Teilchenstrom (J_k) der einen Ausgleich der Störung bewirkt. Dieser Teilchenstrom ist in der fundamentalen Transportgleichung festgehalten (σ = spezifische Leitfähigkeit) ^[11, 12]:

Gleichung 16: Fundamentale Transportgleichung

$$J_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 e^2} \nabla \tilde{\mu}_k$$

mit

Gleichung 17: Gradient des chemischen Potentials

$$\nabla \tilde{\mu}_k = \nabla \mu_k + z_k \cdot e \cdot \nabla \varphi$$

Ausgehend von Gleichung 16 und Gleichung 17 lassen sich zwei Grenzfälle des Transports unterscheiden.

i) Elektrische Leitung

Setzt man in Gleichung 17 $\nabla \mu_k = 0$ so existiert einzig ein elektrisches Feld $\nabla \varphi$. Mit der Definition der elektrischen Stromdichte j

Gleichung 18: Definition der elektrischen Stromdichte

$$j = z_k \cdot e \cdot J_k$$

ergibt sich

Gleichung 19: Ohmsches Gesetz

$$j = -\sigma_k \cdot \nabla \varphi$$

was gemeinhin als das Ohmsche Gesetz der elektrischen Leitung bekannt ist.

ii) Diffusion

Der zweite Grenzfall ergibt sich wenn man in Gleichung 17 $\nabla \varphi = 0$ setzt, es besteht also nur ein Konzentrationsgradient. Gleichung 16 wird dadurch zu

Gleichung 20

$$J_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 e^2} \nabla \mu_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 e^2} (\nabla \mu_0 + kT \cdot \nabla \ln c_k)$$

Da es sich um eine Konstante handelt, gilt $\nabla \mu_0 = 0$, weiters ist $\nabla \ln(c) = \frac{\nabla c}{c}$ und man erhält

Gleichung 21: 1. Ficksches Gesetz

$$J_k = \frac{kT \sigma_k}{z_k^2 e^2} \frac{\nabla c_k}{c_k} = D_k \cdot \nabla c_k$$

was das 1. Ficksche Gesetz ist. Für den Diffusionskoeffizienten gilt $D = \frac{kT}{z_k^2 e^2} \cdot \frac{\sigma}{c_k}$.

Aus Gleichung 19 und Gleichung 21 erhält man außerdem

Gleichung 22: Nernst-Einstein Beziehung

$$\frac{D_k}{kT} = \frac{\sigma_k}{c_k \cdot z_k^2 \cdot e^2}$$

die Nernst-Einstein Gleichung, die einen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Diffusionskoeffizienten herstellt.

6.1.2.2. Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie

Betrachtet man Gleichung 22, so folgt, dass die Leitfähigkeit eines Teilchens bei konstanter Temperatur linear von seiner Ladung, der Konzentration und der Beweglichkeit

$u_k = \frac{D_k \cdot z_k \cdot e}{kT}$ abhängt, was in Gleichung 23 nochmals explizit dargestellt ist.

Gleichung 23: Spezifische Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur

$$\sigma_k = z_k \cdot e \cdot u_k \cdot c_k$$

Bei Variation der Temperatur hat dies, wenn man ionische Leitung durch Punktdefekte betrachtet, natürlich Einfluss auf die Konzentration der Ladungsträger durch intrinsische Defektbildung. Weitaus wichtiger ist aber der Einfluss der Temperatur auf die Beweglichkeit der Teilchen, insbesondere wenn die Defektkonzentration extrinsisch durch Dotierung festgelegt ist, wie es bei YSZ der Fall ist. Dieser Zusammenhang ist Gleichung 24 zu entnehmen.

Gleichung 24: Die Arrhenius-Funktion der spezifischen Leitfähigkeit

$$\sigma_k = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Die Leitfähigkeit hängt also exponentiell vom Kehrwert der absoluten Temperatur ab. Der präexponentielle Faktor σ_0 in Gleichung 24 kann als Grenzleitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur gesehen werden. Bei temperaturunabhängiger Defektkonzentration entspricht die Aktivierungsenergie E_a der Energie, die ein Punktdefekt benötigt um einen erfolgreichen Platzwechsel zu vollziehen.

Trägt man nun in den in Kapitel 6.1.1.5 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** vorgestellten Brouwer-Diagrammen statt der Konzentration die Leitfähigkeit auf und berücksichtigt die unterschiedliche Beweglichkeit, so ergibt sich ein komplexeres Bild. Die

neu auftretenden Regime IIa und IIc sind der höheren Mobilität der elektronischen Ladungsträger verglichen mit Ionen geschuldet. Der Ladungsausgleich wird aber vor allem durch die höher konzentrierten Punktdefekte getragen. In Abbildung 4 ist das veränderte Brouwer-Diagramm zu sehen.

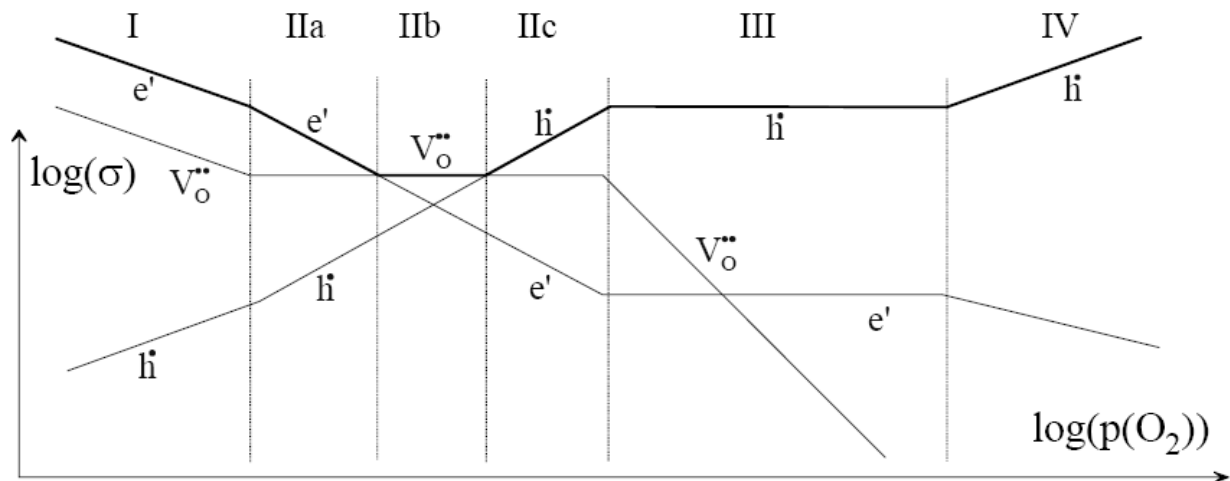


Abbildung 4: Brouwer-Diagramm eines negativ dotierten Metalloxids vom Typ $\text{MO}_{1-\delta}$

Die Leitfähigkeit ist allerdings nicht immer eine praktikable Größe, da sie die Probengeometrie voraussetzt und natürlich stark von der Temperatur abhängt. Die Aktivierungsenergie hingegen ist eine Materialkenngröße, die geometrieunabhängig und auch z.B. bei Messungen an porösen Elektroden Vergleichbarkeit schafft. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgt über Messung der Leitwerte (oder, geometriebereinigt, Leitfähigkeiten) bei verschiedenen Temperaturen und Auswertung der Daten in der Arrhenius Auftragung. Diese erhält man indem man Gleichung 24 logarithmiert und $\ln(\sigma_k)$ gegen $1/T$ aufträgt. Die Aktivierungsenergie (E_a) kann nun aus der Steigung der Arrhenius-Geraden (Abbildung 5) berechnet werden.

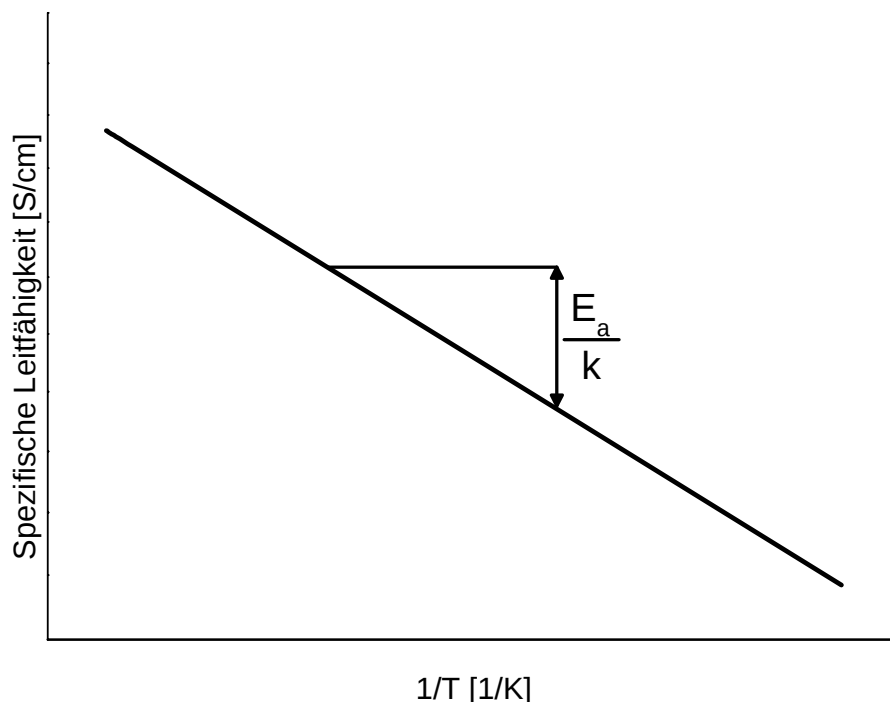


Abbildung 5: Grafische Ermittlung der Aktivierungsenergie aus der Arrheniusgeraden

Das Konzept der Bestimmung von Aktivierungsenergien via Arrhenius-Plots, lässt sich natürlich problemlos auf andere Prozesse, als der Ionenleitung, erweitern. Als Beispiel seien hier Elektrodenprozesse, bzw. allgemein Ladungsübertritte an Grenzflächen angeführt, für die sich ebenfalls Aktivierungsenergien definieren lassen.

6.2. Stromgetriebene Tracerimplantation

6.2.1. Wieso stromgetriebene Tracerimplantation?

Markierstoffe oder Tracer werden in verschiedensten wissenschaftlichen Bereichen zur Visualisierung von Transport- oder Akkumulationsvorgängen herangezogen, man denke hierbei an radioaktive Tracer in der Medizin oder Farbstoffe in der Hydrologie. Konkret sollen in dieser Arbeit aber Heteroatome bzw. Isotope als Markierstoffe zur Erforschung von Diffusionsphänomenen verwendet werden und es stellt sich die Frage, wie diese Substanzen in das zu erforschende Material eingebaut werden können.

Experimente zeigten, dass ein rein diffusiver Einbau durch mechanischen Kontakt bzw. aus der umgebenden Atmosphäre oft keine ausreichende Konzentration des Tracers im zu untersuchenden Material bewirkt (siehe Kapitel 8.1.1), weshalb hier ein anderer Weg beschritten wurde, nämlich der stromgetriebene Einbau des Markierers. Nun ist es aber natürlich so, dass der ionische Tracer im zu untersuchenden Material nicht nur, wie erwünscht, diffusiv transportiert wird, sondern auch durch das anliegende elektrische Feld. Wie im folgenden Kapitel beschrieben, konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass der Anteil des feldgetriebenen Transports unter bestimmten Voraussetzungen verschwindend gering ist und tatsächlich Diffusion erforscht werden kann. Dazu werden die vorgestellten Probleme auf bereits in der Literatur gelöste Diffusionsgleichungen zurückgeführt, weiters können mit dem abgeleiteten Modell Vorhersagen über den Verlauf des Diffusionsprofils getroffen werden, sowie Konzentrationen im Voraus berechnet werden.

6.2.2. Mathematisches Modell^[13, 14]

6.2.2.1. Erstellung des Diffusionsmodells zur F-Implantation in YSZ

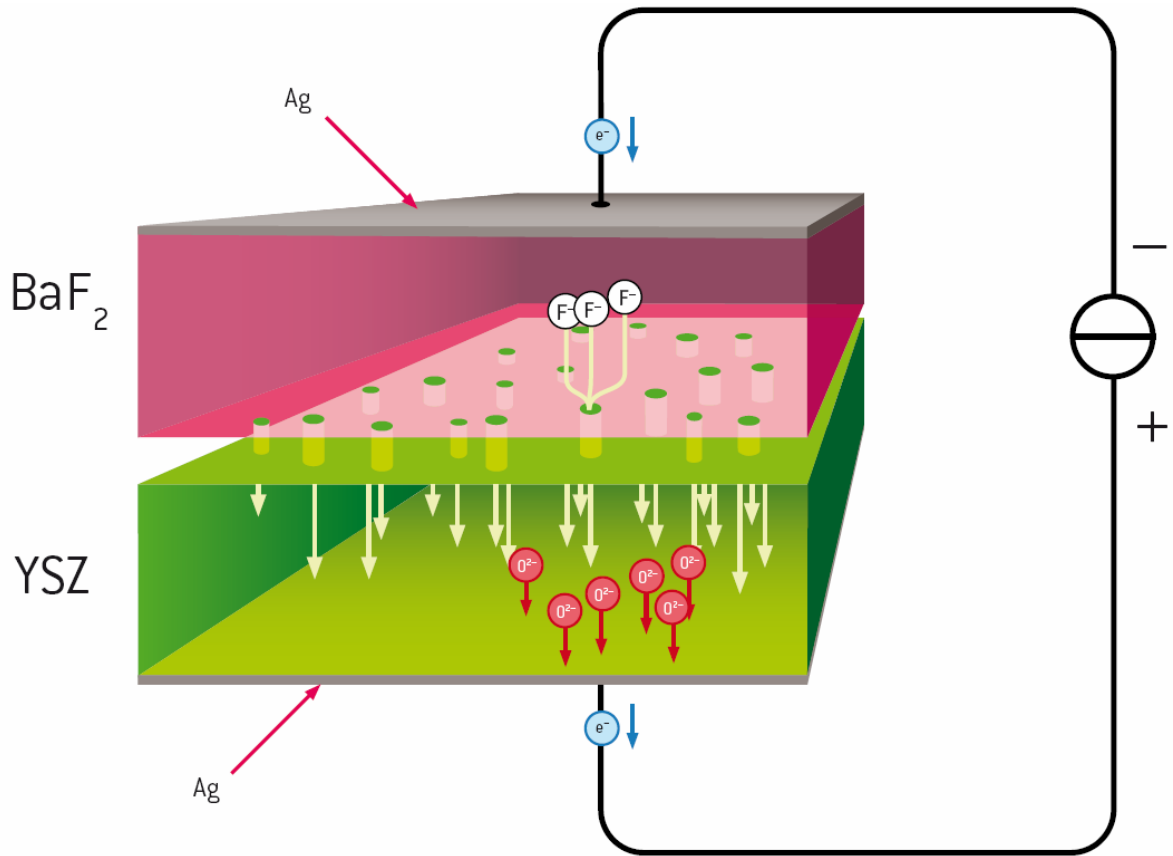


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Fluorimplantation in einem BaF₂ Bikristall unter Spannung

Betrachtet man den Bariumfluorid/YSZ Bikristall in Abbildung 6, so gilt für die Teilchenstromdichte von F⁻ in BaF₂ $J_F = \frac{j}{e}$, wobei j die gesamte elektrische Stromdichte ist.

Im ersten Moment gilt analog für O²⁻ in YSZ $J_O = \frac{j}{2e}$. Da aber sofort F in YSZ implantiert wird, setzt sich die elektrische Stromdichte in YSZ aus beiden Teilchen zusammen:

Gleichung 25

$$j = j_F + j_O = eJ_F + 2eJ_O$$

Zum gesamten Feldstrom in Gleichung 25 trägt F entsprechend seiner Hittorfschen Überföhrungszahl

Gleichung 26

$$t_F = \frac{\sigma_F}{\sigma_F + \sigma_O} = \frac{eu_F c_F}{eu_F c_F + 2eu_O c_O} = \frac{c_F}{c_F + 2 \frac{u_O}{u_F} c_O}$$

bei.

Falls $c_F \ll c_O$ ist und man c_O als konstant mit der Gleichgewichtskonzentration von Sauerstoff in YSZ setzt, so wird Gleichung 26 zu

Gleichung 27

$$t_F = \frac{u_F}{2u_O} \frac{c_F}{c_O^{YSZ}}$$

und somit gilt für das Volumen von YSZ:

Gleichung 28

$$j_F = t_F j \approx \frac{u_F}{2u_O} \frac{c_F}{c_O^{YSZ}} j$$

An der Grenzfläche zwischen BaF₂ und YSZ fließt nur F, daher gilt:

Gleichung 29: Teilchenstromdichte an der Grenzfläche zwischen YSZ und BaF₂

$$J_F = \frac{j}{e}$$

Betrachtet man nun den gesamten F-Ionenfluss in YSZ, so ist dieser einerseits durch den elektrisch getriebenen Teil J_F^ϕ und andererseits durch einen ambipolar diffusionsgetriebenen Teil J_F^c bestimmt. Aus Gleichung 28 und dem 1. Fickschen Gesetz folgt:

Gleichung 30

$$J_F = J_F^\phi + J_F^c = \frac{u_F}{2u_O} \frac{c_F}{c_O^{YSZ}} \frac{j}{e} - D_F \frac{\partial c_F}{\partial x}$$

An der Grenzfläche zwischen YSZ und BaF₂ folgt dann aus Gleichung 29 und Gleichung 30:

Gleichung 31

$$\begin{aligned}\frac{j}{e} &= \frac{u_F}{2u_O} \frac{c_F}{c_o^{YSZ}} \frac{j}{e} - D_F \frac{\partial c_F}{\partial x} \\ \Rightarrow \frac{j}{e} \left(1 - \frac{u_F}{2u_O} \frac{c_F}{c_o^{YSZ}} \right) &= -D_F \frac{\partial c_F}{\partial x} \\ \Rightarrow -\frac{j}{e} \frac{u_F}{2u_O} \frac{1}{c_o^{YSZ}} \left(c_F - \frac{2u_O}{u_F} c_o^{YSZ} \right) &= -D_F \frac{\partial c_F}{\partial x}\end{aligned}$$

Dies entspricht formal der Randbedingung von Tracer-Diffusionsexperimenten mit gehemmtem Oberflächeneinbau:

Gleichung 32: Diffusion mit gehemmten Oberflächeneinbau

$$-k^* (c^* - c_{eq}^*) = -D^* \frac{\partial c^*}{\partial x}$$

Die Parameter haben allerdings eine neue Bedeutung, nämlich

$$k^* = \frac{j}{e} \frac{u_F}{2u_O} \frac{1}{c_o^{YSZ}} = j \frac{u_F}{\sigma_o^{YSZ}} = \frac{j}{e} \frac{1}{c_{eq}^*}, \quad c^* = c_F, \quad D^* = D_F, \quad \text{und} \quad c_{eq}^* = \frac{2u_O}{u_F} c_o^{YSZ}$$

Somit bestimmt der vorgegebene Strom, wie groß der scheinbare Einbaufaktor k^* ist.

6.2.2.2. Erstellung des Diffusionsmodells zur ^{18}O Implantation in YSZ

Die Herleitung des Modells für die Implantation des ^{18}O -Tracers erfolgt analog, mit der Vereinfachung, dass Matrix und Tracer die gleiche Beweglichkeit haben, da es sich um Isotope handelt. Man kann also gleich bei Gleichung 30 einsteigen und diese modifizieren zu:

Gleichung 33

$$J_{^{18}\text{O}} = J_{^{18}\text{O}}^\varphi + J_{^{18}\text{O}}^c = \frac{c_{^{18}\text{O}}}{c_o^{YSZ}} \frac{j}{2e} - D_{^{18}\text{O}} \frac{\partial c_{^{18}\text{O}}}{\partial x}$$

Dabei muss die zweifach negative Ladung des Sauerstoffs berücksichtigt werden. Der Einbau des Markers erfolgt, im Gegensatz zur F-Diffusion im vorigen Unterkapitel, nicht aus einem im mechanischen Kontakt stehenden Kristall, sondern aus der Gasphase über eine Sauerstoff leitende Elektrode. Ist die Elektrode hinreichend dünn, dass man annehmen kann es liegt nach kurzer Zeit nur noch Tracer in der Elektrode vor, so gilt an der Grenzfläche zwischen Elektrode und YSZ analog zu Gleichung 29:

Gleichung 34

$$J_{18O} = \frac{j}{2e}$$

Kombiniert man nun Gleichung 33 und Gleichung 34 erhält man wiederum einen analogen Fall zu Gleichung 32. Durch Parametervergleich kann man festhalten, dass

$$k^* = \frac{j}{2e} \frac{1}{c_O^{YSZ}} = \frac{j}{2e} \frac{1}{c_{eq}^*}, \quad c^* = c_{18O}, \quad D^* = D_O = D_{18O}, \quad \text{und} \quad c_{eq}^* = c_O^{YSZ}.$$

6.2.2.3. Anwendung des Modells auf zu erwartende Diffusionsprofile

Die zeitliche Begrenztheit der geplanten Experimente verlangt eine Anwendung des 2. Fickschen Gesetzes:

Gleichung 35: 2. Ficksches Gesetz

$$\frac{\partial c^*}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c^*}{\partial x^2}$$

Wie oben gezeigt wurde, lassen sich beide Diffusionsprobleme auf die einbauehemmte Tracerdiffusion, die in Gleichung 32 beschrieben ist, zurückführen. Dieses Problem ist in der Literatur^[15] gelöst:

Gleichung 36

$$c_{rel}^* = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp\left(hx + h^2 D^* t\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}} + h\sqrt{D^*t}\right)$$

mit $c_{rel}^* = \frac{c^*}{c_{eq}^*}$ und $h = \frac{k^*}{D^*}$

Für den Randwert $x = 0$ ergibt sich:

Gleichung 37

$$c_{rel,x=0}^* = 1 - \exp\left(\frac{k^*}{D^*} \lambda^2\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{k^*}{D^*} \lambda\right)$$

mit der Diffusionslänge $\lambda = \sqrt{D^*t}$.

6.2.2.4. Überlegungen zum feldgetriebenen Anteil des Teilchenstroms

Die in Kapitel 6.2.2.3 gezeigten Gleichungen gelten exakt nur dann, wenn der feldgetriebene Anteil des Teilchenstroms vergleichsweise gering ist. Dass dies im Allgemeinen der Fall ist, soll nun gezeigt werden.

Bildet man das Verhältnis von feldgetriebenem und diffusionsgetriebenem Anteil des Teilchenstroms so erhält man über

Gleichung 38

$$J_{\varphi}^* = \frac{j}{z^* \cdot e} c_{rel}^*$$

$$J_c^* = -D^* \nabla c^* = -D^* c_{eq}^* \nabla c_{rel}^*$$

schließlich

Gleichung 39

$$\frac{J_c^*}{J_{\varphi}^*} = \frac{-D^* c_{eq}^* \nabla c_{rel}^*}{\frac{j}{z^* \cdot e} c_{rel}^*} = \frac{-D^* \nabla c_{rel}^*}{k^* c_{rel}^*}$$

Die Berechnung dieses Gradienten ist sehr komplex und soll hier nicht explizit durchgeführt werden. In Abbildung 7 ist aber der Verlauf des Verhältnisses von Diffusions- zu Feldstrom dargestellt.

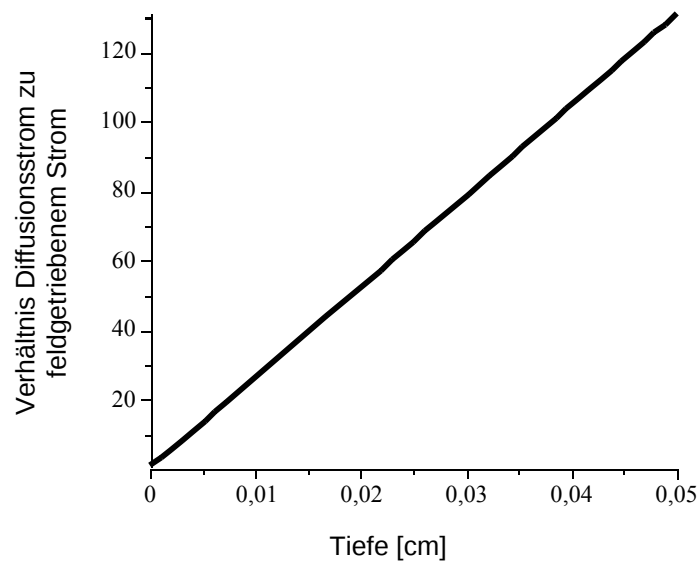


Abbildung 7: Verhältnis von diffusionsgetriebenem Strom zu feldgetriebenem Strom in einem YSZ Einkristall bei 600°C, 10V Spannung und 1800s Implantationszeit.

Offensichtlich steigt der Anteil des Diffusionsstroms mit der Tiefe an, d.h. die Näherung wird mit dem Abstand von der Grenzfläche immer besser.

Als einfaches Kriterium kann der Randwert der Konzentration, also an der Stelle $x=0$ genommen werden. Hier gilt nämlich mit Gleichung 32 und der Definition von k^*

Gleichung 40

$$\frac{j}{z \cdot e \cdot c_{eq}^*} (c_{x=0}^* - c_{eq}^*) = D^* \nabla c^*$$

Mit Gleichung 38 wird daraus:

Gleichung 41

$$\begin{aligned} \frac{J_{\varphi}^*}{c^*} (c_{eq}^* - c^*) &= J_c^* \\ \Rightarrow \frac{J_c^*}{J_{\varphi}^*} &= \frac{(c_{eq}^* - c_{x=0}^*)}{c_{x=0}^*} = \frac{1}{c_{rel,x=0}^*} - 1 \end{aligned}$$

Bei einer kleinen Randkonzentration ist die Annahme des ausschließlich diffusionsgetriebenen Transports gültig und je weiter man sich vom Rand entfernt, wird die Näherung, wie bereits erwähnt, immer besser.

6.2.2.5. Vorbereitung eines Experiments

Zur Berechnung der notwendigen Parameter eines realen Experimentes kann nach folgendem Schema vorgegangen werden:

1. Wahl einer Temperatur und, damit verbunden, der entsprechenden Leitfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten von YSZ
2. Festlegen einer gewünschten Diffusionslänge λ
3. Berechnen der dazu notwendigen Diffusions- bzw. Implantationszeit
4. Bestimmen des k^* Werts aus h
5. Aus k^* kann die notwendige Stromdichte berechnet werden
6. Überprüfung der Machbarkeit des Experiments. Dazu wird aus der Stromdichte und den Leitfähigkeitswerten von YSZ und evtl. BaF₂ die notwendige Spannung berechnet, ist diese zu hoch, müssen die Werte verändert werden.

Aus technischen Gründen des TOF-SIMS Geräts sind möglichst hohe Randkonzentrationen und, außer im line-scan-Modus, einem Abfall der Konzentration im sub- μ m-Bereich erwünscht.

6.3. Impedanzspektroskopie

6.3.1. Einleitung

Impedanzspektroskopie bezeichnet die frequenzabhängige Erfassung von komplexen Impedanzen mit Wechselstrom. Die immense Bedeutung dieser Methode in der Festkörperelektrochemie begründet sich in der Einfachheit der Durchführung und der großen Aussagekraft der gewonnenen Informationen. So können verschiedene elektrochemische Prozesse, wie Elektrodenreaktionen, Ladungstransport im Volumen, Effekte an Grenzflächen etc. durch nicht zerstörende Messungen auf einmal erfasst und getrennt quantifiziert werden, wozu lediglich eine elektrische Kontaktierung der Probe notwendig ist.

6.3.2. Grafische Darstellung der Messergebnisse

Die Auswertung der Impedanzdaten erfolgt durch grafische Darstellung, sowie durch Modellierung der elektrochemischen Vorgänge durch Ersatzschaltbilder.

Für die gemessenen Daten gibt es unterschiedliche Möglichkeiten der grafischen Darstellung, die alle die gleichen Informationen enthalten. In der Festkörperelektrochemie wird größtenteils mit der Auftragung in der Ortskurve, auch Nyquist-Diagramm genannt, oder dem Bode-Plot gearbeitet. In dieser Arbeit werden ausschließlich Nyquist-Diagramme verwendet. Bei diesen wird auf der Abszisse der Realteil und auf der Ordinate der Imaginärteil der bei den unterschiedlichen Frequenzen gemessenen Impedanzen aufgetragen, was für die behandelten Fragestellungen von Vorteil ist.

6.3.3. Interpretation der Impedanzdaten

6.3.3.1. Ersatzschaltbilder

Die gemessenen Impedanzen an sich sind im Einzelnen nicht besonders aussagekräftig, sondern nur in ihrer Gesamtheit. Anhand der Daten wird versucht mit klassischen elektronischen Bauteilen einen Schaltkreis zu konstruieren, der bei gleichen Frequenzen gleiche Impedanzen liefert. Ein gutes Ersatzschaltbild zeichnet sich nicht nur durch möglichst exakte Anpassung von simulierter an gemessene Impedanz aus, sondern vor allem dadurch, dass den einzelnen Bauelementen tatsächliche elektrochemische Prozesse zugeordnet werden können. Vor allem der letzte Punkt ist oft nicht trivial und bedarf durchdacht angelegter Messserien^[16]. Das Anpassen der Ersatzschaltbilder an die realen Impedanzen wird als „fitten“ bezeichnet.

6.3.3.2. Elemente^[17]

Hier soll eine kurze Beschreibung der verwendeten Elemente gegeben werden, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Es wird die komplexe Impedanz angegeben, sowie eine kurze Beschreibung.

- **Ohmscher Widerstand: R**

R zeigt frequenzunabhängig stets die gleiche Impedanz: Den reellen ohmschen Widerstand.

Gleichung 42

$$Z_R = R$$

- **Kapazität: C**

Die Impedanz der Kapazität C hat nur einen Imaginärteil, der mit steigender Frequenz ω gegen null geht.

Gleichung 43

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

- **Induktivität: L**

Die Impedanz der Induktivität L hat nur einen Imaginärteil, der mit der Frequenz steigt.

Gleichung 44

$$Z_L = i\omega L$$

- **Constant Phase Element: Q**

Das CPE eignet sich um Nichtidealitäten der oben erwähnten Bauelemente zu simulieren. Abhängig vom Parameter n , kann das CPE ein ideales R ($n=0$), ein ideales C ($n=1$), oder ein

ideales L ($n=-1$) sein, entsprechend nimmt A dann die jeweilige Einheit an. Befindet sich n in der Nähe dieser Werte kann man von einem nicht idealen Bauelement sprechen. In dieser Arbeit wird CPE für nicht ideale Kapazitäten verwendet.

Gleichung 45

$$Z_{CPE} = A^{-1} (i\omega)^{-n}$$

6.3.3.3. Modelle^[17]

Es werden nun die verwendeten Schaltkreise aus Kombinationen der oben beschriebenen Bauelemente vorgestellt.

▪ RC-Element

Das RC-Glied ist das zentrale Bauelement in den meisten hier verwendeten Ersatzschaltbildern, es besteht aus einer Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes und einer Kapazität bzw. eines CPEs. In der Ortskurve ergibt ein RC-Element einen Halbkreis, dessen Realteil dem ohmschen Widerstand R entspricht. Am höchsten Punkt des Halbkreises, bei der so genannten charakteristischen Frequenz, fließt über beide Elemente gleich viel Strom. Diese Frequenz ist ein wichtiges Merkmal eines solchen Bauelements. Sind z.B. mehrere RC-Glieder in Serie geschaltet, so sind diese nur bei ausreichend unterschiedlicher Größe der charakteristischen Frequenz von einander zu trennen.

Gleichung 46

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

Gleichung 47: Peakfrequenz

$$\omega_{Peak} = (C \cdot R)^{-1}$$

▪ Loop-Modell^[18]

Bei RC-Gliedern mit sehr kleinen Kapazitäten kann es auftreten, dass die Impedanzen in der Ortskurve eine Schleife anstatt eines Halbkreises beschreiben. Die Ursache dafür liegt nicht an der gemessenen Probe, sondern an einer kapazitiven Kopplung mit umgebenden Metallteilen der Messapparatur. Es handelt sich also um ein Artefakt der Messung. Die erhaltenen Spektren lassen sich zwar mittels eines RC-Glieds fitten, aber man erhält, je nach Ausprägung des Loops, einen zu großen Wert für R . Weichen die Parameter des RC-Gliedes stark von denen des Loop-Modells ab, so ist das letztere vorzuziehen, was aber eine langwierigere Fit-Prozedur bedeutet. Den korrekten Wert für R des ersten Halbkreises berechnet man aus der Parallelschaltung der beiden im Loop-Schaltbild (siehe Abbildung 8) vorkommenden Widerstände nach Gleichung 48.

Gleichung 48

$$R_{gesamt} = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

6.3.3.4. Beispiele

In den folgenden Abbildungen sind die Ersatzschaltbilder, sowie einige Impedanzspektren der oben beschriebenen Modelle mit willkürlich gewählten Parametern enthalten.

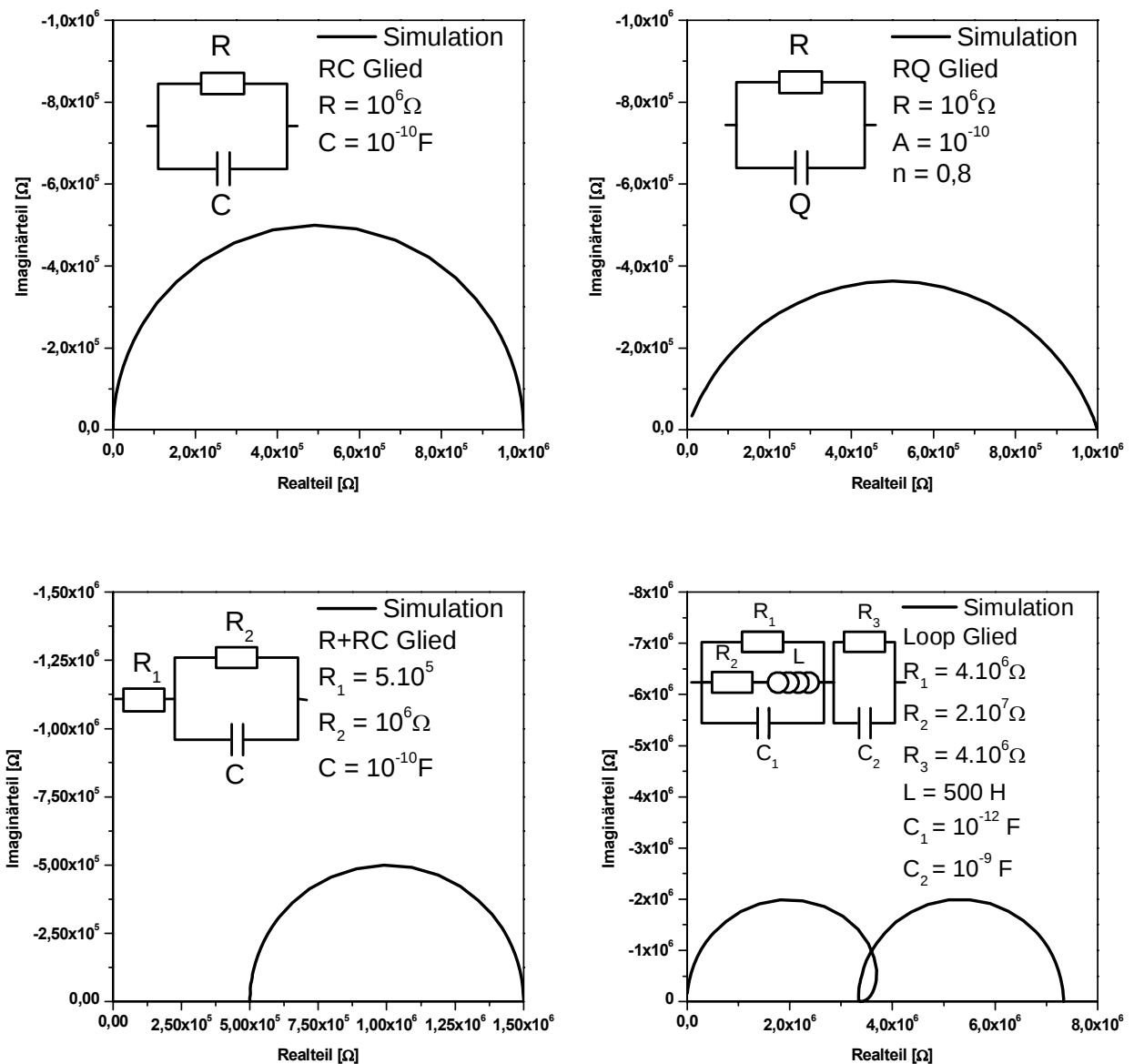


Abbildung 8: Ausgewählte Beispiele der in dieser Arbeit verwendeten Ersatzschaltbilder und deren Abbildungen in der Ortskurve mit willkürlichen Parametern

6.4. Verwendete Materialien

6.4.1. Zirkoniumdioxid

Zirkoniumdioxid wird zur Gruppe der Hochleistungskeramiken gezählt, es ist chemisch, mechanisch und thermisch stabil mit einem Schmelzpunkt von 2680°C ^[19]. Aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften wird es als Feuerfestkeramik und in der rekonstruktiven Chirurgie als Zahnersatz verwendet.

Es kommt in drei unterschiedlichen Modifikationen vor, von denen die kubische Fluorit-Struktur nur über 2370°C auftritt. Diese lässt sich aber durch Zusatz von Yttriumoxid auch bei Raumtemperatur stabilisieren, daher der Name Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid oder YSZ. Durch Zusatz aliovalenter Yttriumionen bilden sich Leerstellen an Sauerstoffplätzen, die bei einer Konzentration von 9,5 mol% Yttrium zu einem Maximum in der ionischen Leitfähigkeit führen^[20].

Durch Anlegung höherer Spannung lassen sich Elektronen anstelle der Sauerstoffionen einbauen, was eine Schwarzfärbung und erhöhte elektronische Leitfähigkeit nach sich zieht, der Effekt wird „Blackening“ bzw. Elektrokoloration genannt^[21].

Die Fähigkeit von YSZ Sauerstoff- und Fluorionen zu leiten ist das Hauptaugenmerk dieser Arbeit.

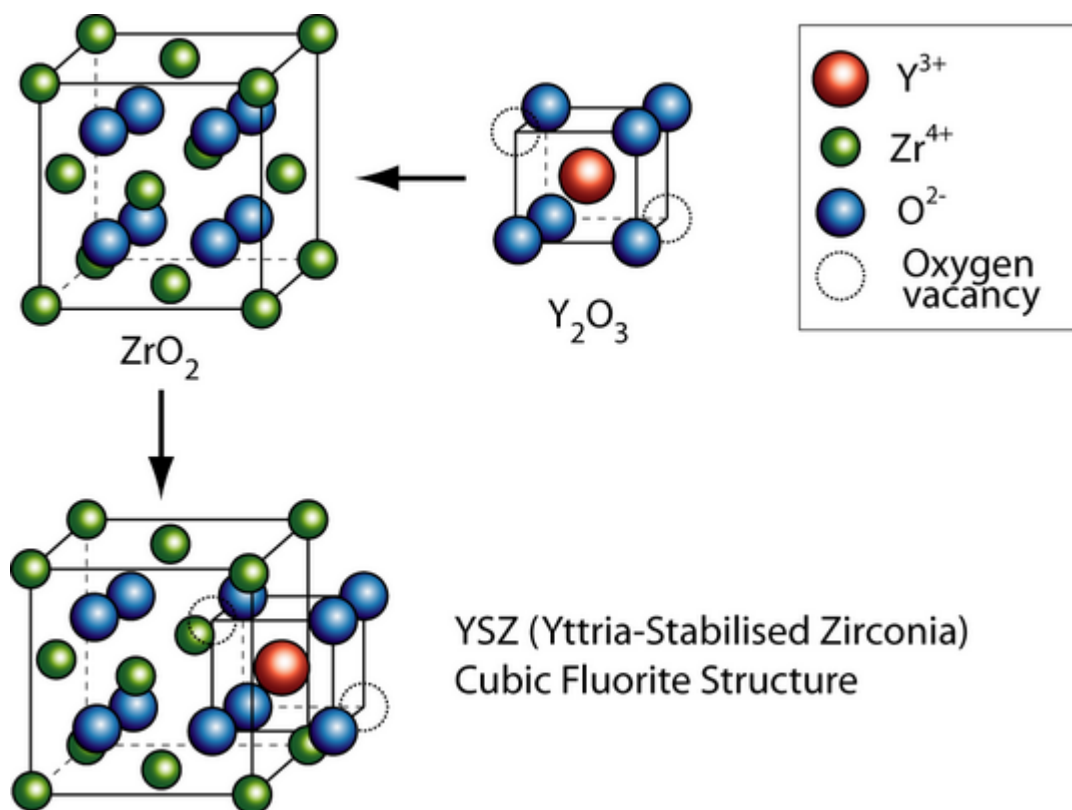


Abbildung 9: Bildung einer Sauerstoffleerstelle in Zirkoniumdioxid durch Dotierung mit Yttrium

(© DoITPoMS, University of Cambridge)

6.4.2. Bariumfluorid

Bariumfluorid wird technisch z.B. als Scintillations-Detektor für Röntgenstrahlen oder, dank der Durchlässigkeit für Infrarot-Strahlung, als Fenster in IR-Spektrometern verwendet. Der Feststoff kristallisiert in kubischen Kristallen in Kalziumfluorit-Struktur, der Schmelzpunkt liegt bei 1368°C ^[19].

Von besonderem Interesse ist hier die Eigenschaft von Bariumfluorid eine so genannte Anti-Frenkel-Fehlordnung auszubilden. Dieser Umstand macht es ionisch leitfähig mit den Fluor-Anionen als Ladungsträger.

BaF₂ wurde im Zusammenhang dieser Arbeit als Lieferant für Fluor-Ionen verwendet, siehe dazu die Kapitel 7.1.

6.4.3. Magnesiumoxid

Magnesiumoxid ist ein Rohstoff für Magnesiummetallherstellung und findet Verwendung in der Papier- und pharmazeutischen Industrie^[22]. Aufgrund seines hohen Schmelzpunktes von 2825°C^[19] wird es für Feuerfestmaterialien verwendet.

Magnesiumoxid bildet farblose Kristalle vom NaCl-Typ und ist mit einer Bandlücke von 7,8eV^[23] von verschwindend geringer elektronischer Leitfähigkeit. Die ionische Leitfähigkeit ist mit einer geschätzten intrinsischen Defektkonzentration von einem Defekt pro Kubikzentimeter bei Raumtemperatur ebenfalls vernachlässigbar gering^[23]. In der vorliegenden Arbeit wurde Magnesiumoxid als nicht leitendes Substrat für dünne YSZ-Schichten verwendet, siehe dazu die Kapitel 7.2 und 8.2.

6.4.4. Lanthan-Strontium-Cobaltoxid

Lanthan-Strontium-Cobaltoxid, oder LSC, ist ein schwarzes Pulver, das in Perowskit-Struktur kristallisiert. Lanthan bzw. Strontium nehmen die A-Plätze, Strontium den B-Platz ein. Es wird als Elektrodenmaterial für Festoxidbrennstoffzellen diskutiert, da es sowohl elektronisch als auch ionisch leitfähig ist, Ladungsträger sind hierbei die Anionen, die durch die Nichtstöchiometrie bedingten Leerstellen im Sauerstoffgitter beweglich sind. In Eigenschaften, wie dem Einbauwiderstand des Sauerstoffs, ist LSC dem bisher für SOFC verwendeten Lanthan-Manganoxid überlegen, hat aber eine geringere Langzeitstabilität. Forschungen auf diesem Gebiet sind aber im Gange^[3].

6.5. Methoden

6.5.1. Pulsed Laser Deposition: PLD

6.5.1.1. Prinzip

PLD ist ein Verfahren zur Herstellung dünner Schichten mittels gepulster Laserablation. Im Gegensatz zur Sputter-Technologie können auch aus nicht elektrisch leitenden Materialien mit komplizierter Stöchiometrie Schichten hergestellt werden, allerdings mit erheblich größerem Aufwand.

Die Beschichtung kann im Vakuum oder unter geringem Restdruck eines Reaktionsgases, z.B. O₂ bei Oxidschichten, erfolgen. Das Substrat wird auf einer beheizbaren Unterlage unter dem drehbar gelagerten Target aus dem gewünschten Schichtmaterial gelagert. Laserpulse verdampfen Teile des Targets, welche sich auf dem Substrat ablagern. Trotz dieses sehr einfachen Prinzips müssen für eine erfolgreiche Abscheidung Parameter wie die Temperatur des Substrats, Abstand zwischen Substrat und Target, Energiedichte des Laserpulses, Druck in der PLD-Kammer etc. beachtet werden, da sich alles auf die Endqualität der Schicht auswirken kann^[24]. In Abbildung 10 ist das Prinzip einer PLD-Kammer dargestellt.

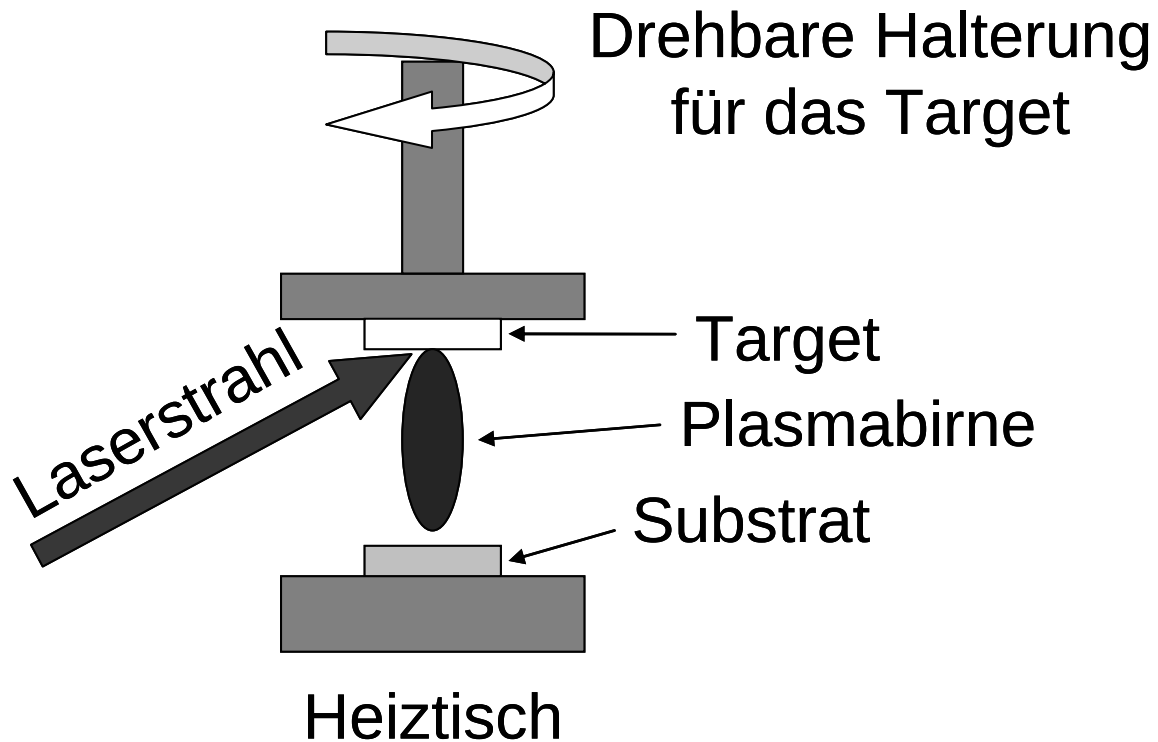


Abbildung 10: Prinzip der Pulsed Laser Deposition im Vakuum oder einem Reaktionsgas

6.5.1.2. Verwendete Anlage

Die zur Verfügung stehende PLD Anlage bestand aus einem Coherent Lambda Physik Compex Pro 201F Excimer Laser mit Kryptonfluorid als Arbeitsgas. Das Gas wurde von der Fa. Linde bezogen und hatte laut Spezifikation eine Zusammensetzung von 3,82% Kr, 0,090% F, 1,68% He der Rest bestand aus Neon. Jeder Laserpuls hatte eine Energie von 400mJ, die Frequenz war auf 5Hz eingestellt und die Pulslänge betrug 50ns.

Die Proben temperatur wurde über einen in der Höhe verstellbaren Tisch mit Platin-Heizdrähten eingestellt, der extern geregelt werden konnte. Die Temperatur der Probe in der Kammer wurde über ein Heidronics 19.99 Pyrometer abgelesen.

Das PLD-Target aus LSC wurde selbst nach der Pecchini Methode aus Lanthanoxid, Strontiumcarbonat und Kobaltpulver hergestellt. Das Pulver für das YSZ-Target wurde von der Firma Krahn-Chemie erworben. Die Phasenreinheit der Targets wurde mit XRD überprüft.

Vor jeder Beschichtung wurde die Vakuumkammer mittels einer Membran- und einer Turbomolekularpumpe auf 10^{-5} mbar evakuiert und mit Hilfe eines Mass-Flow-Controllers ein Sauerstoffdruck von 0,4mbar eingestellt.

In Abbildung 11 ist ein Foto von der PLD-Anlage während einer Beschichtung zu sehen.

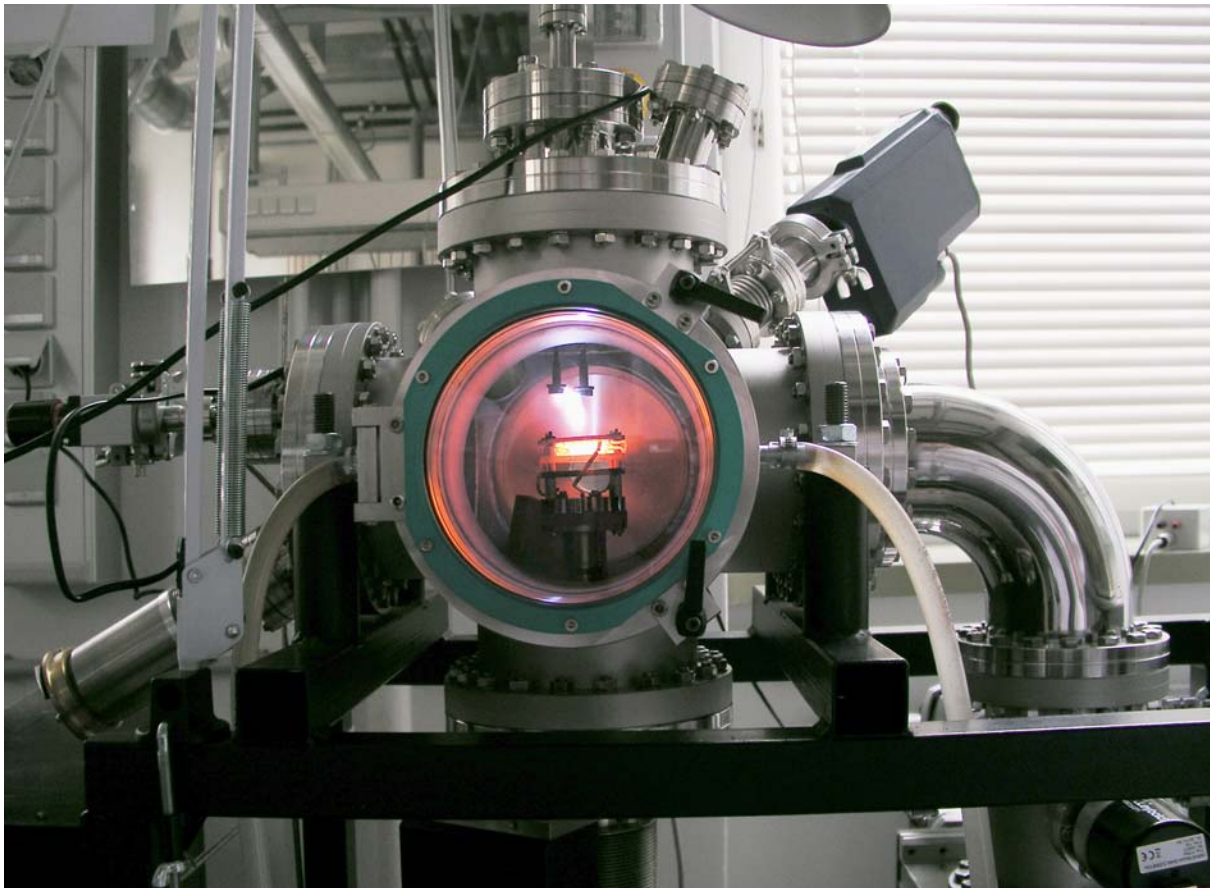


Abbildung 11: PLD-Anlage während der Beschichtung

6.5.2. Sputtern von Metallschichten

Zur Abscheidung von metallischen Schichten konnte eine Anlage des Models BAL-TEC MED 020, verwendet werden, die nach dem Prinzip der Kathodenzerstäubung durch ein Edelgas arbeitet. Die zu beschichtende Probe wurde mit Ethanol entfettet, mit Druckluft getrocknet und in die Vakuumkammer auf eine elektrisch drehbare Vorrichtung gelegt. Diese ermöglichte die Beschichtung mit mehreren unterschiedlichen Metallen, ohne zwischen den Sputterprozessen die Kammer belüften zu müssen.

Zu Beginn musste die Apparatur mit einer integrierten Turbopumpe auf 10^{-5} mbar evakuiert werden, die Abscheidung erfolgte dann bei Raumtemperatur und, je nach Metall, bei einem unterschiedlichen Argondruck. Der Sputterstrom der Argonionen wurde stets bei 100mA gehalten.

Für die gewünschten Goldschichten wurden zuerst wenige Nanometer Chrom als Haftvermittler bei einem Argondruck von $7 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgetragen, um schließlich bei $5 \cdot 10^{-2}$ mbar erfolgreich Gold sputtern zu können. Die Schichtdicke wurde über die Beschichtungszeit aus zuvor aufgenommenen Eichfunktionen errechnet.

Die Metalltargets wurden von der Fa. ÖGUSSA bezogen und waren mit einem Reinheitsgrad von 99,99% zertifiziert.

Es sei noch erwähnt, dass die Chrom-Gold Doppelschicht nach mehreren erfolglosen Versuchen mit Platin, Titan und Platin als Doppelschicht und Gold ohne Haftvermittler ausprobiert wurde. Diese Schicht allein zeigte für die späteren Arbeitsschritte, insbesondere das Entfernen des Fotolacks (Kapitel 6.5.3) im Ultraschallbad die nötige Haftfestigkeit.

In Abbildung 12 ist die eingesetzte Sputteranlage fotografiert.



Abbildung 12: Sputteranlage

6.5.3. Fotolithografie

6.5.3.1. Allgemein

Zur Mikrostrukturierung der via PLD- oder Sputtertechnik hergestellten dünnen Schichten wurde Fotolithografie angewandt. Diese Technik ist vor allem durch ihre breite Anwendung bei der Herstellung von Mikrochips in der Elektrotechnik bekannt. Dabei wird ein lichtempfindlicher Fotolack, durch eine Maske belichtet und ausgehärtet. Je nachdem, ob die Herstellung der Schicht vor oder nach der Lithografie erfolgt, unterscheidet man den Standard- oder den so genannten Lift-Off Prozess.

6.5.3.2. Gerätschaften

Verwendet wurde der Fotolack N 1430 der Fa. MicroResist Technology. Das Belichtungssystem bestand aus einer USHIO 350DP Hochdruck Hg-Dampf Kurzbogenlampe mit 350W Leistung, das Gehäuse und die Stromversorgung stammten von der Firma Lot Oriel.

6.5.3.3. Standard-Prozess

In Abbildung 13 sind die einzelnen Arbeitsschritte der Mikrostrukturierung nach Aufbringung der Schicht dargestellt. Nach wesentlichen Arbeitsschritten erfolgte stets eine Kontrolle des Ergebnisses unter dem Mikroskop.

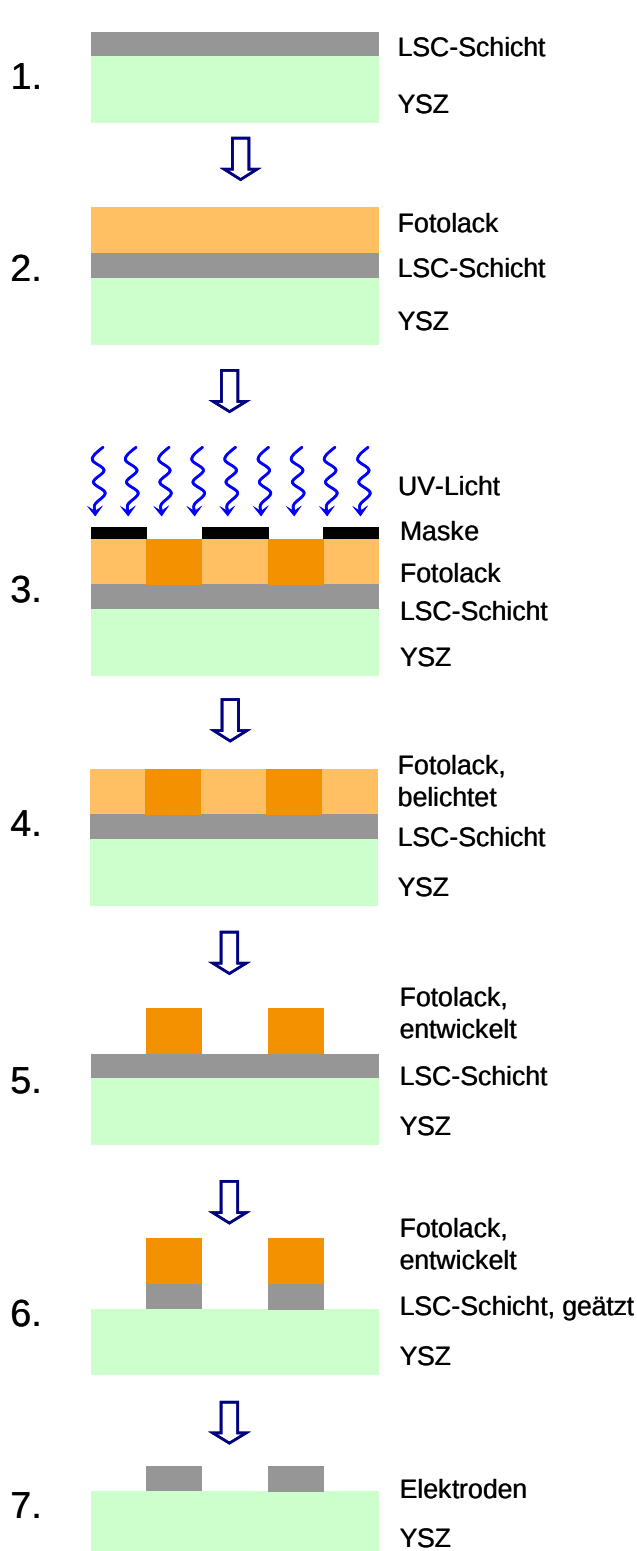


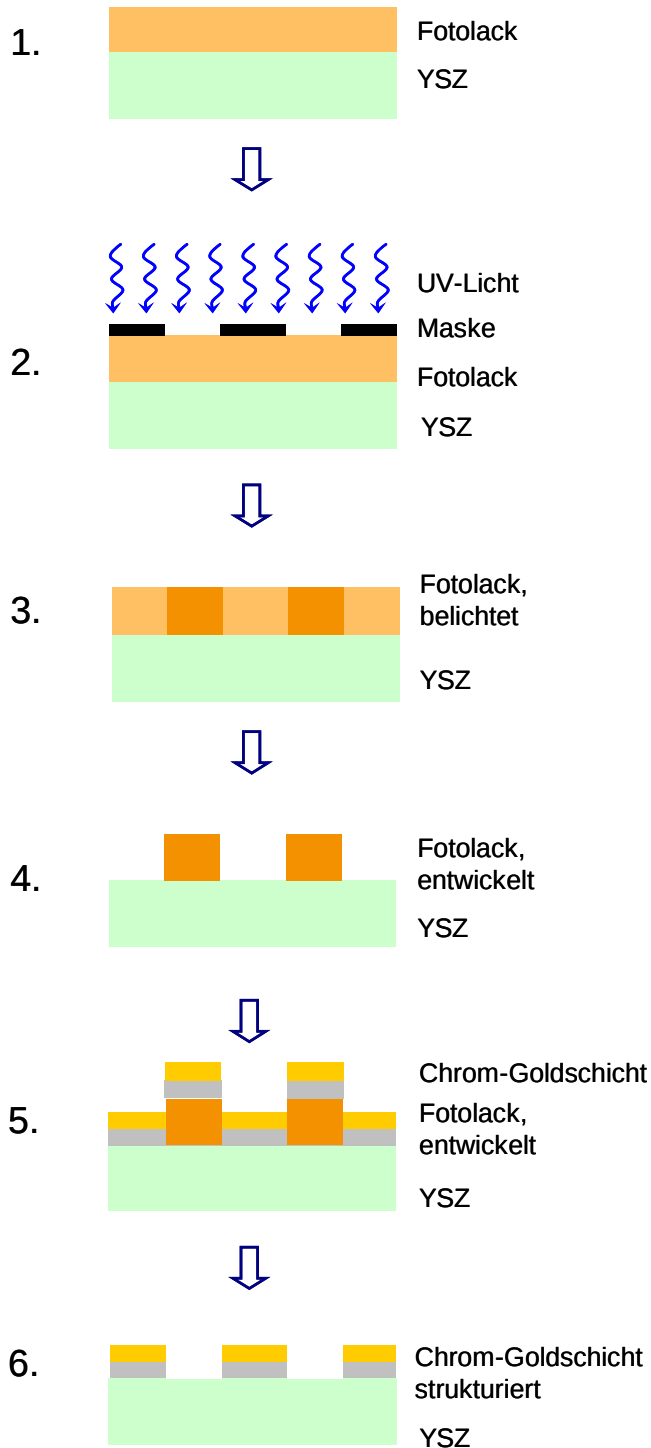
Abbildung 13: Ablauf eines Lithografieprozesses nach dem Standardschema (Quelle: [16])

Die so hergestellten Streifenelektroden aus LSC waren aufgrund der chemischen Ätzung nicht scharf begrenzt. Versuche mit einem Ionenstrahlätzverfahren, das solche Probleme nicht zeigen würde, scheiterten aber. Der Grund dafür war eine elektronische Leitfähigkeit bei anschließenden Messungen, die vermutlich auf nicht vollständige Ätzung zurückzuführen war. Aufgrund der langwierigen Prozedur wurde auf das schnellere chemische Ätzen zurückgegriffen.

1. Zuerst wurde die LSC-Schicht mittels PLD aufgetragen (siehe Kapitel 6.5.1)
2. Als nächstes wurde mittels Spin-Coating eine Schicht des Fotolacks aufgetragen. Zur Vorhärtung des Lacks wurde die Probe 2 Minuten lang bei 100°C auf einer Heizplatte gebacken.
3. Nun konnte die Lithografiemaske auf den Lack gedrückt werden. Die Belichtung erfolgte für exakt 80s. Dieser Vorgang wird Kontaktbelichtung genannt.
4. Der belichtete Lack ist nun komplett ausgehärtet
5. Anschließend wurden die nicht belichteten Bereiche mit dem Entwickler entfernt. Dieser Arbeitsschritt ist kritisch, da auch belichtete Regionen angegriffen werden. Eine Entwicklungsdauer von 1 Minute stellte sich als optimal heraus.
6. Jetzt konnte die freigelegte LSC-Schicht mit verdünnter Salzsäure entfernt werden, da LSC sehr schnell aufgelöst wird, waren oft nur wenige Sekunden vonnöten. Die Reaktion wurde durch Eintauchen in destilliertes Wasser gestoppt.
7. Abschließend wurde der verbliebene Fotolack mit Aceton im Ultraschallbad entfernt. Es verblieben somit Streifenelektroden aus LSC, die das Negativ der verwendeten Maske darstellten.

6.5.3.4. Lift-Off Prozess

Beim Lift-Off-Verfahren wird die Mikrostrukturierung bevor der eigentlichen Beschichtung durchgeführt, da hier das Ätzverfahren entfällt sind die erhaltenen Streifenelektroden exakter begrenzt. Allerdings konnten nur Metallelektroden hergestellt werden, da diese bei Raumtemperatur abgeschieden werden konnten, während bei PLD Prozessen hohe Temperaturen erreicht werden. In Abbildung 14 sind die Prozessschritte der Lift-Off Methode beschrieben, auch hier wurde zwischen einzelnen Arbeitsschritten unter dem Mikroskop kontrolliert, ob das Ergebnis zufrieden stellend war.



1. Das unbeschichtete Substrat wurde wie zuvor mittels Spin-Coating mit dem Fotolack beschichtet. Anschließend wurde der Lack bei 100°C vorgehärtet, um ihn mechanisch stabiler zu machen.
2. Nun erfolgte die Kontaktbelichtung, ebenfalls für 80s.
3. Die belichteten Stellen waren nun ausgehärtet.
4. Jetzt konnte der unbelichtete Lack mit dem Entwickler entfernt werden, die Entwicklungsdauer von 1 Minute blieb unverändert.
5. Das Substrat mit mikrostrukturierter Oberfläche wurde nun in die Sputteranlage gelegt und zuerst mit einer haftvermittelnden Chromschicht und anschließend mit einer Goldschicht überzogen (Siehe Kapitel 6.5.2)
6. Nun erfolgte der namensgebende Schritt des „Lift-Off“: Das beschichtete Substrat wurde in Aceton in ein Ultraschallbad gestellt, dabei wurden die verbliebenen Lackreste mitsamt den darauf haftenden Metallschichten entfernt. Zurück blieben die erwünschten Chrom/Gold Streifen, die das positive Abbild der Lithografiemaske darstellten.

Im Gegensatz zum Standard-Verfahren war der Lift-Off Prozess deutlich einfacher durchzuführen.

Abbildung 14: Ablauf eines Lithografieprozesses nach der Lift-Off-Methode Impedanzspektroskopie (Quelle: [16])

6.5.4. Impedanzspektroskopie

6.5.4.1. Prinzip

Die Impedanzspektroskopie wird ausführlicher in Kapitel 6.3 besprochen.

6.5.4.2. Verwendete Geräte und Software

Es standen zwei Typen von Impedanzspektrometern zur Verfügung, einerseits ein Alpha-A High Performance Frequency Analyzer der Firma Novocontrol und andererseits ein Phase Sensitive Multimeter 1735 der Firma N4L.

Für Messungen mit hohen Biasspannungen konnte an die Impedanzspektrometer der Firma Novocontrol ein High-Voltage-Booster genanntes Zusatzgerät der gleichen Firma angeschlossen werden. Mit diesem Zusatz mussten die Amplituden des Störsignals allerdings mindestens 1V betragen.

Die Messsoftware Javalab wurde von Uwe Traub im Max Planck Institut für Festkörperforschung entwickelt. Zum Auswerten und Fitten der Spektren wurde die Software ZView der Firma Scribner Associates verwendet.

7. Experimentelles

7.1. Stromgetriebener Fluoreinbau in YSZ

7.1.1. Probenherkunft und Präparation

Standardmäßig wurden bei allen Messungen YSZ-Kristalle der Firma Crystec (Deutschland) verwendet, diese maßen 10x10x0,5mm und waren einseitig auf der (100)-Netzebene poliert. Aus Kostengründen wurden bei einigen Messungen die Kristalle in 5x5x0,5mm große Stücke geteilt, dies geschah durch Anritzen mittels eines Diamantschneiders und manuelles Brechen. Es standen aber auch maschinell exakt geschnittene 5x5x0,5mm große Kristalle zur Verfügung.

Die nominell undotierten BaF₂-Kristalle stammten aus Restbeständen des Max Planck Instituts in Stuttgart, die genaue Herkunft ließ sich nicht mehr eruieren, die Oberfläche war parallel zur (100)-Netzebene beidseitig poliert. Die Dicke der Kristalle betrug 3mm, die lateralen Abmessungen der polierten Fläche waren von Kristall zu Kristall leicht unterschiedlich betrugen aber ca. 8 x 8 mm.

Die elektrische Kontaktierung wurde mit einer Leitsilberpaste der Firma Demetron (Deutschland) hergestellt. Die Paste wurde auf die gewünschten Oberflächen gepinselt und bei 600°C im Ofen ausgeheizt. Der Vorgang wurde so oft wiederholt bis eine gleichmäßige, flächige Kontaktierung gewährleistet war. Sollte ein Kristall beidseitig kontaktiert werden, so wurden die Seiten nacheinander wie beschrieben behandelt. In Abbildung 15 ist die Kontaktierung von Ein- und Bikristall schematisch dargestellt.

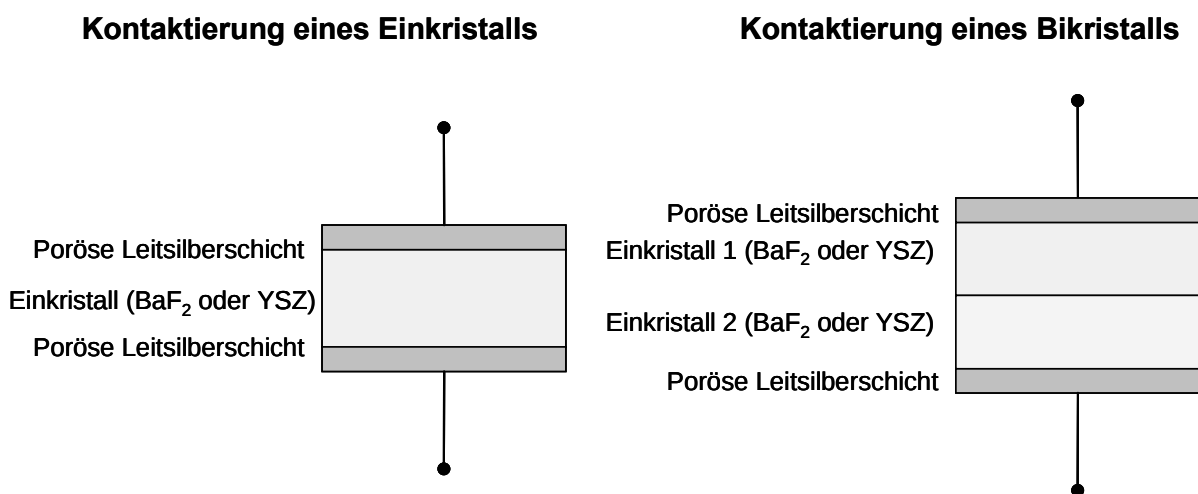


Abbildung 15: Schema der Kontaktierung von Ein- und Bikristall

7.1.2. Impedanzspektroskopische Untersuchungen

7.1.2.1. Aufbau

In den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurden YSZ und BaF₂ als Ein-, Bikristall, sowie als gemischter Bikristall untersucht. Es galt, die Temperaturabhängigkeit der Teilwiderstände, die Aktivierungsenergien der verschiedenen Prozesse, sowie, im Fall des gemischten Bikristalls aus YSZ und BaF₂, die Spannungsabhängigkeit von Teilwiderständen zu ermitteln.

Dazu wurden die betreffenden Kristalle in mit einem Messschwert (Abbildung 16) kontaktiert und in einen Ofen eingeführt. Die Impedanzspektren wurden, wenn nicht anders angegeben,

mit einem Novocontrol Impedanzspektrometer aufgenommen, ansonsten kam ein N4L Impedanzspektrometer zum Einsatz.

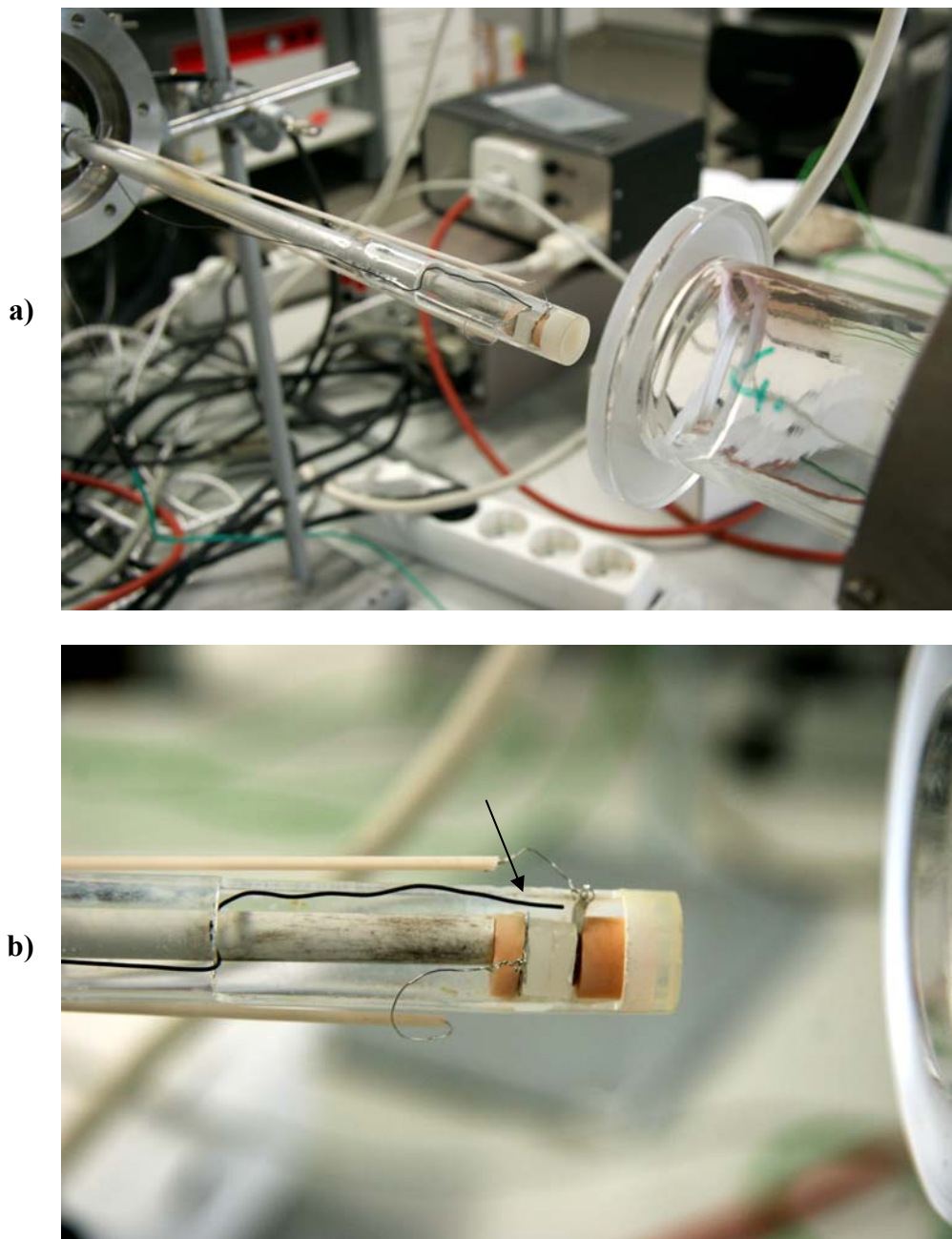


Abbildung 16: a) Messschwert mit Ofen; b) Kontaktierter Bikristall, der Pfeil markiert das Thermoelement

7.1.2.2. YSZ-Einkristall

Für diese Messungen wurde ein maschinell geschnittener 5x5x0,5mm großer YSZ-Einkristall verwendet, da die spezifische Leitfähigkeit exakt, d.h. ohne die geometrische Ungenauigkeit der handgeschnittenen Kristalle bestimmt werden sollte.

Die Messung der Impedanzen erfolgte in einem Frequenzbereich von 800 kHz bis 10Hz bei 10 Messpunkten pro Dekade und wurde alle 50°C von 300°C bis 800°C sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen durchgeführt. Vor dem Beginn der Messung wurde auf eine konstante Temperatur geachtet. In Abbildung 28 sind einige Spektren bei verschiedenen Temperaturen exemplarisch abgebildet.

7.1.2.3. YSZ-Bikristall

Für diese Messung wurden zwei exakt geschnittene 5 x 5 x 0,5 mm große YSZ Einkristalle verwendet und wie in Abbildung 15 dargestellt kontaktiert.

Das Messprogramm war identisch mit dem in Kapitel 7.1.2.2 für den YSZ Einkristall beschrieben.

In Abbildung 29 sind einige der gemessenen Spektren dargestellt, die blau markierten Spektren wurden während dem abkühlenden Temperaturprogramm aufgenommen.

7.1.2.4. BaF₂-Einkristall

Die Impedanzspektren wurden in einem Frequenzbereich von 2MHz bis 10Hz zwischen 200°C und 650°C in 50°C Schritten aufgezeichnet bei 10 Messpunkten pro Dekade der Frequenz. Die Konstanz der Temperatur war Voraussetzung für den Beginn einer Messung. Messungen wurden beim Aufheizen und Abkühlen des Ofens durchgeführt. In Abbildung 30 sind einige der aufgenommenen Spektren dargestellt.

7.1.2.5. BaF₂-Bikristall

Für eine Messung wurden zwei BaF₂ Einkristalle verwendet und wie in Abbildung 15 dargestellt kontaktiert. Das Messprogramm war identisch mit dem in Kapitel 7.1.2.4 für den BaF₂ Einkristall beschrieben.

In Abbildung 31 sind wiederum einige Spektren dieser Serie herausgegriffen.

Eine weitere Messung erfolgte bei 615°C und bei verschiedenen Biaswerten, dabei wurden abwechselnd 10 Messungen mit und danach 10 Messungen ohne Bias durchgeführt. Die verwendeten Biaswerte waren 5V, 10V, 50V und 100V. In Abbildung 32 sind einige Spektren aus dieser Serie dargestellt.

7.1.2.6. YSZ-BaF₂-Bikristall

Die Messungen am gemischten Bikristall wurden mit einem N4L Impedanzspektrometer im Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 100Hz mit 10 Messpunkten pro Dekade durchgeführt. Das Messprogramm ist, da es etwas komplexer war als die vorhergehenden, in einem Flussdiagramm in Abbildung 17 dargestellt. Die zehn hintereinander ausgeführten Messungen mit und ohne Bias hatten zum Ziel die zeitliche Abhängigkeit und die Abhängigkeit von Spannung von Widerständen zu überprüfen.

Vor Beginn dieses Messprogramms wurden von dem gemischten Bikristall mehrere Messungen bei 629,8°C unter 1V Bias aufgenommen. Dadurch verschwand eine zuvor auftretende Impedanz bei den nachfolgenden Messungen komplett.

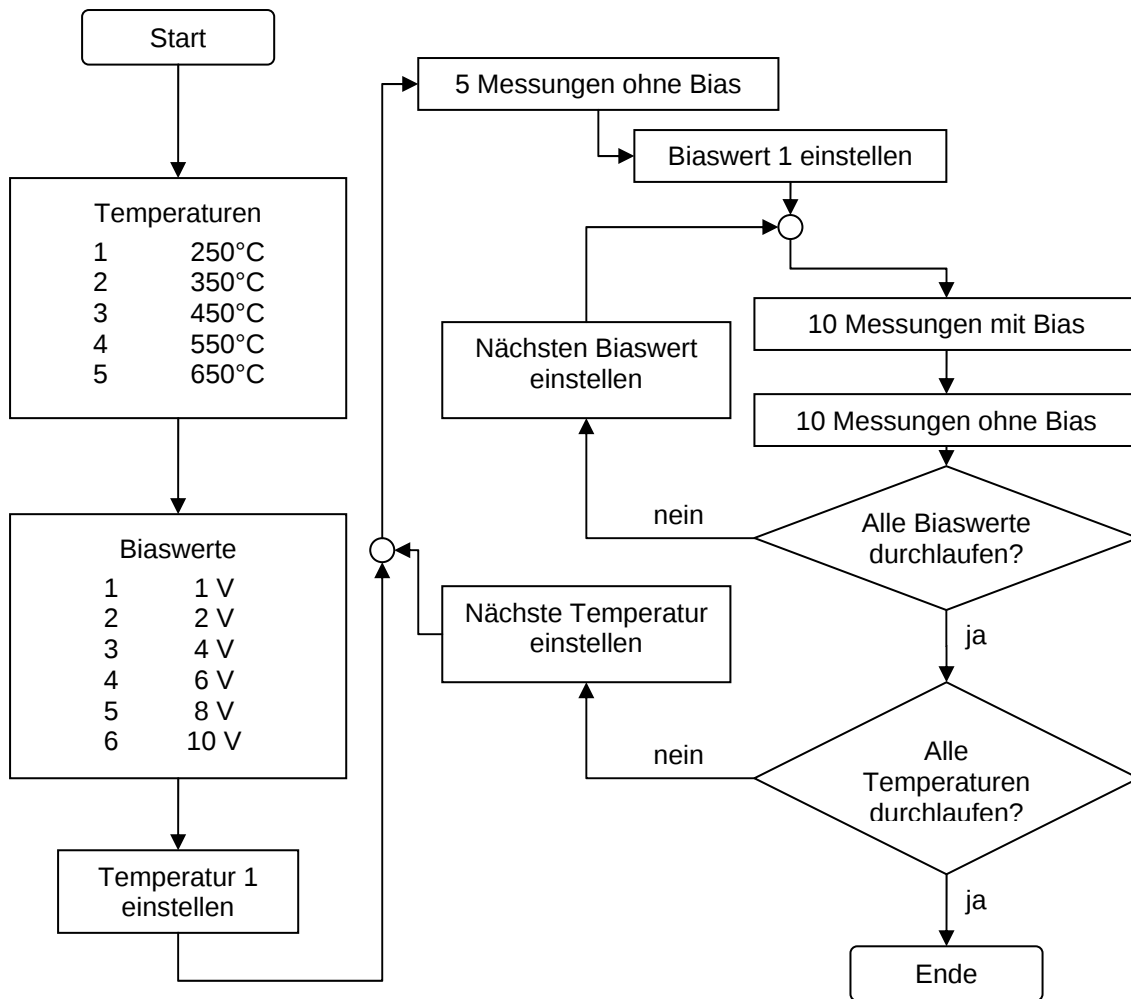


Abbildung 17: Flussdiagramm der Messungen an einem YSZ-BaF₂ Bikristall

In Abbildung 34 sind einige der aufgenommenen Spektren bei verschiedenen Temperatur- und Biaswerten dargestellt.

7.1.3. Fluor-Implantation in YSZ

7.1.3.1. Aufbau und Durchführung

Ein 10x10x0,5 mm großer YSZ und ein BaF₂ Einkristall wurden wie in Abbildung 15 dargestellt kontaktiert, wobei der BaF₂ Kristall als Kathode, somit als negativer Pol und der YSZ Kristall als Anode bzw. positiver Pol geschaltet waren.

Mit einer Keithley 620 Stromquelle wurde ein Strom von 1,569mA bei 651,7°C eingestellt. Der Strom sollte für 29 Minuten konstant gehalten werden, was aber aufgrund einer Spannungsbeschränkung der Stromquelle nicht gelang. Stattdessen pendelte sich ein Strom von etwa 1,2mA ein. Mit diesen Parametern sollte ein Diffusionsprofil mit einer Diffusionslänge von ca. 40µm eingestellt werden.

Der Verlauf des Stroms gegen die Zeit wurde händisch mitgeschrieben und ist in Abbildung 42 dargestellt.

Nach abgeschlossener Implantation war der YSZ-Kristall in mehrere Teile zersprungen, dies geschah vermutlich aufgrund der mechanischen Spannungen beim Einbau des Fluors. Die größeren Bruchstücke konnten aber für eine weitere Untersuchung verwendet werden. In

Abbildung 18 ist die polierte Oberfläche des YSZ-Kristalls nach der Implantation von Fluor zu sehen.

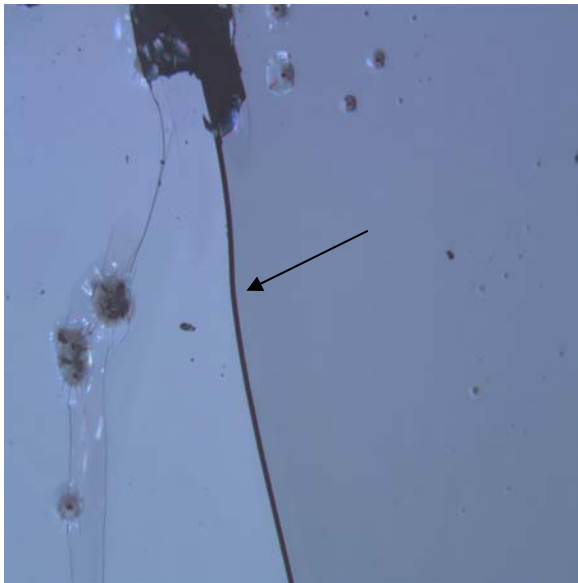


Abbildung 18: Oberfläche des YSZ-Einkristalls nach erfolgter Fluor-Implantation, der Pfeil markiert einen Riss im Kristall

7.1.3.2. Präparation für SIMS-Untersuchung

Für eine Messung des in 7.1.3.1 hergestellten Diffusionsprofils musste die Kante eines Bruchstücks des verwendeten YSZ-Einkristalls möglichst plan und glatt, d.h. ohne Verrundung der Kanten präpariert werden. Dies stellte ein erhebliches präparatives Problem dar, für das die im Folgenden beschriebene Lösung gefunden wurde.

Das zu untersuchende Bruchstück wurde, um die Ag-Elektrode zu entfernen, in verdünnte HNO_3 getaucht und gereinigt. Dann wurde es zwischen zwei weiteren YSZ-Kristallen in einen kleinen Probenhalter eingespannt, wie in Abbildung 19 zu sehen ist.



Abbildung 19: Probenhalter zur Präparation des Querschliffs, der Pfeil zeigt die eingespannten Kristalle

Die eingespannte Probe wurde nun mit Siliziumkarbid Papier (Fa. Buehler) unter fließendem Wasser plan geschliffen und mit immer feineren Körnungen glatt geschliffen. Abschließend wurde auch noch auf einer Poliermaschine (Planopol, mit Polierscheiben, Fa. Struers) feingeschliffen. In Tabelle 3 sind die einzelnen Schritte aufgelistet.

Tabelle 3: Schleif- und Polierschritte zur Präparation des Querschliffs

Schleifvorgang

Schritt	Körnung	
1	P120	125µm
2	P320	46µm
3	P600	26µm
4	P1200	14µm

Poliervorgang

Schritt	Polierscheibe	Körnung
5	MD-Largo	9µm Diamantsuspension
6	MD-Largo	3µm Diamantsuspension

Alle Arbeitsschritte erfolgten händisch, selbst die Polierschritte, da sich der Probenhalter nicht in den Arm der Polierautomatik einspannen ließ. Die Entscheidung wann auf die feinere Körnung übergegangen wurde oblag einer optischen Beurteilung der Oberfläche im Lichtmikroskop.

Diese relativ aufwendige Prozedur zur Vorbereitung der Messung war nötig, da es nicht möglich war, Diffusionsprofile im Submikrometerbereich einzustellen. Wäre dies möglich, so müsste kein Querschliff hergestellt werden und das SIMS-Gerät könnte durch schichtweises Sputtern das Profil direkt von der Oberfläche der Probe in die Tiefe messen. Versuche in diese Richtung scheiterten, da die dazu nötigen Spannungen bei tiefen Temperaturen einige kV ausmachen würden. Bei höheren Temperaturen müssten Diffusionszeiten von wenigen Sekunden eingehalten werden, was experimentell nicht möglich ist, da eine rasche Abkühlung der Kristalle diese zerstören würde.

Andererseits würde ein Profil von mehreren 10 Mikrometern eine tage- bis wochenlange Messzeit benötigen und neben der zeitlichen Dauer auch experimentell nicht machbar sein.

7.2. Herstellung und Analyse einer dünnen YSZ-Schicht auf Magnesiumoxid

7.2.1. Verwendete Materialien

Für die Experimente wurden die gleichen YSZ Einkristalle verwendet, die bereits in Kapitel 7.1.1 erwähnt wurden. Ebenfalls von der Fa. Crystec wurden Saphir-Einkristalle in [0 0 0 1] Orientierung, sowie Magnesiumoxid Einkristalle in [1 0 0] Orientierung bezogen. Die Abmessungen waren für den Saphir 10x10x0,33 mm und für das Magnesiumoxid 10x10x0,5 mm. Alle verwendeten Einkristalle waren einseitig poliert.

Als Elektrodenmaterial wurde entweder durch PLD aufgebrachtes $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (Lanthan-Strontium-Cobaltoxid oder LSC) oder eine durch Sputtern erzeugte Goldschicht auf einer dünnen Chromschicht als Haftvermittler verwendet. Die Gold- und Chrom-Sputtertargets wurden von der Firma Ögussa in einem Reinheitsgrad von 99,99% hergestellt. Das PLD-Target aus LSC wurde selbst hergestellt und die Phasenreinheit im XRD überprüft. Das Target aus YSZ wurde aus YSZ-Pulver der Firma Krahn hergestellt.

7.2.2. Herstellung der Proben

7.2.2.1. Herstellung der YSZ-Schicht

i) Vorbereitung des Targets

Vor der Beschichtung wurde das YSZ-Target mit einem groben SiC-Papier so lange abgeschliffen, bis die Oberfläche wieder plan und durch Blackening^[21] geschwärzte Stellen

entfernt waren. Zweck dieser Prozedur war es, das Target zu regenerieren und so reproduzierbare Ergebnisse in Dicke und Qualität der Schichten zu erhalten, siehe dazu Kapitel 8.2.2.3.

ii) Beschichtung der Probe MG021

Ein 10x10mm großer Magnesiumoxidkristall wurde in die PLD-Anlage eingebaut, anschließend wurde eine kleine Stelle mit einem Bruchstück eines YSZ-Kristalls zur späteren Schichtdickenmessung (Kap. 8.2.2.3) abgedeckt.

Die Anlage wurde nun evakuiert und ein Sauerstoffdruck von 0,4mbar eingestellt. Der Heizer wurde auf 800°C eingestellt, was in etwa der Leistungsgrenze entsprach, tatsächlich wurde der MgO-Kristall auf 670°C erwärmt, wie auf dem Pyrometer abgelesen wurde.

Die Pulsfrequenz des Lasers wurde auf 5Hz eingestellt und eine Pulsenergie von 400mJ gemessen. Ein Shutter wurde über den Kristall gefahren und das YSZ-Target 3 Minuten lang mit dem Laser zur Reinigung beschossen. Anschließend wurde der Shutter entfernt und 30 Minuten lang beschichtet, währenddessen sich das Target ständig drehte.

Nach Abschluss der Beschichtung wurde die Anlage außer Betrieb genommen, der Kristall entnommen und in vier etwa 5x5mm große Stücke gebrochen.

7.2.2.2. Herstellung der Elektroden

Zur Herstellung der Elektroden wurde Lithografie angewandt, eine genaue Beschreibung der Methode findet sich in Kapitel 6.5.3. Es wurden 10µm breite Streifen mit einem Abstand von 30µm hergestellt. Die vermessenen Streifen hatten eine Länge von 1mm und 0,1mm. Aufgrund der beschränkten Größe der Proben konnten maximal die 1mm langen Streifen hergestellt werden. In Abbildung 20 ist die verwendete Lithografiemaske schematisch dargestellt.

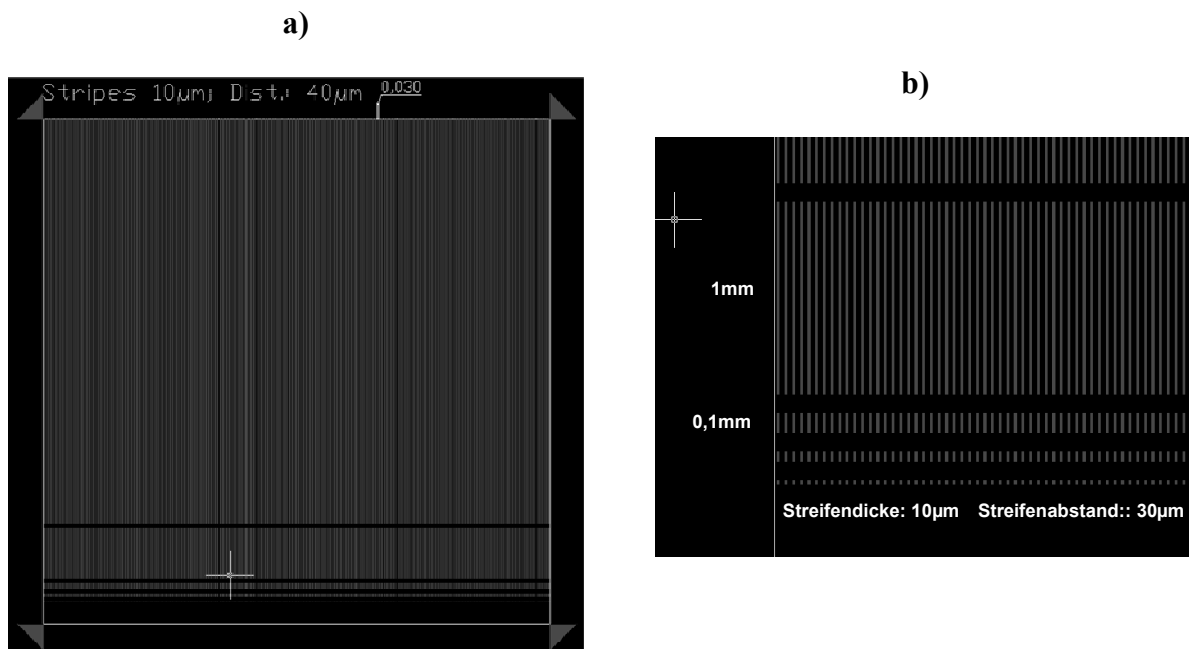


Abbildung 20: a) CAD-Zeichnung der verwendeten Lithografiemaske; b) Verwendeter Ausschnitt der Lithografiemaske

Um für die späteren Messungen Referenzproben zu haben, wurde neben einem MgO-Kristall mit YSZ-Beschichtung auch stets ein reiner MgO-Kristall mit Elektroden versehen. Bei den Messungen mit LSC-Elektroden wurde auch noch ein YSZ-Einkristall mit LSC-Elektroden beschichtet und gemessen.

i) Elektroden aus Gold

Die Elektroden wurden mittels Lift-Off-Lithografie hergestellt. Die mit der strukturierten Lackschicht versehenen Proben wurden in die Sputteranlage (Bal-Tec, MED-20) gelegt und mit ca. 10nm Chrom als Haftvermittler und anschließend 400nm Gold beschichtet. Die Beschichtung erfolgte bei Raumtemperatur und in einem Arbeitsschritt, d.h. ohne zwischenzeitliche Belüftung der Anlage.

Zur Entfernung des Lacks wurden die Proben kurze Zeit in Aceton im Ultraschallbad geschwenkt.

In Abbildung 21 sind die fertigen, bereits gemessenen Elektroden zu sehen.

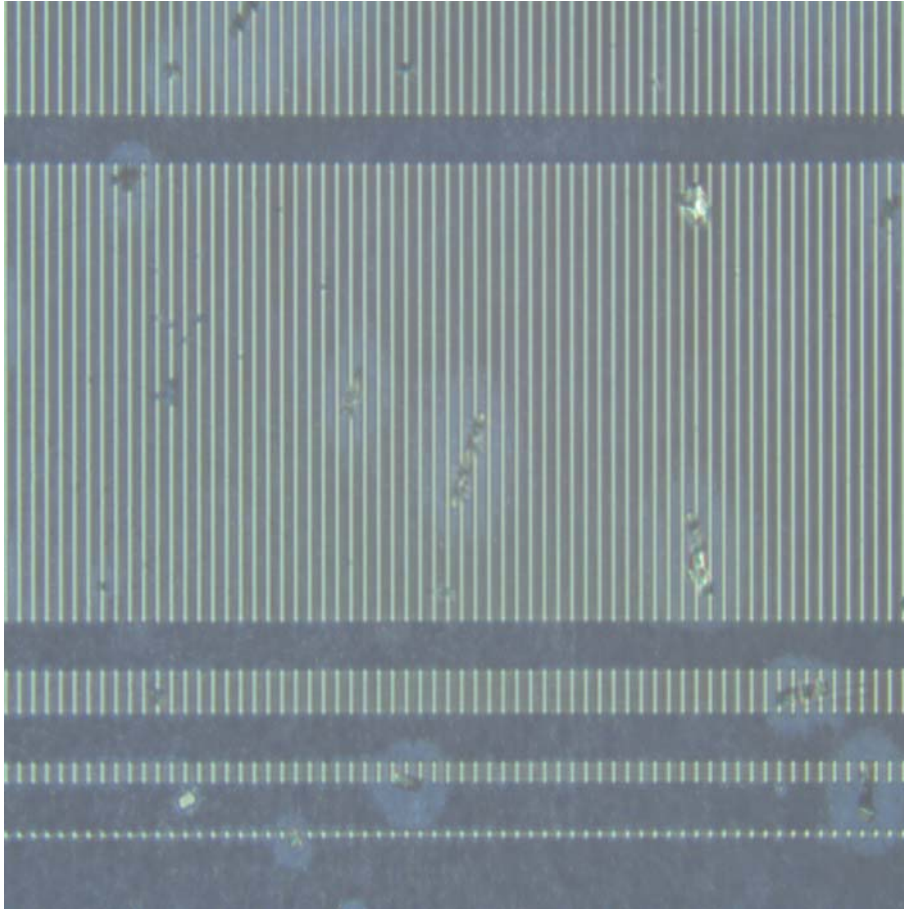


Abbildung 21: Gold-Streifenelektroden hergestellt durch Lift-Off Lithografie

ii) Elektroden aus LSC

Da die Abscheidung von LSC nur in der PLD-Anlage möglich ist, d.h. unter Vakuum und hohen Temperaturen konnte hier nicht das Lift-Off-Verfahren angewendet werden.

Die Proben wurden wie unter 7.2.2.1ii beschrieben behandelt, allerdings war bei der LSC Beschichtung keine Schichtdickenbestimmung vorgesehen, da diese bereits geeicht war. Die Temperatur der Substrate betrug während der Beschichtung 600°C und es wurde 10 Minuten lang beschichtet.

Danach erfolgte die Mikrostrukturierung mit Lithografie. Geätzt wurde, da Versuche mit Ionenstrahlätzung fehlschlagen, mit stark verdünnter HCl. Die chemische Ätzung hatte zur Folge, dass die Elektroden weniger scharf definierte Abgrenzungen bekamen. In Abbildung 22 sind die hergestellten LSC-Elektroden nach den Experimenten zu sehen.

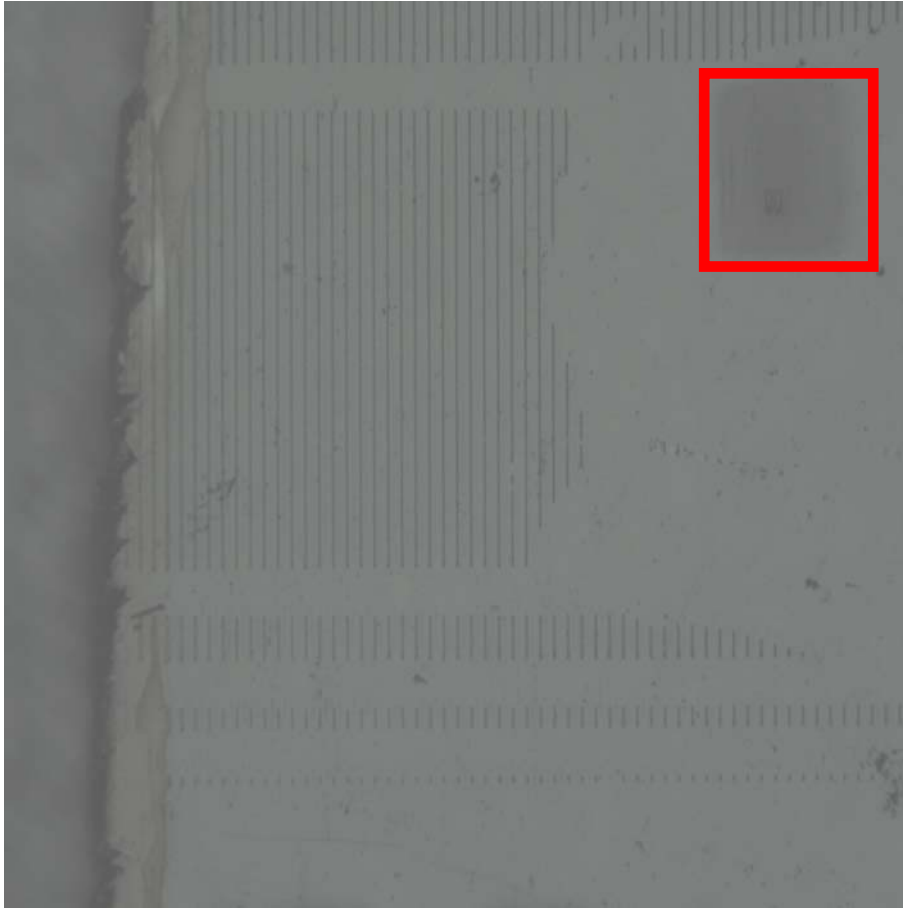


Abbildung 22: LSC-Streifenelektroden hergestellt nach dem Lithografie Standardprozess; Das rote Rechteck markiert eine mit TOF-SIMS untersuchte Stelle

7.2.3. Impedanzmessungen

Im Folgenden sind die Impedanzmessungen an den in Kapitel 7.2.2 hergestellten Proben beschrieben. Zweck war es, die elektrischen Eigenschaften einer dünnen YSZ-Schicht auf einem nichtleitenden Substrat (Probe MG021) zu untersuchen, zu Vergleichszwecken wurden auch ein YSZ-Einkristall, sowie ein Magnesiumoxid Einkristall gemessen. Dabei wurden Elektroden aus Gold und LSC verwendet. Die Elektroden aus Gold waren verhältnismäßig leicht herzustellen, hatten aber nur eine begrenzte thermische Stabilität, so konnte man bei 500°C schon optisch eine Verschlechterung der Elektroden durch Agglomeration feststellen.

7.2.3.1. Aufbau

Die Proben wurden in einem Mikromessstand auf einen beheizbaren Keramiktisch gelegt. Die Kontaktierung der Elektroden erfolgte durch goldbeschichtete Akkupunktornadeln (Dongbang, GB), die Impedanzspektren wurden durch ein Novocontrol Alpha-A Impedanzspektrometer aufgenommen. Die Amplitude des Messsignals betrug 0,05V und pro Dekade der Frequenz wurden 10 Messpunkte aufgenommen. Der genaue Frequenzbereich ist bei den jeweiligen Messungen im Weiteren angegeben. In Abbildung 23 ist der Versuchsaufbau dargestellt.



Abbildung 23: a) Mikrosesstand zur Impedanzspektroskopie; b) Detailansicht des Heiztisches mit Probe und Nadeln zur Kontaktierung

Die Abmessungen der Elektroden können Abbildung 20 entnommen werden. Wenn nicht anders angegeben, so betrug die Länge der gemessenen Streifenelektroden 1mm.

7.2.3.2. Magnesiumoxid Einkristall

i) Elektroden aus Gold

Die Messungen erfolgten in einem Frequenzbereich von 2 MHz bis 10Hz, wobei bei den Temperaturen 300°C, 350°C und 400°C jeweils 2 Messungen an unterschiedlichen Elektroden durchgeführt wurden. Der Abstand der gemessenen Elektroden betrug stets 30µm.

ii) Elektroden aus LSC

Es wurde von 2MHz bis 10Hz bei den Temperaturen 300°C, 350°C, 400°C und 500°C gemessen. Aufgrund der stark variierenden gemessenen Werte wurden pro Temperatur bis zu sechs Messungen vorgenommen. Der Abstand zwischen den Elektroden waren wie zuvor stets 30µm.

In Abbildung 48 sind einige der gemessenen Spektren zum Vergleich dargestellt.

7.2.3.3. YSZ Einkristall

i) Elektroden aus Gold

Die Messungen erfolgten von 2MHz bis 100Hz bei den Temperaturen 200°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C und 500°C. Die Elektroden wurden stets im Abstand von 30µm gemessen.

ii) Elektroden aus LSC

Bei den Messungen wurde ein Frequenzbereich von 2MHz bis 1Hz abgedeckt und die Temperaturen von 300°C bis 700°C in Schritten von 50°C durchlaufen.

Bei allen Temperaturen wurden Elektrodenabstände von 30µm gemessen, zusätzlich wurden bei Vielfachen von 100°C noch im Abstand von 70µm und 110µm gemessen, sowie 0,1mm lange Elektroden im Abstand von 30µm.

Es wurden jeweils so viele Messungen aufgezeichnet, bis die statistische Streuung abgeschätzt werden konnte.

In Abbildung 49 sind einige der gemessenen Spektren zum Vergleich dargestellt.

7.2.3.4. MG021: YSZ-Schicht auf Magnesiumoxid

i) Elektroden aus Gold

Der Messbereich lag zwischen 2 MHz und 10Hz, wobei bei den Temperaturen 300°C, 350°C und 400°C jeweils 2 Messungen an unterschiedlichen Elektroden durchgeführt wurden. Der Abstand der gemessenen Elektroden betrug 30µm.

ii) Elektroden aus LSC

Das Messprogramm war identisch mit dem in Punkt ii) in Kapitel 7.2.3.3.

In Abbildung 50 sind einige der gemessenen Spektren zum Vergleich dargestellt.

7.2.4. O¹⁸ Implantation

Mit Hilfe stromgetriebener Implantation sollte ein Markierstoff aus ¹⁸O-Isotopen in die YSZ-Schicht von MG021 eingebaut werden und ein Diffusionsprofil mittels TOF-SIMS gemessen werden. Es wurden sauerstoffleitende LSC-Elektroden verwendet, da der Einbau des Tracers über die gesamte Elektrodenfläche erfolgen sollte.

7.2.4.1. Aufbau

Der Aufbau des Experiments war ähnlich dem in Kapitel 7.2.3.1 beschriebenen. Die Kontaktierung wurde allerdings aus Platzgründen an einem anderen Mikromessstand vorgenommen. Das ¹⁸O-hältige Gas wurde aus einer Kapillare aufgeblasen, die direkt über den kontaktierten Elektroden platziert wurde. In Abbildung 24 ist die Apparatur zum ¹⁸O Aufblasen fotografiert.

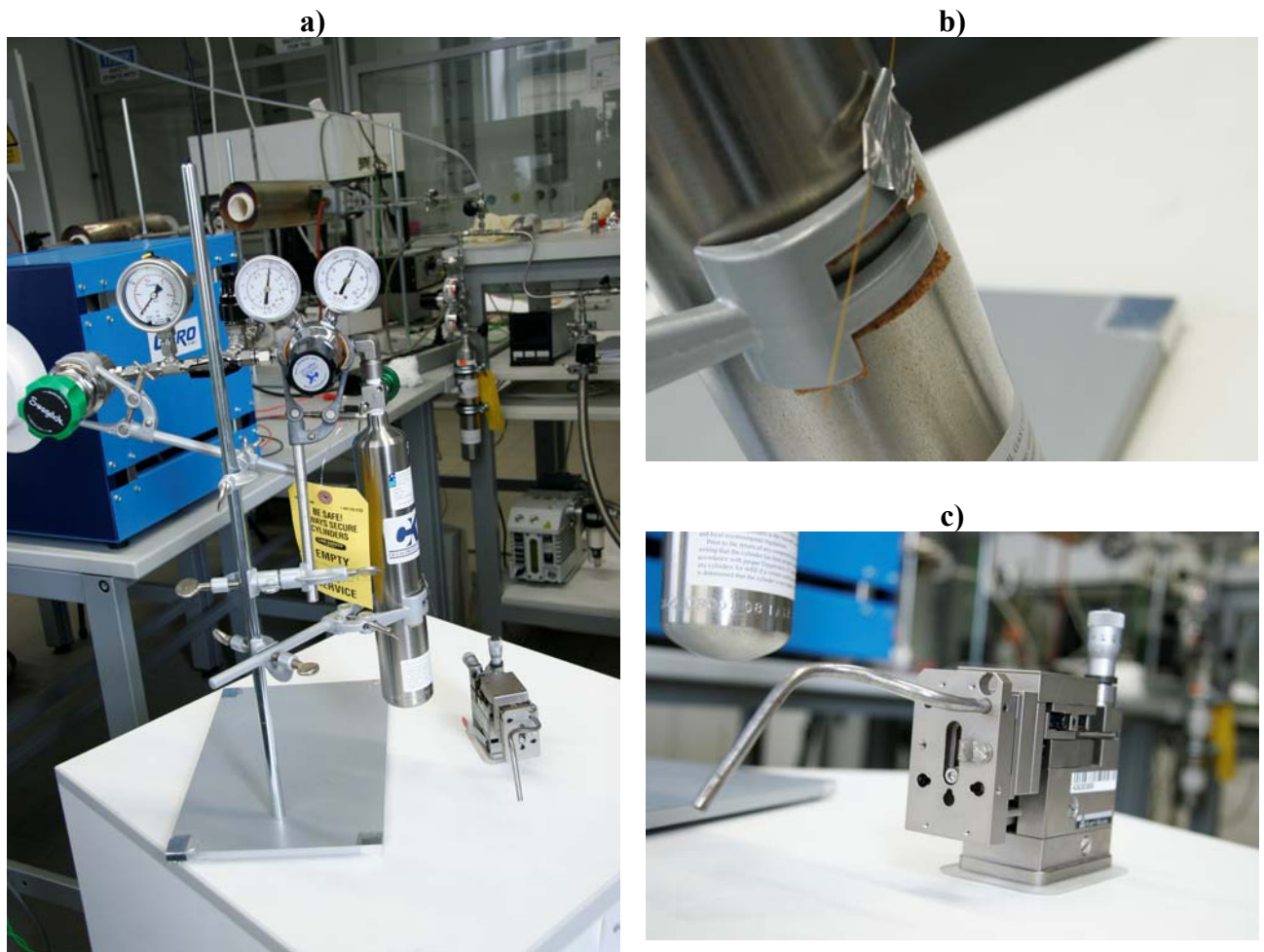


Abbildung 24: a) Apparatur zur elektrisch getriebenen ^{18}O -Implantation; b) Detailansicht der Kapillare, durch die das Gas geleitet wurde; c) Manipulator mit dem die Kapillare befestigt ausgerichtet wurde

Da der Messstand und mit ihm der Heiztisch wegen Platzproblemen mit der ^{18}O -Apparatur gewechselt werden musste war auch die Wärmeübertragung auf die Probe eine andere, in diesem Fall deutlich schlechtere. Die Temperatur des zuvor verwendeten Heiztisches wurde als korrekt angesehen und die angezeigte Temperatur des neuen Heiztisches (Ag-Block) soweit gesteigert, bis der gemessene Volumenwiderstand in etwa der Gleiche war, wie bei niedriger eingestellter Temperatur des alten Heiztisches. Dies wurde mit Impedanzspektroskopie überprüft.

7.2.4.2. Implantation

Es wurden zwei benachbarte Elektroden im Abstand von $30\mu\text{m}$ kontaktiert und bei einer Temperatur von 490°C für 600 Sekunden eine Spannung von $15,15\text{V}$ angelegt. In Abbildung 53 ist der beim Versuch geflossene Strom gegen die Zeit aufgetragen.

8. Ergebnisse

8.1. Fluor-Implantation in YSZ

8.1.1. Indikation für die stromgetriebene Tracer Implantation

8.1.1.3. Warum stromgetriebener Tracer Einbau?

Bevor die Experimente, zur eigentlichen Implantation besprochen werden, soll hier als erstes die Begründung für die angewendete Methode geliefert werden. Theoretisch wäre es ja nicht notwendig Markierstoffe mit elektrischem Strom in den zu untersuchenden Stoff zu treiben, wenn ein rein thermisch-diffusiver Einbau, zum Beispiel durch Erhitzen des zu untersuchenden Materials im Kontakt mit dem Tracer, in hinreichender Konzentration möglich wäre. Dass dies hier eben nicht möglich war, soll anhand von drei Versuchen mit Bariumfluorid und YSZ kurz veranschaulicht werden.

8.1.1.4. Experimente

8.1.1.4.1. Unbehandeltes YSZ

Es wurde von einem komplett unbehandelten YSZ-Einkristall mittels TOF-SIMS ein Tiefenprofil der Fluorkonzentration als Referenz aufgenommen, wobei die auf einer angegebenen Fläche gemessenen Intensitäten für das jeweilige Ion aufsummiert wurden. In Abbildung 25 ist dieses Tiefenprofil dargestellt.

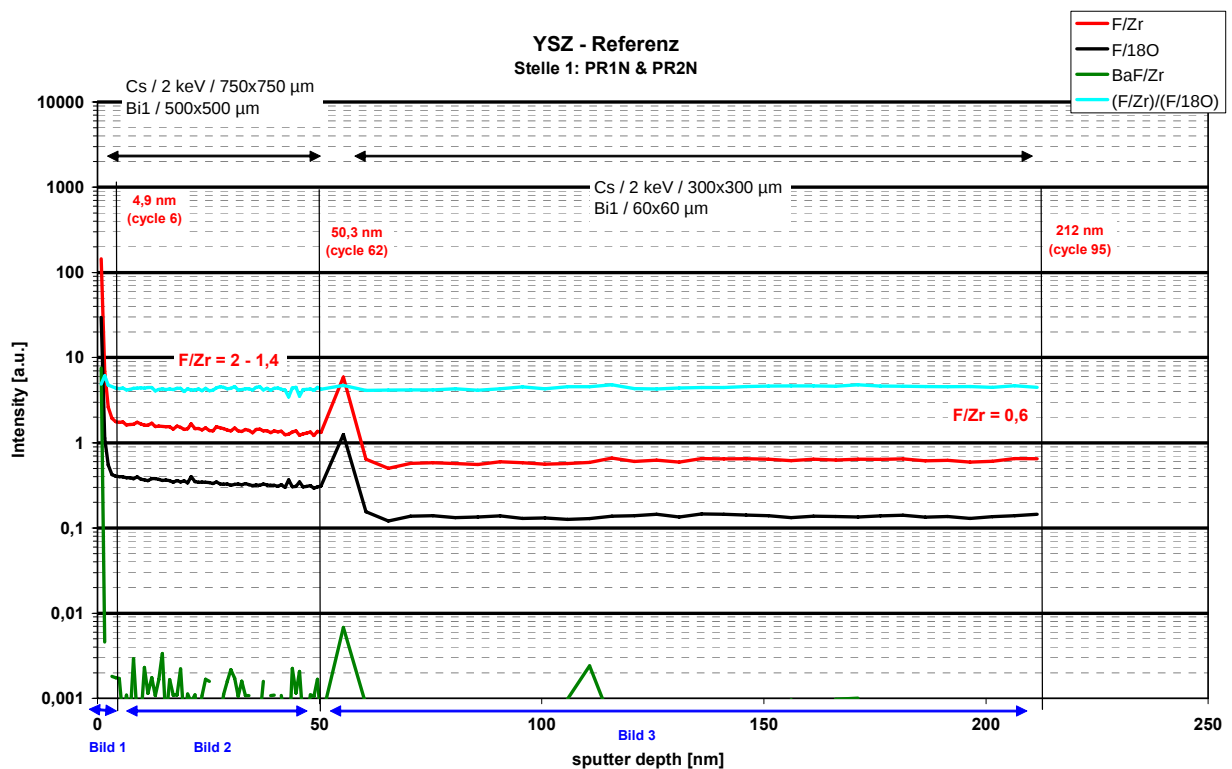


Abbildung 25: Tiefenprofil der Fluorkonzentration eines unbehandelten YSZ Einkristalls

Die in Abbildung 25 aufgetragenen Intensitäten sind auf gleich verteilte Elemente oder Isotope, nämlich Zr oder ^{18}O , normiert um Schwankungen in der gesamten Menge der detektierten Ionen auszugleichen. Die absoluten Werte dieser Kurven geben aber nicht das Konzentrationsverhältnis wider, sondern lediglich das Intensitätsverhältnis, bei dem noch

Faktoren wie die Ionisierbarkeit der jeweiligen Atome und die Einflüsse der Matrix zu berücksichtigen sind. Die auf Zirkonium (rote Linie) und die auf ^{18}O (schwarze Linie) normierte Intensität des Fluors laufen, wie zu erwarten war, stets parallel. Die auf Zr normierte Intensität des Fluors fällt anfänglich von 2 bis etwa 1,4 ab und ist nach einer Verkleinerung der untersuchten Fläche bei etwa 50nm Tiefe konstant bei ca. 0,6. Dieser Wert spiegelt die verunreinigungsbedingte Fluorkonzentration in YSZ wider. Die hellblaue Linie zeigt das Verhältnis von ^{18}O zu Zr und ist erwartungsgemäß über die gesamte untersuchte Tiefe konstant.

8.1.1.4.2. Thermischer Einbau von Fluor in YSZ

Für den nächsten Versuch wurde ein gemischter Bikristall aus YSZ und BaF_2 hergestellt und für 90 Minuten auf 650°C erhitzt. Anschließend wurde wieder ein Tiefenprofil gemessen, welches in Abbildung 26 dargestellt ist.

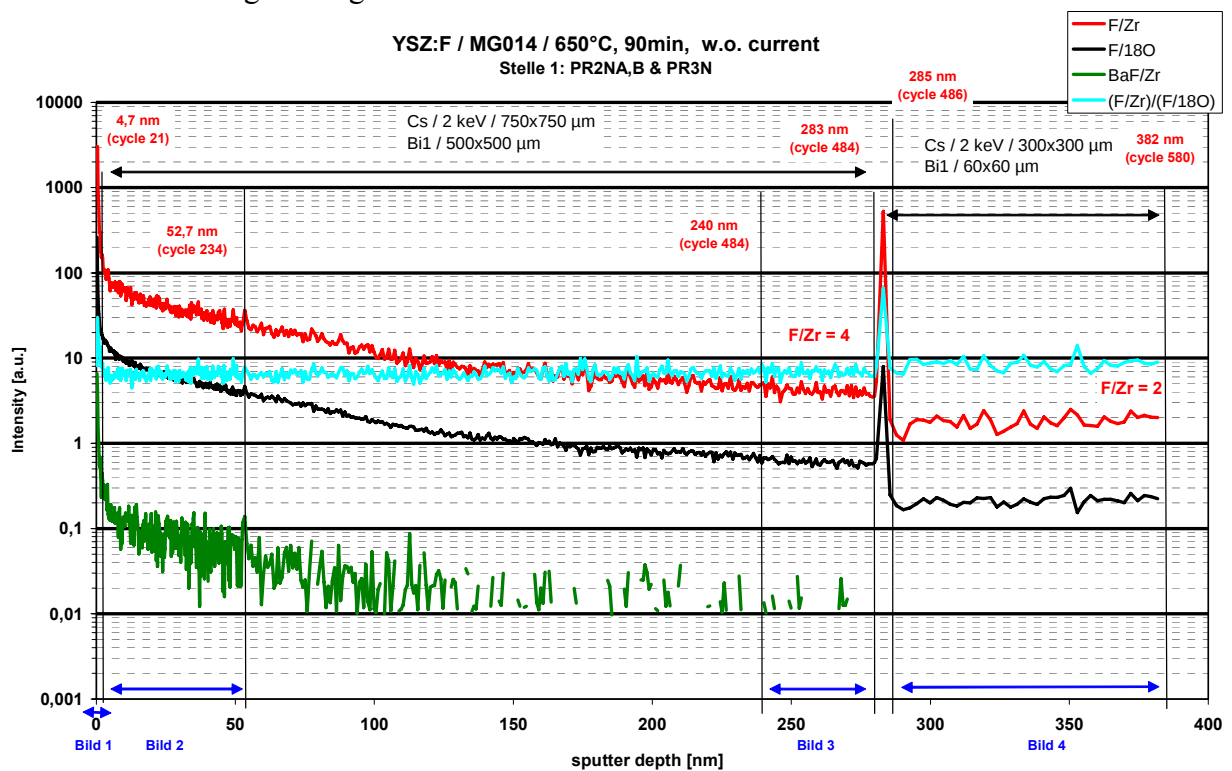


Abbildung 26: Tiefenprofil der Fluorkonzentration eines YSZ Einkristalls, welcher für 90 Minuten bei 650°C mit einem BaF_2 Einkristall in Kontakt stand

Das anfänglich sehr hohe Verhältnis von Fluor zu Zirkonium, das bis in eine Tiefe von etwa 250nm auf 4 abfällt, ist auf oberflächlich vorhandene Reste von BaF_2 zurückzuführen, die erst durch Sputtern abgetragen werden müssen. Das parallel verlaufende auf Zirkonium normierte Bariumsignal stützt diese These. Ab etwa 300nm wurde die gemessene Fläche wieder verkleinert und das Verhältnis von Fluor zu Zirkonium fällt auf den bis zum Ende der Messung etwa konstant bleibenden Wert 2. Im Vergleich zum unbehandelten YSZ-Einkristall wurde die Konzentration also etwa verdreifacht.

8.1.1.4.3. Stromgetriebener Einbau von Fluor in YSZ

Schließlich wurde ein gemischter Bikristall aus YSZ und BaF_2 wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben hergestellt und bei 650°C für 41 Minuten ein Strom von 108mA angelegt. So

sollte Fluor aus BaF_2 in YSZ eingebaut werden. In Abbildung 27 ist wieder das Tiefenprofil der Probe gezeigt.

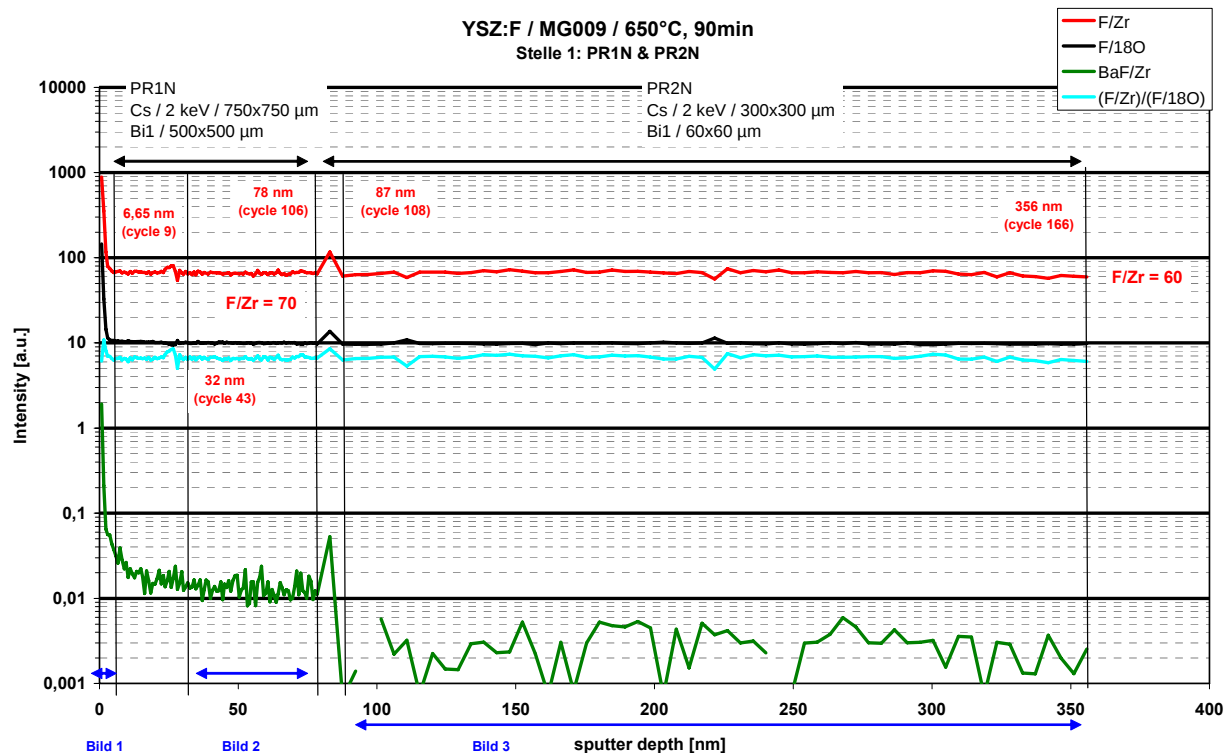


Abbildung 27: Tiefenprofil der Fluorkonzentration eines YSZ Einkristalls, welcher in einem YSZ/ BaF_2 Bikristall bei 650°C für 41 Minuten von einem Strom von 108mA durchflossen wurde

Der Wert für das Intensitätsverhältnis von Fluor zu Zirkonium liegt mit 60 bis 70 weit über dem des unbehandelten Plättchens und ist zwanzigmal höher als beim rein thermischen Einbau. Im Gegensatz zum thermischen Einbau bleibt der Wert auch noch hoch, wenn das Verhältnis von Barium zu Zirkonium durch eine Verkleinerung des Messbereiches fast auf 0 abfällt. Dieser Umstand spricht dafür, dass im größeren Messbereich Reste von BaF_2 miterfasst wurden. Der flache Abfall der Konzentration des Fluors über die gemessene Tiefe bis 350nm, machte es nötig, dass für die spätere Messung eines Diffusionsprofils, beschrieben in Kapitel 8.1.3.2, ein Querschliff hergestellt werden musste, wie in Kapitel 7.1.3.2 beschrieben wurde.

8.1.1.5. Fazit

Wie oben gezeigt wurde ist ein thermischer Einbau des Markierstoffs nur in sehr niedrigen Konzentrationen möglich und führt zu sehr flachen Konzentrationsprofilen. Die Absolutwerte der Konzentrationen liegen dabei nicht signifikant über dem natürlich vorhandenen Wert. Beim stromgetriebenen Einbau lassen sich hingegen sehr hohe Konzentrationen erreichen, die ebenfalls flachen Konzentrationsprofile machen es nötig, dass für die Messung eines Diffusionsprofils eine andere Probenpräparation nötig wird.

8.1.2. Elektrische Eigenschaften der gemessenen Kristalle

8.1.2.1. Ergebnisse der Impedanzspektroskopie

Da die Impedanzspektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, war es nicht sinnvoll alle Spektren mit dem gleichen Ersatzschaltbild zu parametrisieren, da von demselben System bei hohen und tiefen Temperaturen oft unterschiedliche Effekte sichtbar

werden bzw. verschwinden. Deshalb ist angegeben bei welcher Form des Impedanzspektrums welches Ersatzschaltbild verwendet und wie es interpretiert wurde.

8.1.2.1.1. Impedanzspektren des YSZ Einkristalls

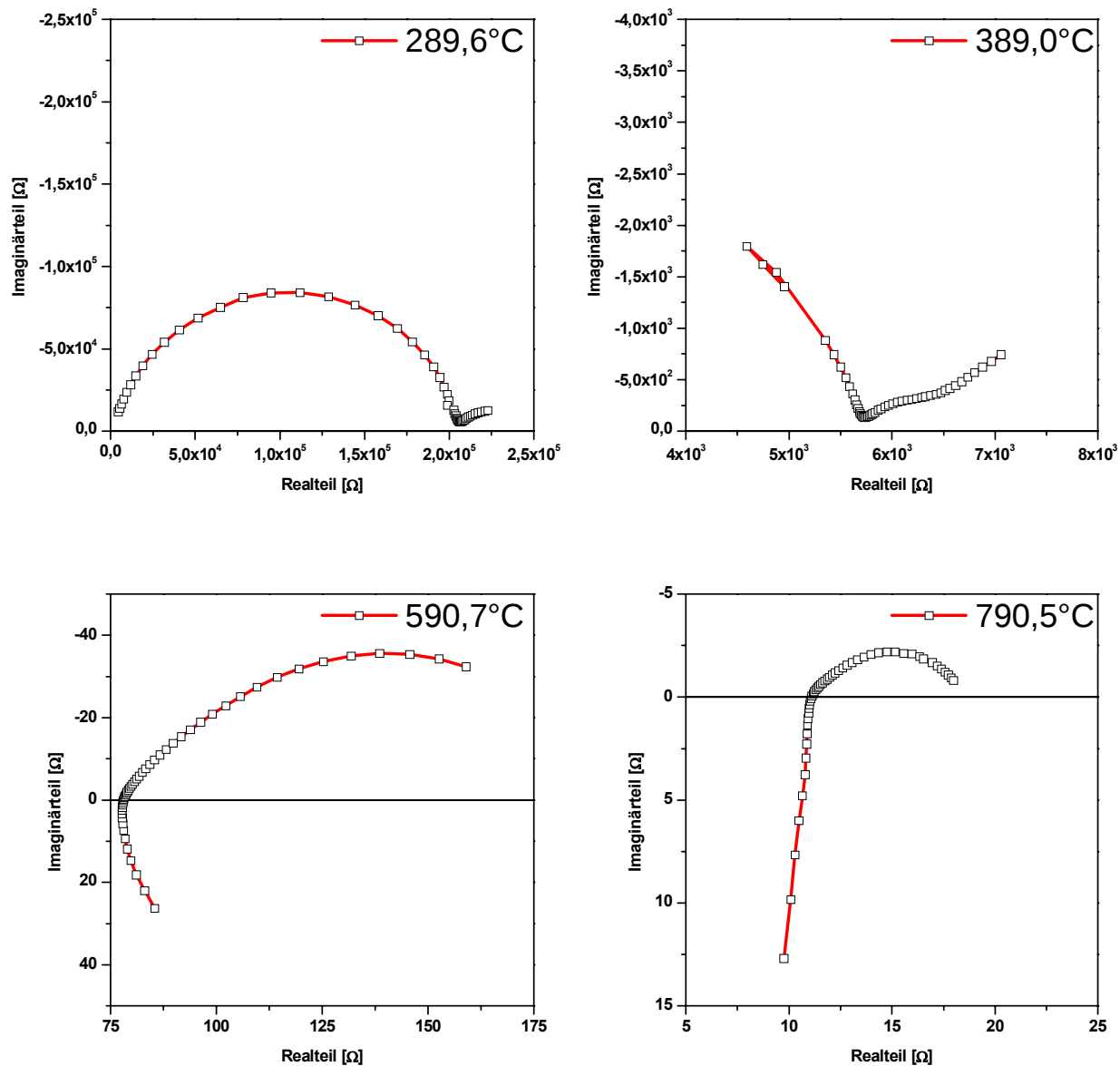


Abbildung 28: Impedanzspektren eines 5x5x0,5mm großen YSZ Einkristalls bei verschiedenen Temperaturen

Die Messungen am YSZ Einkristall hatten zum Ziel, dessen Leitfähigkeit zu ermitteln. Wie erwartet zeigten die Impedanzspektren eine Volumen- und eine Elektrodenkomponente. Der Volumen- oder Bulkanteil bildet bei niedrigen Temperaturen einen beinahe idealen Halbkreis im Spektrum (s. Abbildung 28), der bei höheren Temperaturen nicht mehr sichtbar ist. Die poröse Silberelektrode bildet ein bis zwei nicht ideale eingedrückte Halbkreise.

Der Fit erfolgte also mit einem RQ-Element für den Bulkanteil. Bei hohen Temperaturen wurde das Q-Element gestrichen, sodass der Widerstand den Achsenabschnitt auf der Abszisse wiedergab. Ein weiteres RQ-Element in Serie wurde für den Elektrodenanteil verwendet, wenn dieser stark ausgebildet war.

Der ohmsche Widerstand im Volumen wird durch die benötigte Energie beim Platzwechsel eines Anions verursacht. Die relativ ideale Kapazität, repräsentiert durch das Constant Phase

Element Q, entspricht dem dielektrischen Verschiebungsstrom, der durch Verzerrung des Kationen- und Anionengitters entsteht.

Von Interesse war lediglich der Volumenwiderstand, aus dem die spezifische Leitfähigkeit ermittelt wurde. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Fits und der Rechnung aufgelistet.

Tabelle 4: Volumenwiderstände (R_{Bulk}) und spezifische Leitfähigkeiten (σ) eines YSZ Einkristalls (5x5x0,5mm) bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	R_{Bulk} [Ω]	Fehler [Ω]	σ [S/cm]
286,5	2,340E+05	1,9E+03	8,55E-07
289,6	2,090E+05	9,1E+02	9,57E-07
336,3	3,216E+04	2,9E+02	6,22E-06
339,3	3,015E+04	2,6E+02	6,63E-06
386,3	6,016E+03	4,5E+01	3,32E-05
389,0	5,717E+03	5,4E+01	3,50E-05
436,7	1,488E+03	3,6E+00	1,34E-04
439,5	1,448E+03	4,9E+00	1,38E-04
487,5	4,721E+02	6,0E-01	4,24E-04
489,9	4,654E+02	6,5E-01	4,30E-04
538,5	1,767E+02	2,7E-01	1,13E-03
540,5	1,764E+02	2,5E-01	1,13E-03
589,3	7,758E+01	1,7E-01	2,58E-03
590,7	7,771E+01	1,6E-01	2,57E-03
639,9	3,937E+01	9,2E-02	5,08E-03
640,4	3,963E+01	8,6E-02	5,05E-03
690,3	2,288E+01	5,9E-02	8,74E-03
690,5	2,307E+01	5,8E-02	8,67E-03
739,9	1,526E+01	4,0E-02	1,31E-02
740,5	1,510E+01	4,0E-02	1,33E-02
789,8	1,114E+01	3,0E-02	1,80E-02
790,5	1,109E+01	2,9E-02	1,80E-02

8.1.2.1.2. Impedanzspektren des YSZ Bikristalls

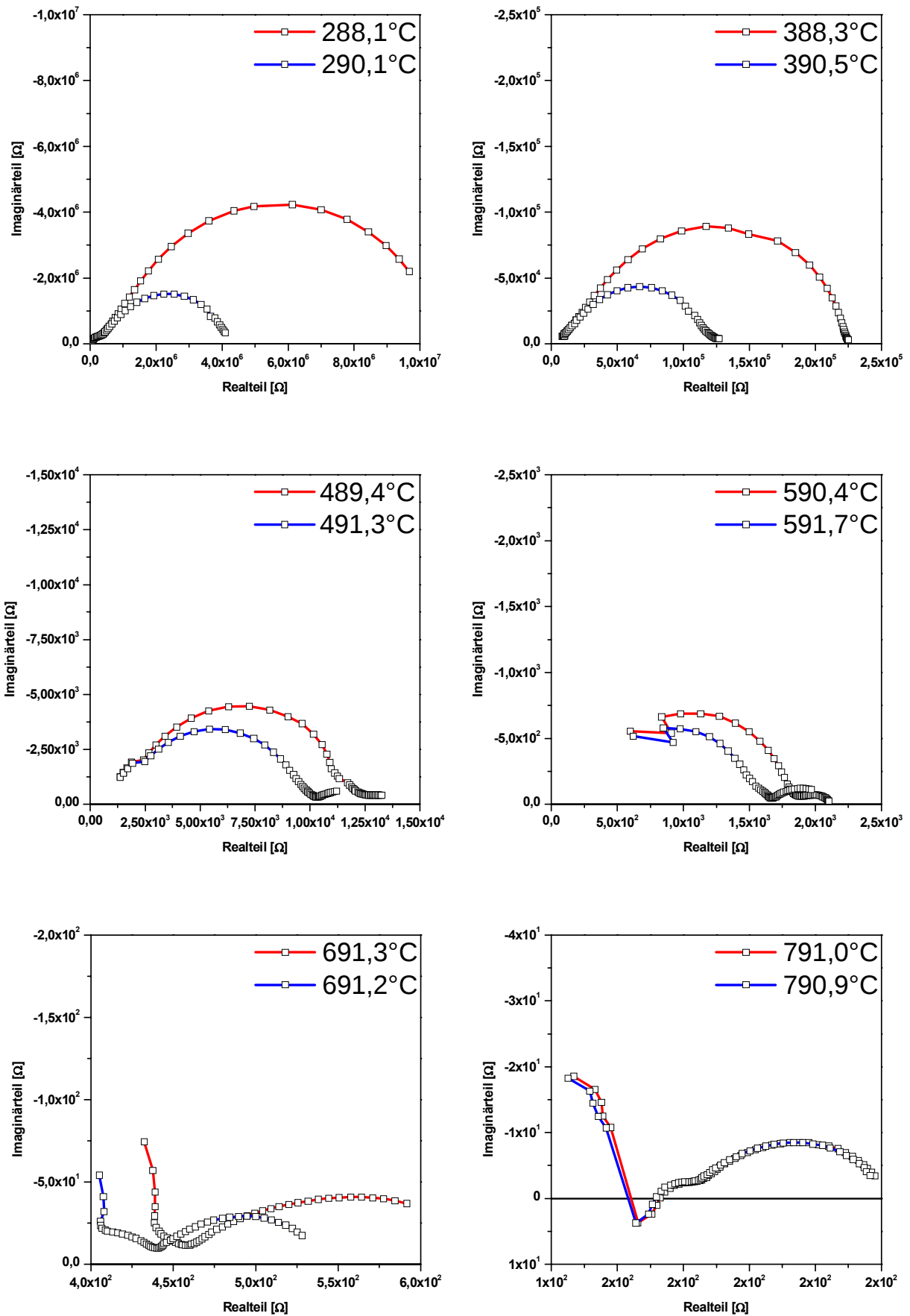


Abbildung 29: Impedanzspektren eines 5x5x1mm großen YSZ Bikristalls bei verschiedenen Temperaturen. Rot: Während dem Aufheizen, Blau: während dem Abkühlen aufgenommen

Der Volumenwiderstand des YSZ Bikristalls ist im Vergleich mit dem Einkristall doppelt so groß, da ja zwei Kristalle aneinander gedrückt wurden. Zusätzlich tritt noch ein zweiter ebenfalls relativ idealer Halbkreis auf, dessen Durchmesser etwa um den Faktor 10 größer ist als der Volumenhalbkreis. Dieser Halbkreis rührt von dem nicht flächigen Kontakt zwischen den beiden Kristallen her und der damit verbundenen nötigen Verengung des Stromflusses. Dem entsprechend wird das zugehörige RQ-Element „Current-Constriction“-Element genannt, genaueres dazu siehe Kapitel 8.1.2.2.

Wie zuvor wird der Anteil der Elektrode bei höheren Temperaturen immer dominanter. Ab 700°C kann der Volumenwiderstand nicht mehr von dem vom schlechten Kontakt getrennt werden, da zu wenige Messpunkte vorliegen. Bei 800°C sind der Bulk- und Current-Constriction Widerstand im Abszissenabschnitt vereinigt.

Vergleicht man in Abbildung 29 die während dem Erhitzen aufgenommene rote Kurve mit der während dem Abkühlen aufgenommenen blauen Kurve, so fällt, auf, dass der Current-Constriction Widerstand bei der zweiten Serie vor allem bei niedrigeren Temperaturen deutlich kleiner ist, während der Volumenwiderstand gleich bleibt. Offensichtlich wird der schlechte Kontakt während dem Erwärmen sukzessive besser, sodass bei der nachfolgenden Serie ein geringerer Widerstand vorhanden ist. In Tabelle 5 sind wiederum die Ergebnisse dieser Serie aufgelistet.

Tabelle 5: Volumenwiderstände (R_{Bulk}), spezifische Leitfähigkeiten (σ) und Current-Constriction Widerstände (R_{CC}) eines YSZ Einkristalls (5x5x0,5mm) bei verschiedenen Temperaturen. Die Temperaturwerte, die während der Serie beim Aufheizen aufgezeichnet wurden sind mit H markiert, die beim Abkühlen gemessenen mit K.

Temperatur [°C]	R_{Bulk} [Ω]	Fehler [Ω]	σ [S/cm]	R_{CC} [Ω]	Fehler [Ω]
H 288,1	4,120E+05	1,1E+04	9,71E-07	1,135E+07	2,0E+05
K 290,1	3,920E+05	7,7E+03	1,02E-06	3,845E+06	2,9E+04
H 338,1	6,980E+04	2,4E+03	5,73E-06	1,261E+06	1,7E+04
K 340,3	6,053E+04	1,3E+03	6,61E-06	5,454E+05	4,5E+03
H 388,3	1,330E+04	6,0E+02	3,01E-05	2,193E+05	2,7E+03
K 390,5	1,002E+04	3,4E+02	4,00E-05	1,115E+05	1,0E+03
H 438,7	2,731E+03	1,3E+02	1,47E-04	4,956E+04	6,8E+02
K 440,7	2,356E+03	7,9E+01	1,69E-04	2,910E+04	2,7E+02
H 489,4	9,472E+02	5,6E+01	4,22E-04	1,119E+04	2,0E+02
K 491,3	8,449E+02	4,4E+01	4,73E-04	9,185E+03	9,2E+01
H 540,0	4,525E+02	1,8E+01	8,83E-04	3,920E+03	3,2E+01
K 541,7	4,122E+02	2,2E+01	9,71E-04	3,256E+03	3,3E+01
H 590,4	2,509E+02	6,3E+00	1,59E-03	1,577E+03	7,8E+00
K 591,7	2,034E+02	1,7E+01	1,97E-03	1,361E+03	2,2E+01
H 640,9	8,536E+01	1,2E+01	4,68E-03	7,741E+02	1,3E+01
K 641,5	8,474E+01	5,8E+00	4,72E-03	2,085E+02	1,3E+01
H 691,3	5,269E+01	1,5E+01	7,59E-03	1,169E+02	1,5E+01
K 691,2	4,746E+01	1,4E+00	8,42E-03	9,994E+01	6,2E+00

8.1.2.1.3. Impedanzspektren des BaF₂ Einkristalls

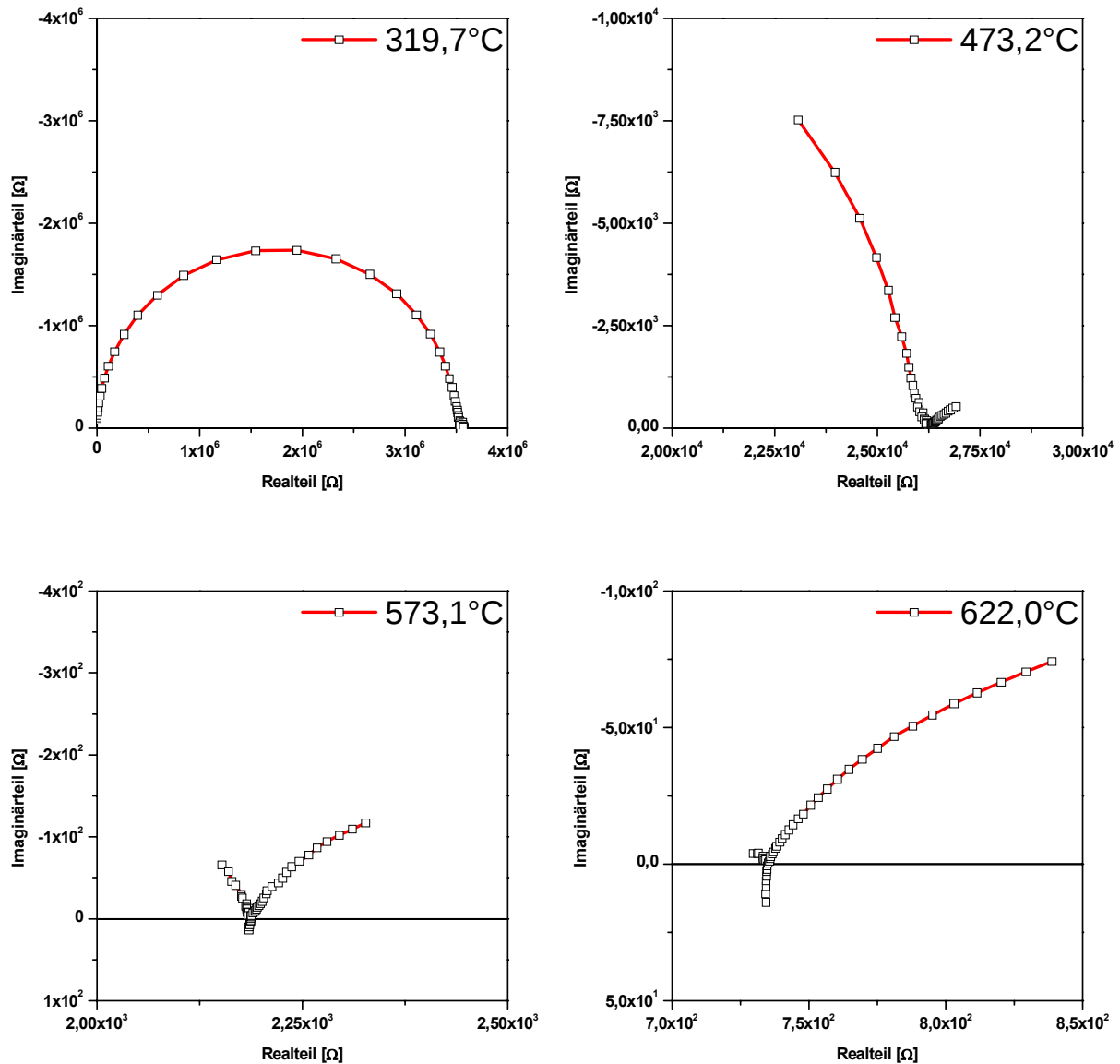


Abbildung 30: Impedanzspektren eines 8x8x3mm großen BaF₂ Einkristalls bei verschiedenen Temperaturen

In dieser Messserie sollte, analog zu Kapitel 8.1.2.1.1, die Bulkleitfähigkeit eines BaF₂ Einkristalls in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden. Der Fit erfolgte mit einem RQ-Element bzw. einem Widerstand für das Volumen, sowie, falls nötig einem RQ-Element für die Elektrode. Auffällig ist wieder der ideale Halbkreis der Bulkkomponente im Gegensatz zum Elektrodenanteil. In Tabelle 6 sind die berechneten Leitfähigkeiten und Widerstände nachzulesen.

Tabelle 6: Volumenwiderstände (R_{Bulk}) und spezifische Leitfähigkeiten (σ) eines BaF₂ Einkristalls (8x8x3mm) bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	R_{Bulk} [Ω]	Fehler [Ω]	σ [S/cm]
267,9	3,130E+07	9,8E+04	1,50E-08
270,7	2,150E+07	2,4E+06	2,18E-08
319,7	3,540E+06	3,0E+03	1,32E-07
322,8	3,290E+06	7,3E+04	1,43E-07
371,6	5,320E+05	4,0E+02	8,81E-07

374,1	5,000E+05	1,5E+03	9,38E-07
423,3	1,060E+05	7,9E+01	4,42E-06
424,7	1,020E+05	1,1E+02	4,60E-06
473,2	2,613E+04	1,9E+01	1,79E-05
474,9	2,485E+04	1,9E+01	1,89E-05
522,9	7,347E+03	2,8E+00	6,38E-05
524,0	7,034E+03	1,9E+00	6,66E-05
572,4	2,241E+03	1,4E+00	2,09E-04
573,1	2,176E+03	2,9E+00	2,15E-04
622,0	7,321E+02	5,1E-01	6,40E-04
622,1	7,268E+02	4,4E-01	6,45E-04

8.1.2.1.4. Impedanzspektren des BaF₂ Bikristalls

i) Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen

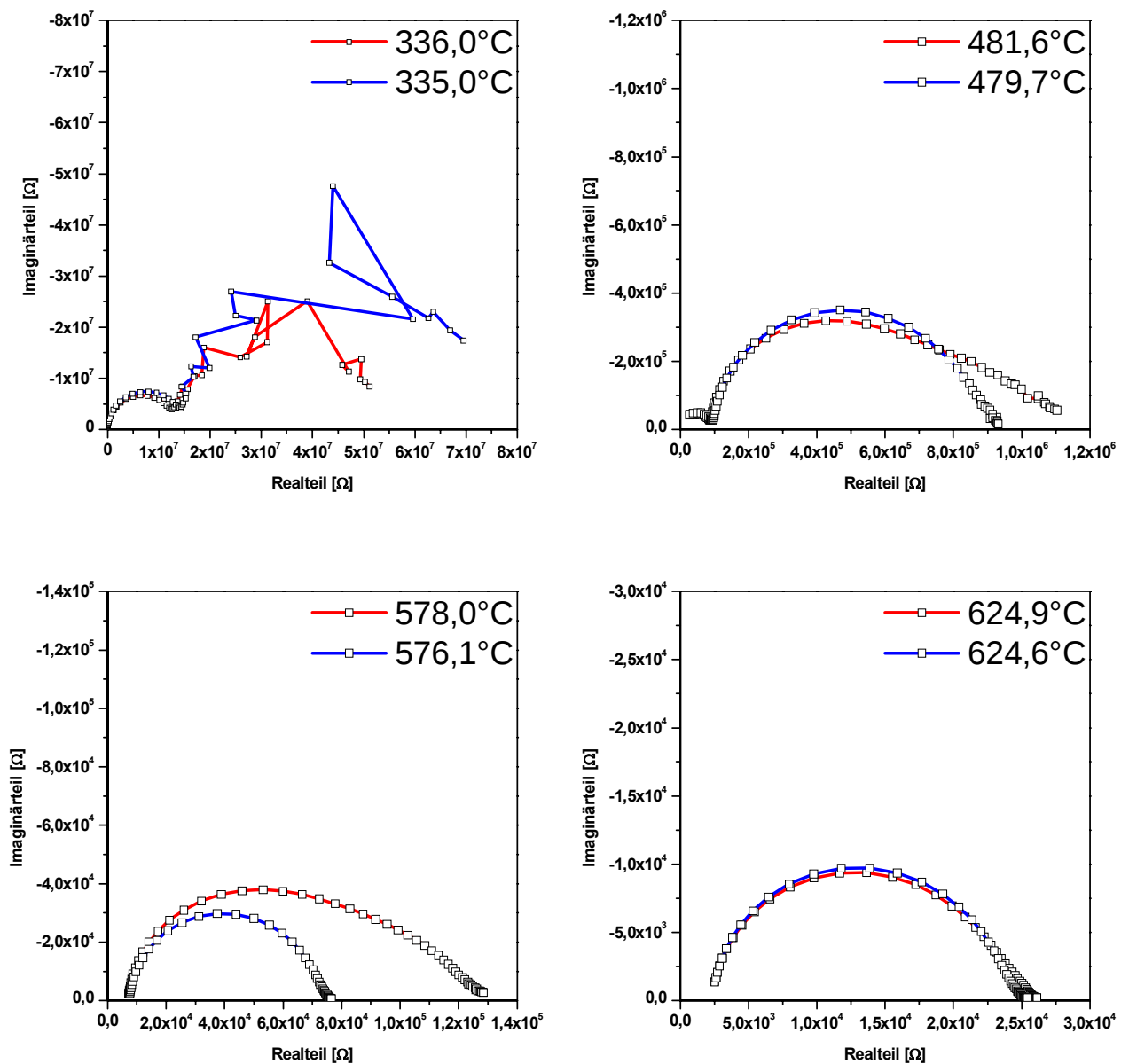


Abbildung 31: Impedanzspektren eines 8x8x6mm großen BaF₂ Bikristalls bei verschiedenen Temperaturen. Rot: Während dem Aufheizen, Blau: während dem Abkühlen aufgenommen

Ähnlich wie bei den Messungen am YSZ Bikristall zeigt auch der BaF₂ Bikristall einen Current Constriction Widerstand, der durch ein RQ-Element im Fit berücksichtigt wurde. Auch hier verbessert sich der mechanische Kontakt der beiden Kristalle durch das Aufheizen zu höheren Temperaturen, was sich in der Verringerung des Current Constriction Anteils während der Abkühlphase ausdrückt, während der Volumenwiderstand, bei gleichen Temperaturen, unverändert bleibt.

Im Vergleich mit dem BaF₂ Einkristall ist die Bulkleitfähigkeit etwa um die Hälfte verschlechtert. Ein möglicher Grund dafür ist eventuell eine Ätzung mit HNO₃ um die Silberelektroden einer früheren Messung an den Kristallen zu entfernen. Die ehemals polierte Oberfläche der Kristalle erschien nachher trüb. Bei einer ähnlichen Messserie mit einem unbehandelten BaF₂ Bikristall zeigte sich keine so extreme Verschlechterung (siehe Kapitel 8.1.2.4). Möglicherweise lag der Grund auch lediglich in den nicht ganz einheitlichen Abmessungen der Kristalle. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Parametrisierung aufgelistet, es ist zu beachten, dass bei der niedrigsten Temperatur R_{CC} noch nicht gemessen werden konnte.

Tabelle 7: Volumenwiderstände (R_{Bulk}), spezifische Leitfähigkeiten (σ) und Current-Constriction Widerstände (R_{CC}) eines BaF₂ Bikristalls (8x8x6mm) bei verschiedenen Temperaturen. Die Temperaturwerte, die während der Serie beim Aufheizen aufgezeichnet wurden sind mit H markiert, die beim Abkühlen gemessenen mit K.

	Temperatur [°C]	R_{Bulk} [Ω]	Fehler [Ω]	σ [S/cm]	R_{CC} [Ω]	Fehler [Ω]
H	286,6	1,230E+08	1,1E+06	7,62E-09		
K	285,4	1,450E+08	2,0E+06	6,47E-09		
H	336,0	1,220E+07	2,7E+05	7,68E-08	4,31E+07	1,51E+06
K	335,0	1,430E+07	3,3E+05	6,56E-08	6,20E+07	2,78E+06
H	383,2	1,930E+06	2,4E+04	4,86E-07	1,07E+07	1,35E+05
K	383,3	2,070E+06	2,3E+04	4,53E-07	1,29E+07	1,66E+05
H	433,0	3,510E+05	5,5E+03	2,67E-06	2,31E+06	2,57E+04
K	431,6	3,950E+05	3,3E+03	2,37E-06	3,16E+06	2,17E+04
H	481,6	7,695E+04	2,0E+03	1,22E-05	9,36E+05	1,23E+04
K	479,7	9,217E+04	6,9E+02	1,02E-05	8,10E+05	3,58E+03
H	528,2	2,004E+04	7,5E+02	4,68E-05	4,45E+05	5,84E+03
K	527,9	2,407E+04	2,2E+02	3,89E-05	2,28E+05	1,02E+03
H	578,0	5,973E+03	1,7E+02	1,57E-04	1,14E+05	1,14E+03
K	576,1	7,100E+03	5,8E+01	1,32E-04	6,78E+04	2,39E+02
H	624,8	2,116E+03	4,1E+01	4,43E-04	2,31E+04	1,02E+02
H	624,8	2,125E+03	4,1E+01	4,41E-04	2,32E+04	1,04E+02
H	624,9	2,111E+03	4,1E+01	4,44E-04	2,32E+04	1,04E+02
K	624,6	2,237E+03	2,7E+01	4,19E-04	2,25E+04	6,73E+01

ii) Messungen bei 615°C und verschiedenen Biaswerten
Aufgrund der hohen angestrebten Biasspannungen kam hier der High-Voltage-Booster zum Einsatz.

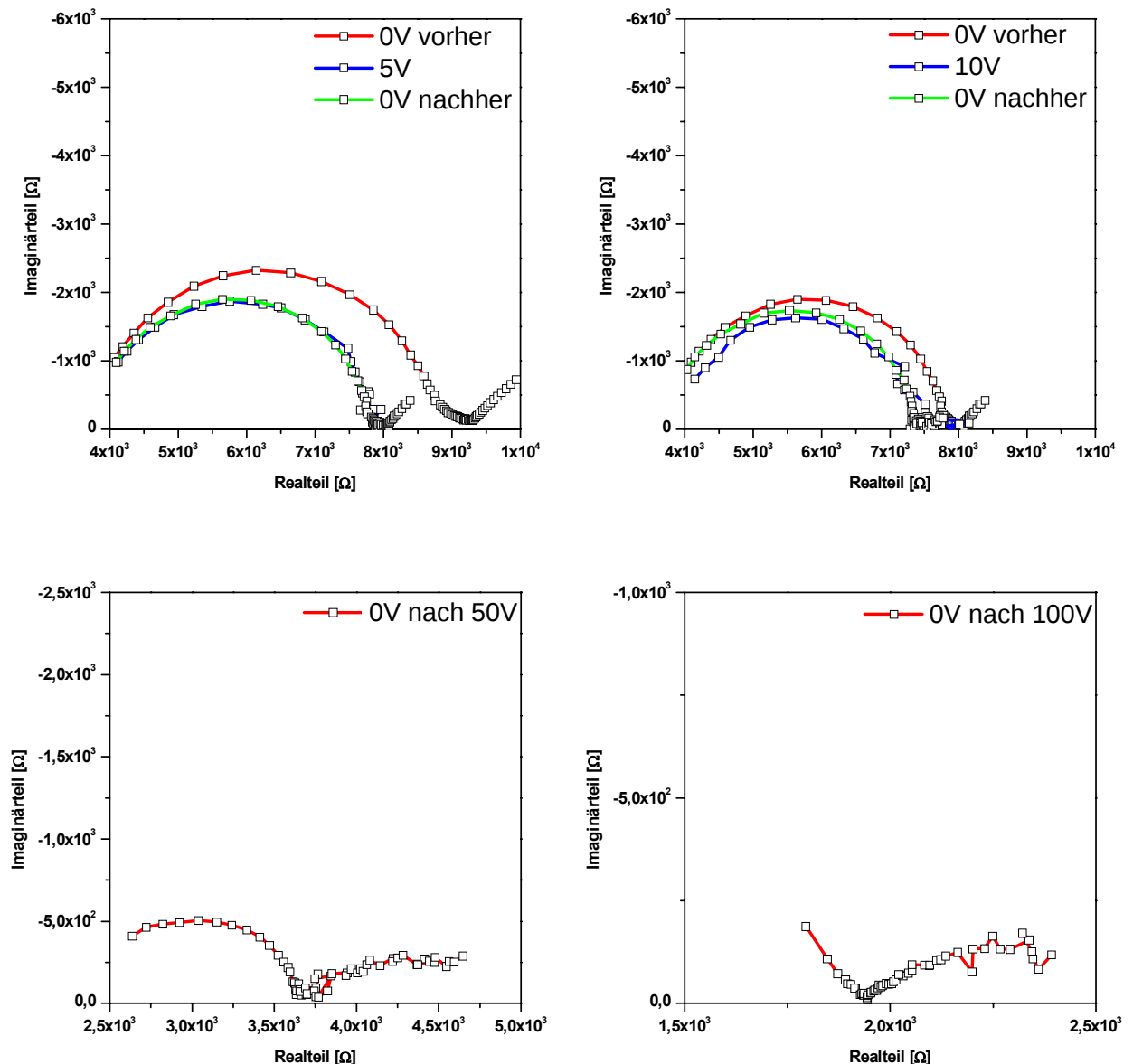


Abbildung 32: Impedanzspektren eines 8x8x6mm großen BaF₂ Bikristalls aufgenommen bei 615°C bei verschiedenen Biasspannungen.

Die Spektren in Abbildung 32 zeigen, dass durch Anlegen einer Spannung der Stromverengungswiderstand leicht abnimmt und auch nach Wegnahme derselben auf dem niedrigeren Wert bleibt. Der Volumenwiderstand bleibt weitgehend unverändert. Es wurden auch noch Spektren bei 50 und 100 Volt aufgenommen, allerdings ist die Qualität der aufgenommenen Spektren sehr schlecht und konnten nicht vernünftig parametrisiert werden. Weiters ist der Wert für den Volumenwiderstand wieder höher als der des Einkristalls, nach der Messserie bei 50V Bias ist allerdings kein Unterschied mehr messbar. Der Current Constriction Widerstand nimmt nach den hohen Spannungswerten ebenfalls dramatisch ab. Die nach der 100V Serie aufgenommenen Spektren ohne Biasspannung zeigen nur noch einen stark abgeflachten zweiten Halbkreis, der vermutlich eher die Elektrode widerspiegelt. Der Stromverengungswiderstand dürfte durch ein Verschweißen der beiden Kristalle verschwunden sein. Beim Ausbau der Kristalle aus der Apparatur hafteten die Kristalle tatsächlich stark aneinander und waren außerdem stark gesprungen.

In Tabelle 8 und Tabelle 9 sind die oben besprochenen Ergebnisse zu entnehmen. Parametrisiert wurde je nach Aussehen der Spektren mit ein bis zwei RQ-Elementen, bzw. einem Widerstand mit einem RQ-Element in Serie.

Tabelle 8: Volumen- (R_{Bulk}) und Stromverengungswiderstände (R_{CC}) eines BaF_2 Bikristalls (8x8x6mm) bei verschiedenen Biasspannungen bei 615°C

Messung Nr.	Bias [V]	R_{Bulk} [Ω]	Fehler [Ω]	R_{CC} [Ω]	Fehler [Ω]
1	0	3670	20	5189	30
2	0	3666	21	5184	32
3	0	3650	21	5164	31
4	5	3701	22	4607	31
5	5	3669	20	4452	28
6	5	3655	17	4327	24
7	5	3640	20	4232	28
8	5	3633	27	4127	37
9	5	3747	16	4222	21
10	5	3827	21	4175	30
11	5	3830	26	4125	36
12	5	3789	21	4111	29
13	5	3812	28	4045	38
14	5	3778	30	4091	41
15	0	3782	16	4052	21
16	0	3774	14	4058	19
17	0	3765	14	4081	19
18	0	3754	14	4101	19
19	0	3764	14	4077	19
20	0	3743	14	4099	19
21	0	3742	15	4091	20
22	0	3736	15	4097	20
23	0	3741	15	4094	20
24	0	3748	12	4093	17
25	0	3736	14	4095	19
26	10	3723	20	3774	26
27	10	3743	17	3667	23
28	10	4030	63	3385	83
29	10	3757	26	3634	34
30	10	3738	18	3608	24
31	10	3904	30	3421	40
32	10	4185	45	3153	60
33	10	4183	37	3107	49
34	10	4131	37	3133	50
35	10	4014	45	3435	61
36	10	4756	77	2729	102
37	0	3808	8	3505	11
38	0	3799	11	3579	14
39	0	3859	22	3504	29
40	0	3756	9	3626	12
41	0	3760	10	3625	13
42	0	3767	9	3633	12
43	0	3782	8	3638	11

44	0	3762	9	3648	13
45	0	3766	9	3631	12
46	0	3769	10	3635	13
47	0	3737	10	3650	13
Messserie bei 50V Bias nicht parametrisierbar.					
59	0	2829	158	1083	173
60	0	2462	14	1364	15
61	0	2412	16	1341	18
62	0	2369	18	1309	20
63	0	2394	25	1315	29
64	0	2414	16	1264	19
65	0	2420	14	1243	17
66	0	2419	17	1241	19
67	0	2411	20	1246	23
68	0	2415	16	1237	19
69	0	2394	15	1270	18
Messserie bei 100V Bias nicht parametrisierbar.					

Tabelle 9: Volumen- (R_{Bulk}) und Stromverengungswiderstände (R_{CC}) bzw. Elektrodenwiderstände ($R_{\text{Elektrode}}$) eines BaF_2 Bikristalls (8x8x6mm) bei verschiedenen Biasspannungen bei 615°C

Messung Nr.	Bias [V]	R_{Bulk} [Ω]	Fehler [Ω]	R_{CC} oder $R_{\text{Elektrode}}$ [Ω]	Fehler [Ω]
80	0	2499	6	487	28
81	0	2392	6	500	45
82	0	2222	4	687	40
83	0	2129	4	743	38
84	0	2078	4	758	37
85	0	2028	4	793	40
86	0	2000	4	765	30
87	0	1975	5	874	52
88	0	1960	5	795	49
89	0	1933	6	865	57
90	0	1920	6	787	53

8.1.2.1.5. Impedanzspektren des gemischten YSZ-BaF₂ Bikristalls

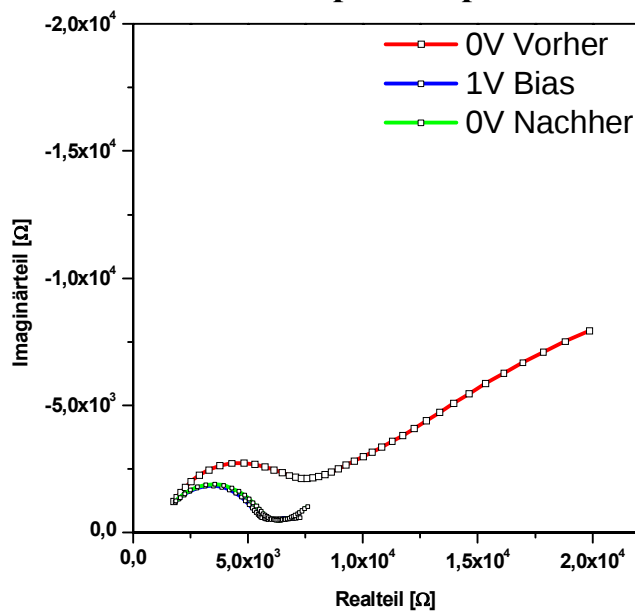


Abbildung 33: Impedanzspektren eines gemischten YSZ-BaF₂ Bikristalls vor, während und nach der ersten Biasmessung bei 629,8°C

Die zuvor beobachtete große Impedanz bei niedrigen Frequenzen verschwindet durch das Anlegen von Biasspannung komplett und tritt auch später nicht wieder auf, siehe dazu Kapitel 8.1.2.3. Da es in diesen Messungen nur darum ging, die zusätzlich Impedanz für die nachfolgenden Messungen zu entfernen, wurde kein Fit durchgeführt.

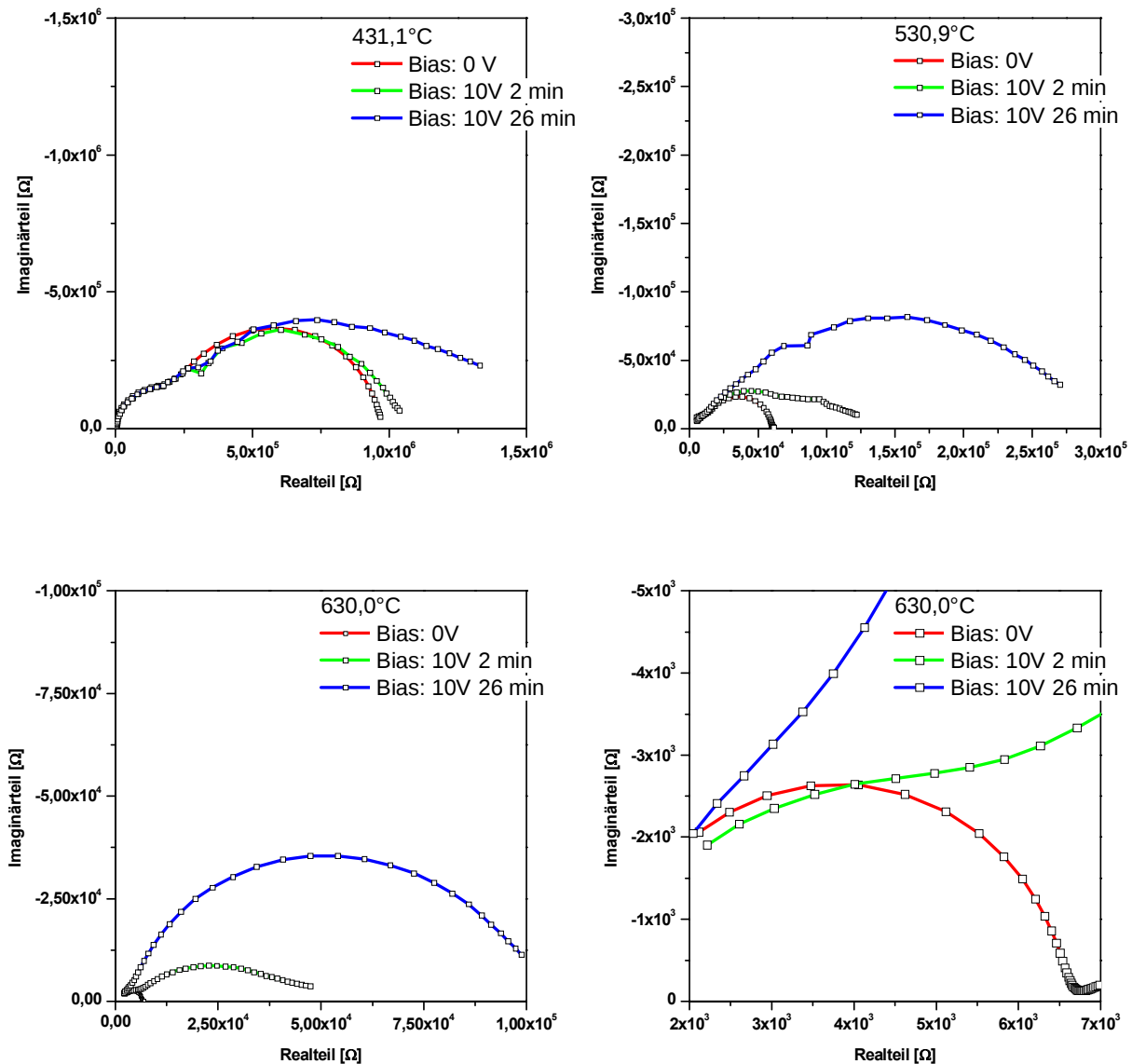


Abbildung 34: Impedanzspektren eines gemischten YSZ-BaF₂ Bikristalls bei verschiedenen Temperatur- und Biaswerten

Wieder erkennt man, vor allem bei niedrigen Temperaturen, deutlich zwei Halbkreise. Die auffälligste Eigenschaft dieser Serie ist die starke Vergrößerung des zweiten Halbkreises mit der Spannung, was in Kapitel 8.1.2.3 noch ausführlicher besprochen wird.

Die Zuordnung der Halbkreise ist schwieriger, da es sich um einen gemischten Bikristall handelt. Erwarten könnte man drei Halbkreise für je YSZ Volumen, BaF₂ Volumen und schließlich die Stromverengung an der Grenzfläche. Von der Größenordnung des Widerstandes liegt der erste Halbkreis dort, wo der Bulkwiderstand des BaF₂ Einkristalls liegt, der Volumenwiderstand des YSZ Einkristalls ist um ca. 2 Größenordnungen kleiner. Der Grund, weshalb keine Differenzierung möglich ist liegt in der sehr ähnlichen Kapazität der beiden Kristalle.

Zur Illustration dieses Umstandes wurde in Abbildung 35 das Verhalten der Bulkhalbkreise eines gemischten YSZ-BaF₂ Bikristalls aus den Daten der Einkristalle berechnet. Die Simulation erfolgte mit zwei seriell geschalteten RQ-Elementen in einem Frequenzbereich von 1MHz bis 10Hz. Die Werte für die Widerstände wurden den Einkristallen bei der jeweils angegebenen Temperatur entnommen, die A- und n-Parameter der Constant-Phase Elemente waren $A=2E-10$ und $n=0,8$ für den YSZ-, sowie $A=3E-12$ und $n=0,98$ für den BaF₂

Einkristall. Diese Werte wurden ebenfalls den Fits entnommen, sind aber mit der Temperatur kaum veränderlich.

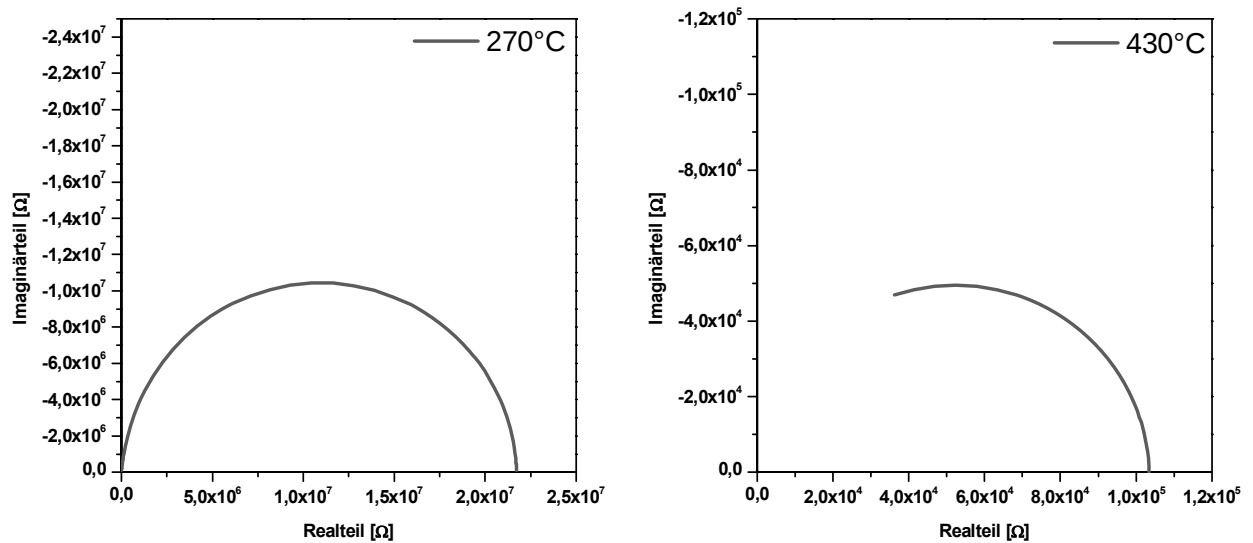


Abbildung 35: Simulation des Volumenanteils des Impedanzspektrums eines gemischten YSZ-BaF₂ Bikristalls aus den Werten der Einkristalle im Frequenzbereich 1MHz bis 10Hz

Aus Abbildung 35 ist klar ersichtlich, dass sich die Volumenanteile des Bikristalls nicht separieren lassen. Der überwiegende Teil wird jedoch vom weitaus schlechter leitenden BaF₂ bestimmt.

Der Fit erfolgte bei der Serie bei 232,9°C mit einem RQ-Element, bei 330,9°C, 431,1°C und 530,9°C mit zwei RQ-Elementen und bei der Serie bei 630°C mit einem Widerstand und einem RQ-Element in Serie. Aufgrund der überaus großen Datenmenge sind die ermittelten Werte im Anhang beigelegt.

8.1.2.2. Current Constriction

Die elektrischen Eigenschaften der Kristalle wurden in den vorigen Kapiteln beschrieben, wobei die Frage nach der genauen Herkunft des Stromverengungs- oder Current Constriction Widerstands bei den Bikristallen noch unbeantwortet geblieben ist. Der Grund liegt, wie bereits angedeutet, im inhomogenen Kontakt der beiden Kristalle und ist in der Literatur bereits beschrieben^[25].

Im Falle von Gleichstrom oder niedrigfrequenten Wechselstrom kann die Ladung nur durch die Kontaktstellen der Kristalle übertreten. Dies führt zu einem starken Spannungsabfall nahe der Kontaktstellen, da ja nicht mehr der gesamte Querschnitt zur Verfügung steht. Steigert man die Frequenz des Wechselstroms, so wird der schlechte Kontakt über den Spalt zwischen den Kristallen kapazitiv kurzgeschlossen. In Abbildung 36 ist dies anschaulich illustriert.

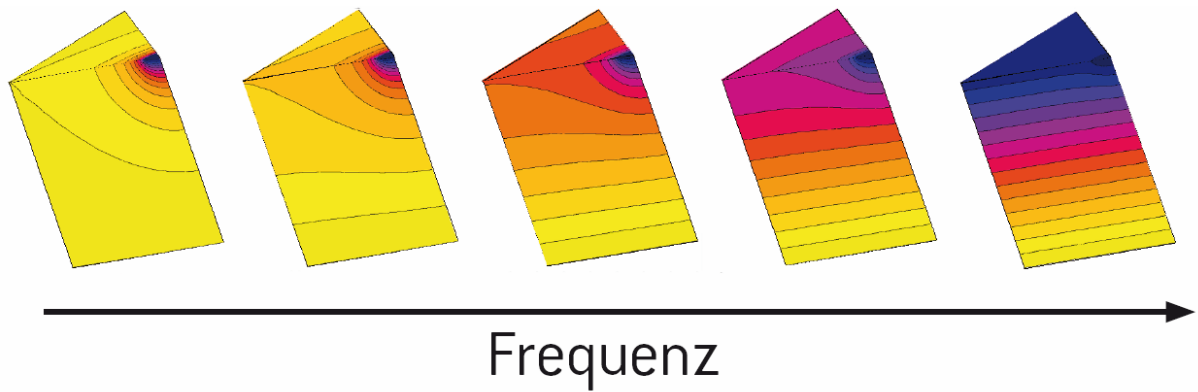


Abbildung 36: Equipotentiallinien einer Kontaktstelle zwischen zwei Kristallen bei verschiedenen Frequenzen (Quelle: [25])

8.1.2.3. Vergrößerung des zweiten Halbkreises beim gemischten YSZ-BaF₂ Bikristalls

Neben den bisher erläuterten Eigenschaften und Effekten, die alle zu erwarten waren, steht der spannungsinduzierte Anstieg des zweiten Halbkreises im gemischten Bikristall aus BaF₂ und YSZ. Vor dem ersten Spannungspuls zeigt sich bei niedrigen Frequenzen zusätzlich eine große Impedanz, die mit der ersten Messung unter Bias komplett verschwindet (Abbildung 33). Dieser Effekt ist bei mehreren Bikristallen der gleichen Zusammensetzung beobachtet worden. Der Umstand, dass die Impedanz mit Bias beseitigt werden kann legt den Schluss nahe, dass es sich hier um einen Effekt handelt, der mit dem ersten Einbau von Fluor in YSZ zusammenhängt.

In den nachfolgenden biasfreien Messungen liegt der Wert für den Widerstand des zweiten Halbkreises etwa dort, wo auch der Stromverengungswiderstand im BaF₂ Bikristall liegt, diese Zuordnung kann aber nicht vollständig sein, da der Widerstand im gemischten Bikristall mit der Spannung stark ansteigt, während er im reinen Bikristall sogar abnimmt.

Um diesen Effekte des Widerstandszuwachses zu veranschaulichen ist in Abbildung 37 dessen Verlauf des extrapolierten Widerstands des zweiten Halbkreises im gemischten Bikristall bei verschiedenen Spannungswerten gegen die Zeit aufgetragen.

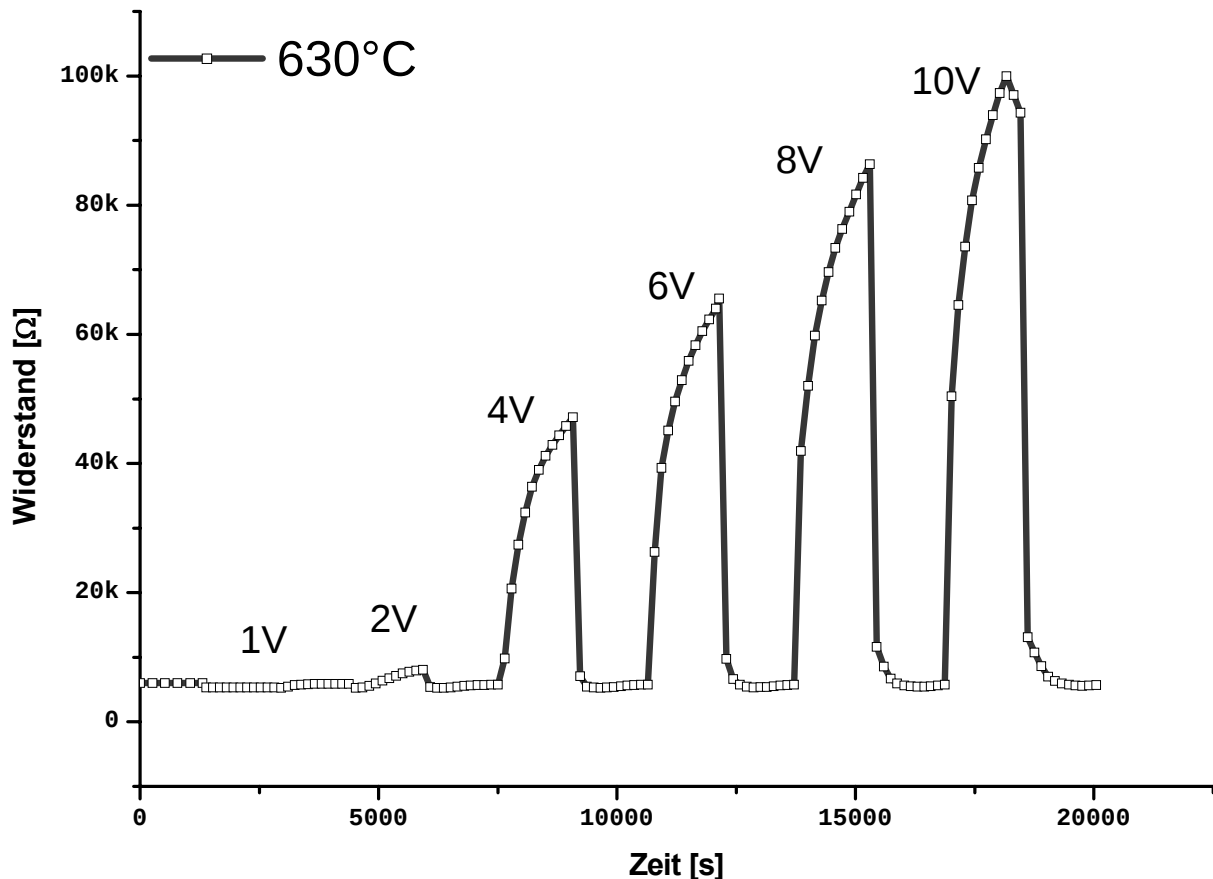


Abbildung 37: Verlauf des Widerstands des zweiten Halbkreises im Impedanzspektrum des gemischten YSZ-BaF₂ Bikristalls bei 630°C gegen die Zeit bei verschiedenen Spannungswerten.

In Abbildung 37 wird klar ersichtlich, dass der Widerstand zwar stark mit der Biasspannung ansteigt, nach Wegnahme derselben aber fast ebenso schnell auf den Anfangswert zurückfällt. Die eingetragenen Zeiten entsprechen den Anfangszeitpunkten der Impedanzmessungen, da eine Messung aber etwa 2,5 Minuten dauerte und sich der Widerstand während den Messungen veränderte, muss man sich darüber klar sein, dass der Fit-Algorithmus während der Vergrößerung des Halbkreises eher zu kleine Widerstände lieferte. Analog wurden nach Wegnahme der Spannung eher zu große Widerstände gemessen. Am grundsätzlichen Verlauf der Kurve ändert dieser Umstand allerdings nichts.

Im Einklang mit diesen Beobachtungen wurde folgende Erklärung gefunden. Betrachtet man zunächst noch einmal den Fall ohne Biasspannung so wird der zweite Halbkreis größtenteils von der Stromverengung im BaF₂ verursacht, das weitaus besser leitende YSZ ist vernachlässigbar. Legt man jedoch während der Messung eine so gepolte Spannung an, dass in Summe Fluor aus BaF₂ in YSZ transportiert wird, so führt dies zu einem drastischen Anstieg des Widerstandes im stabilisierten Zirkondioxid. Die Ursache hierfür wird klar, wenn man sich den Grund der hohen Leitfähigkeit von YSZ vor Augen führt. Die extrinsisch durch Dotierung herbeigeführten Leerstellen im Sauerstoffgitter werden zunehmend mit F-Ionen besetzt. Nun neutralisiert aber das, im Gegensatz zum Sauerstoff nur einfach negativ geladenen, Fluor genau die, im Vergleich zum vierwertigen Zirkonium, nur dreifach positive Yttrium Dotierung. Als Folge werden zunehmend mobile Sauerstoffleerstellen vernichtet. Da sich dieser Effekt lokal an den Kontaktpunkten der beiden Kristalle abspielt, wird die Route für den Ionenstrom mehr und mehr blockiert und der vormals vernachlässigbare Stromverengungswiderstand in YSZ wird dominant.

Stellt man die Biasspannung ab, so können die Fluor-Ionen von den Kontaktstellen ins innere des YSZ Kristalls diffundieren. Setzt man für Fluor in YSZ eine ähnliche Beweglichkeit wie

für Sauerstoff voraus, so legen die Ionen bei 630°C in 15 Sekunden ca. 1µm Diffusionslänge zurück, was etwa 2000 Elementarzellen entspricht. Diese Rechnung gilt exakt natürlich nur für Fluor-Ionen, die vollständig von nicht fluorierten YSZ umgeben sind, trotzdem kann damit der schnelle Abfall des Widerstandes erklärt werden, da ja die Kontaktstellen nur einen Teil der Fläche des YSZ darstellen.

8.1.2.4. Aktivierungsenergien des Ionentransports in den Kristallen

In Abbildung 38 wurden die Leitfähigkeiten im Volumen der Kristalle nach Arrhenius (siehe Kapitel 6.1.2.2) gegen die Temperatur aufgetragen.

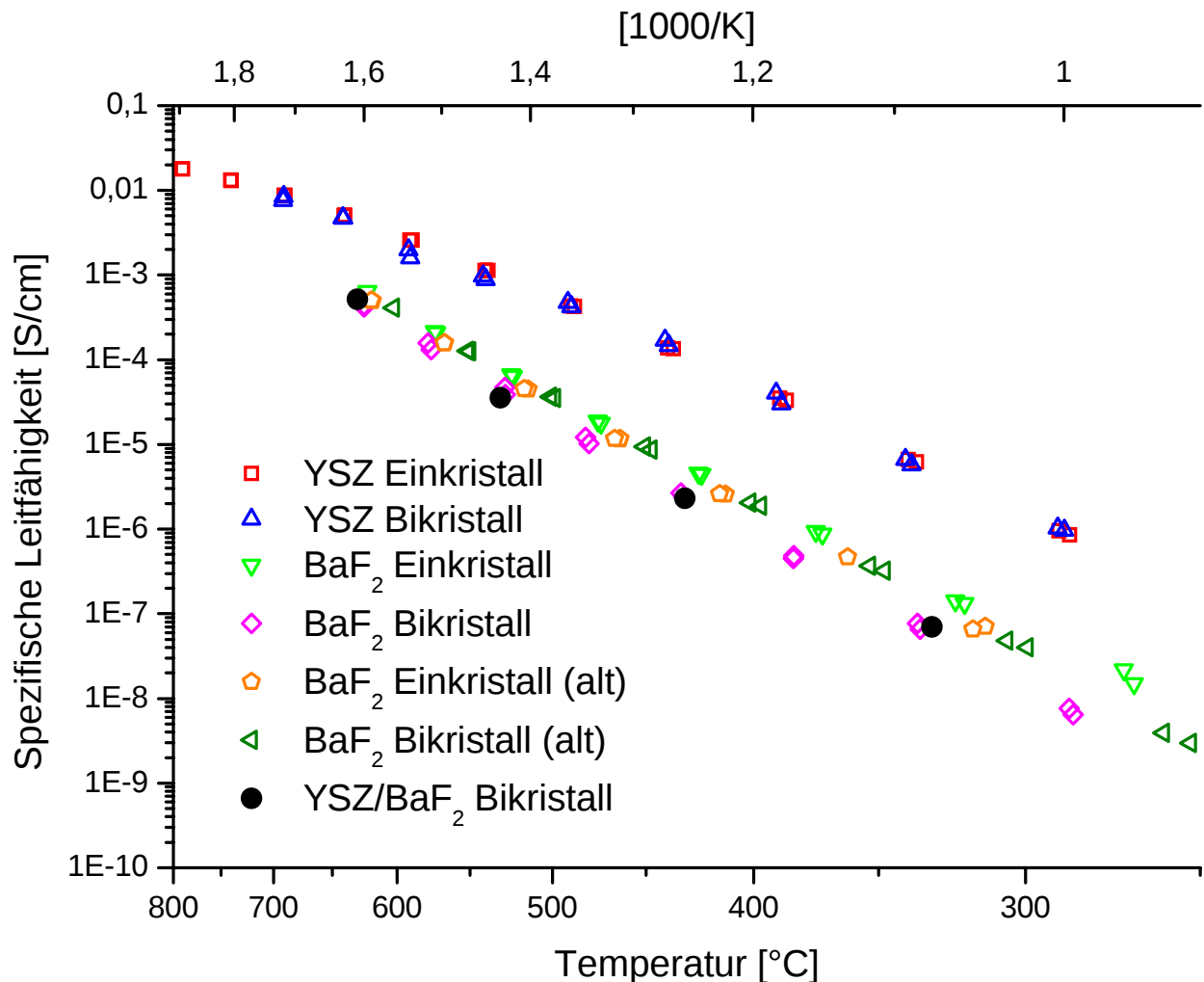


Abbildung 38: Arrhenius Auftragung der Volumenleitfähigkeiten der verschiedenen Kristalle

Wie bereits angedeutet ist die Leitfähigkeit von YSZ etwa zwei Größenordnungen höher als die des Bariumfluorids. Auffällig ist auch die Abweichung von der Linearität der Leitfähigkeit von YSZ bei etwa 700°C, was aber ein bekannter Effekt ist und auf einer stärkeren Assoziierung der Leerstellen beruht^[26]. Weiters sind die Leitfähigkeiten des Ein- und Bikristalls nahezu deckungsgleich. Legt man eine Ausgleichsfunktion durch den Verlauf der Leitfähigkeit des YSZ Einkristalls bis 650°C so ergibt sich folgende Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur:

Gleichung 49: Volumenleitfähigkeit von YSZ in Abhängigkeit der Temperatur im Temperaturbereich 300°C bis 650°C

$$\sigma_{YSZ} = 5850 \cdot \exp\left(\frac{12600}{T}\right)$$

$$r = 0,9993$$

Aus Gleichung 49 lässt sich auch die **Aktivierungsenergie** mit **1,09 eV** berechnen, was in guter Übereinstimmung mit bisher in der Literatur bestimmten Werten steht^[26-29].

Die Bariumfluoridkristalle zeigen keine so deutliche Übereinstimmung untereinander. Zum Vergleich wurden auch zwei ältere Messungen eines BaF₂ Einkristalls und eines Bikristalls in Abbildung 38 dargestellt. Sowohl die Steigung, als auch die Absolutwerte der Leitfähigkeiten mit der Temperatur wechseln von Serie zu Serie. In der Literatur^[30-32] finden sich ebenfalls schwankende Angaben, was teilweise auf Verunreinigungen zurückgeführt wird. In Tabelle 10 sind die für die Messserien ermittelten Parameter der Arrhenius Gleichung (Gleichung 24) angegeben.

Tabelle 10: Arrhenius Parameter und Aktivierungsenergien der BaF₂ Kristalle

Messserie	σ_0 [S/cm]	E_a/k [K]	E_a [eV]
Literatur ^[31]	-	-	1,52
BaF ₂ Einkristall	5081	14428	1,24
BaF ₂ Bikristall	33266	16374	1,41
BaF ₂ Einkristall (alt)	12417	15278	1,31
BaF ₂ Bikristall (alt)	18323	15459	1,33

Die drastischen Schwankungen könnten daran liegen, dass die Leitfähigkeiten der Kristalle durch Verunreinigungen genau im Übergangsbereich von intrinsischer zu extrinsischer Leitung liegen^[31]. Da die Kristalle selbst hergestellt wurden, ist es durchaus plausibel, dass sich bei der Züchtung ein Konzentrationsgradient der Verunreinigungen eingestellt hat, der sich nun in den unterschiedlichen gemessenen Aktivierungsenergien der Kristalle äußert.

Für die Implantationsexperimente ist aber eine genaue Kenntnis der Leitfähigkeit gar nicht notwendig und eine qualitative Zuordnung der Teilwiderstände konnte trotzdem eindeutig erfolgen. Es sei noch einmal bemerkt, dass der erste Halbkreis des gemischten Bikristalls ebenfalls im Schwankungsbereich der BaF₂ Kristalle liegt, was noch einmal unterstreicht, dass der Widerstand größtenteils vom BaF₂ ausgeht.

8.1.3. Diffusion von Fluor in YSZ

8.1.3.1. Fluoreszenzeffekte

Um etwaige Auswirkungen der Implantation von Fluor in YSZ auf die Fluoreszenz beurteilen zu können, wurde ein implantiertes Bruchstück neben einen unbehandelten YSZ Kristall unter eine UV-Lampe gehalten. In Abbildung 39 ist eine Fotografie der Kristalle eingefügt.

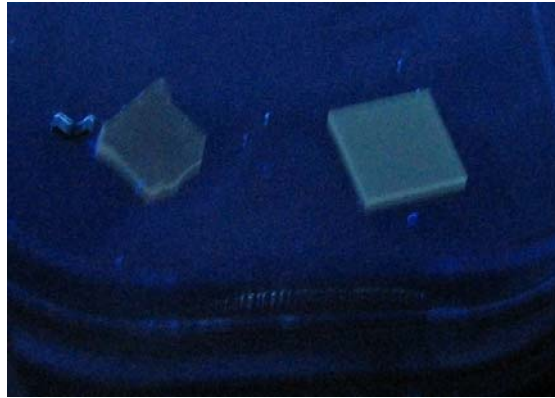


Abbildung 39: Links: Mit Fluor implantierter YSZ Einkristall, Rechts: Reiner YSZ Einkristall

Es ist eindeutig, dass das Fluor die Fluoreszenz des Kristalls verringert hat. Da die Fluoreszenz in YSZ durch die Sauerstoffleerstellen mitbestimmt wird, ist es eigentlich nahe liegend, dass Fluor auf diesen Plätzen eine Änderung bewirkt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Relaxation der ins Leitungsband angeregten Elektronen im reinen YSZ über Zustände in der Bandlücke erfolgt, die durch die Leerstellen vorhanden sind. Diese Übergänge entsprechen genau der Energie der Fluoreszenzstrahlung. Beim implantierten Einkristall sind diese Zustände aufgrund des Fluors nicht vorhanden und die Relaxation erfolgt direkt zurück ins Valenzband. Die Energie dieses Übergangs liegt im UV-Bereich und ist folglich nicht sichtbar.

Dies kann auch als Beweis einer erfolgreichen Implantation gesehen werden. Um auszuschließen, dass ein Phasenübergang stattgefunden hat, wurde noch ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen, was bestätigte, dass das YSZ strukturell unverändert blieb.

8.1.3.2. Ergebnis der Analyse mit TOF-SIMS

In Abbildung 40 ist die analysierte Stelle des Querschliffs mit einem grünen Fadenkreuz dargestellt, der linke Kristall ist reines YSZ, der rechte Kristall ist mit Fluor implantiert. Die gemessenen Intensitäten des Fluors sind in Abbildung 41 wiedergegeben.

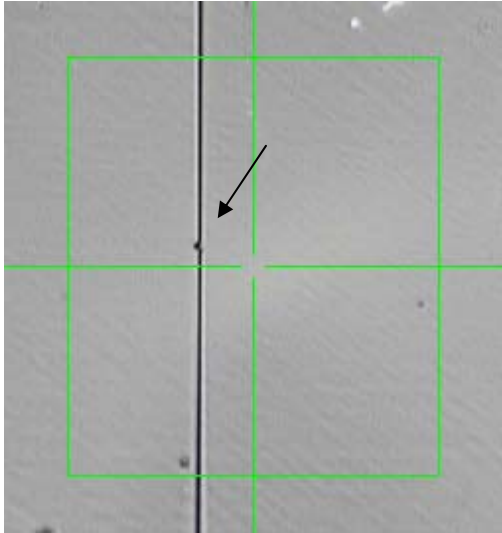


Abbildung 40: Mit TOF-SIMS analysierter Bereich des Implantationsexperiments. Links: Reiner YSZ Einkristall; Rechts: Mit Fluor implantierter YSZ-Kristall; Kantenlänge des Fadenkreuzes: 500µm; Pfeil siehe Text

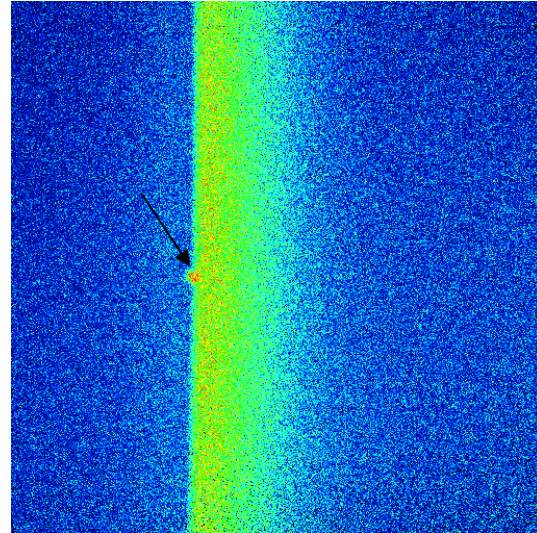


Abbildung 41: Intensität des mit TOF-SIMS gemessenen Fluorsignals; Pfeil siehe Text

In Abbildung 41 erkennt man deutlich den Verlauf des Fluorsignals, die Implantation war also erfolgreich. In Abbildung 43 sind die Intensitäten des Fluorsignals parallel zur Oberfläche aufsummiert dargestellt. Der Pfeil in den Abbildungen markiert eine Verunreinigung im Spalt zwischen den beiden Kristallen, vermutlich ein Schleifkorn. Allgemein steigt das Fluorsignal schon vor der Kante des implantierten Kristalls durch Ablagerungen im Bereich zwischen den Kristallen an.

8.1.3.3. Quantifizierung des Profils

Da mit TOF-SIMS keine Konzentrationen messbar sind, sondern nur Intensitäten, die von Faktoren wie der Ionisierbarkeit des gemessenen Atoms oder Atomcluster abhängen, muss das gemessene Diffusionsprofil anders quantifiziert werden.

8.1.3.3.1. Quantifizierung durch die Gesamtstrommenge

Im Folgenden soll aus der geflossenen Ladungsmenge und dem Vergleich mit dem Integral des Profils Konzentrationen errechnet werden.

Wie in Kapitel 7.1.3 beschrieben wurde der Stromverlauf während der Fluorimplantation händisch mitgeschrieben in Abbildung 42 ist nun der Verlauf des Stroms gegen Zeit dargestellt.

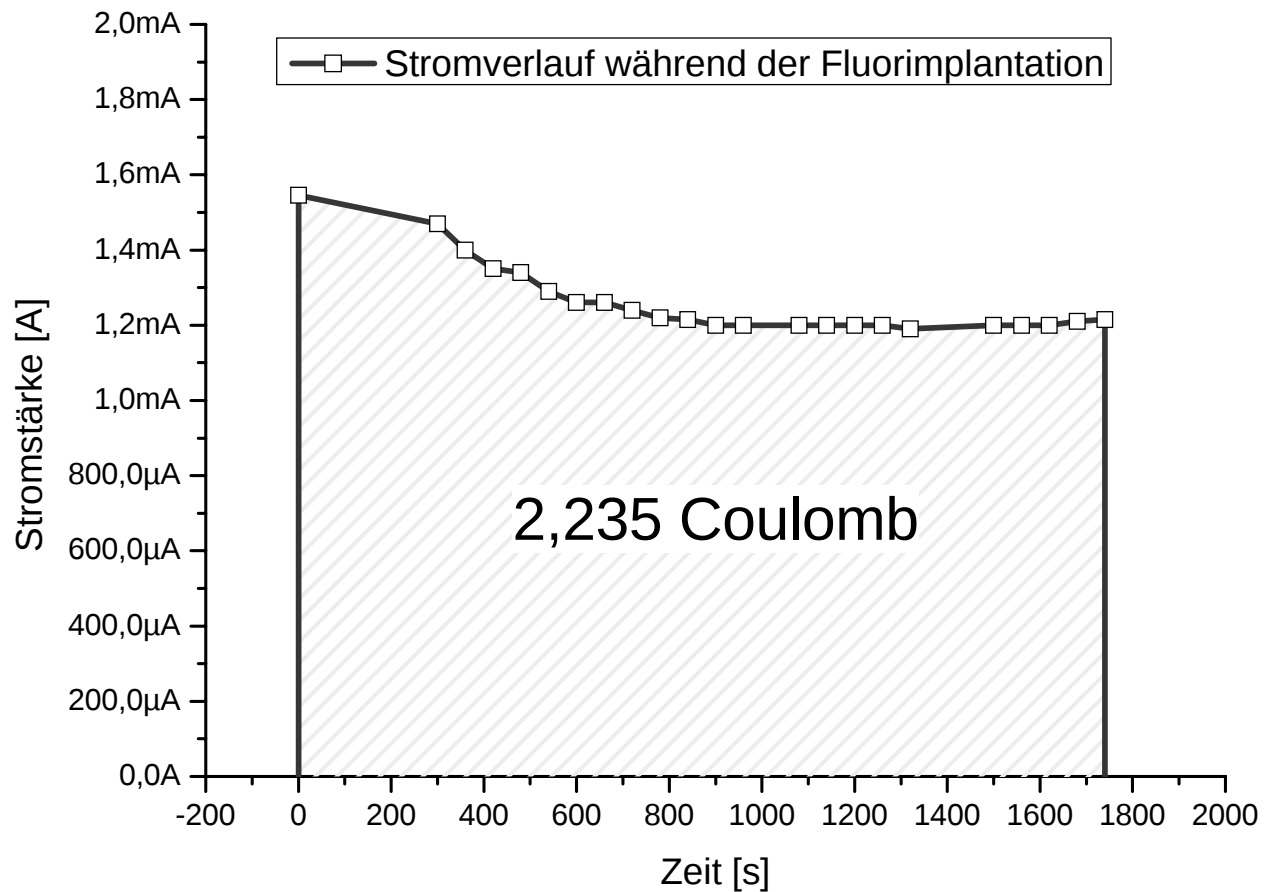


Abbildung 42: Stromverlauf gegen die Zeit während der Fluorimplantation in einen YSZ-Einkristall

Durch numerische Integration ergibt sich also eine Ladungsmenge von 2,235 Coulomb die in den YSZ Kristall gepumpt wurde. Umgerechnet ergibt das $2,317 \cdot 10^{-5}$ mol Fluor, die sich über das Diffusionsprofil verteilen. In Abbildung 43 ist nun das gemessene Tiefenprofil dargestellt.

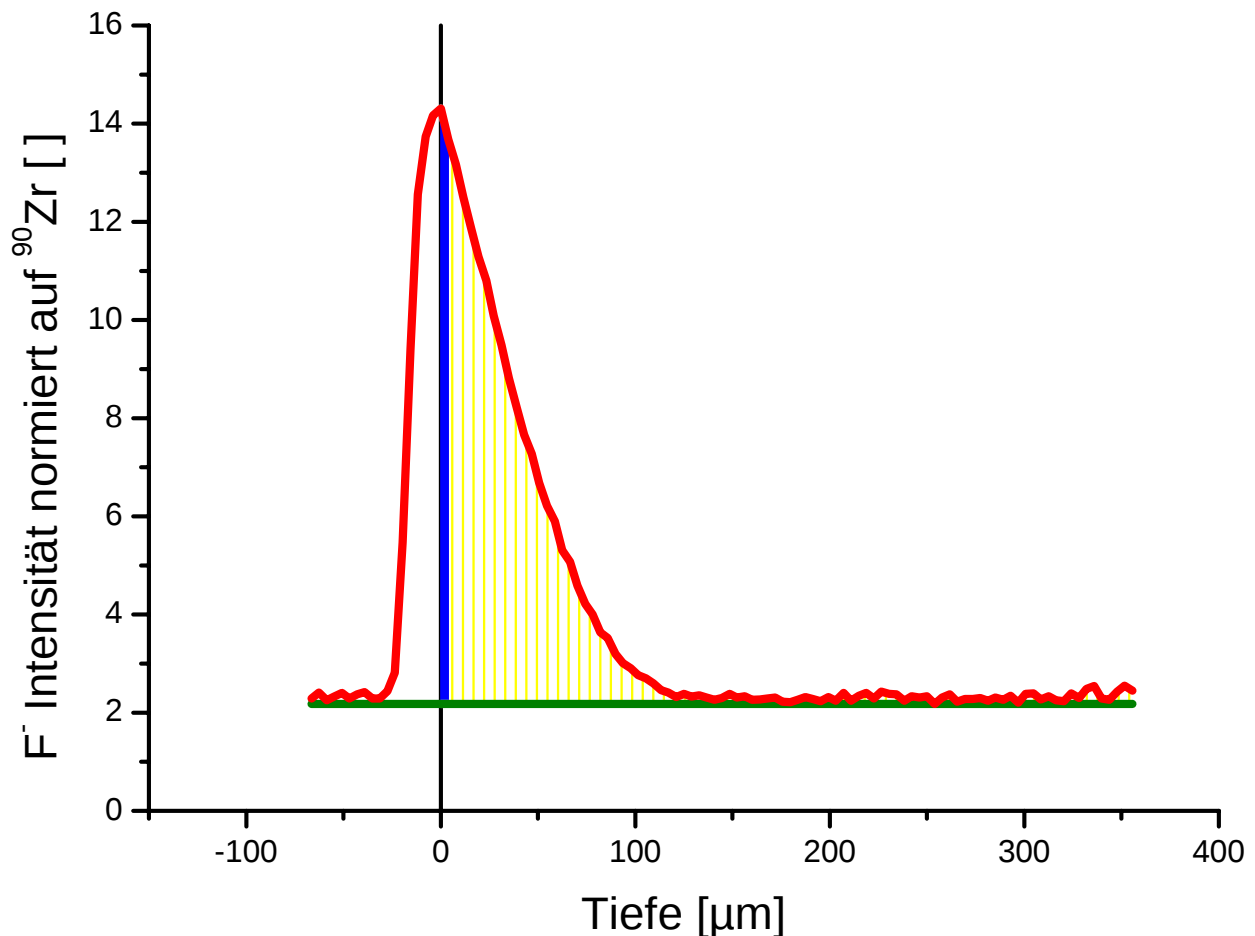


Abbildung 43: Basislinienkorrigiertes Tiefenprofil von F^- in YSZ. Rot: Intensitätsverlauf des Fluorsignals, Grün: Basislinie der Integration, Gelb: Integrierte Fläche des basiskorrigierten Fluorsignals, Blau: Integrierte Fläche der obersten $4\mu m$ (exakt: $3,906\mu m$)

Es fällt sofort auf, dass in Abbildung 43 ein erhöhtes Fluorsignal nicht nur im implantierten Kristall, sondern auch außerhalb dessen gemessen wird, was auf Verunreinigungen im Spalt zwischen den beiden Kristallen zurückzuführen ist (siehe Kapitel 8.1.3.2). Der Nullpunkt der Abszisse, und damit die Kante des implantierten Kristalls, wurde in das Maximum der Fluorkonzentration gelegt. Die Integration erfolgte über den gelb markierten Bereich abzüglich einer Basislinie, die die herstellungsbedingt vorhandene Fluorkonzentration berücksichtigt.

Die numerische Integration ergibt eine Fläche von 566,8 Einheiten. In den obersten $4\mu m$ (blauer Bereich in Abbildung 43), befinden sich 8% der Gesamtfläche. Folglich sind 8% der gesamten Fluormenge in der obersten Schicht, was $1,9 \cdot 10^{-6}$ mol entspricht. Diese Fluormenge verteilt sich auf die Sauerstoffplätze in YSZ. Pro kubischer Elementarzelle mit $0,512nm$ Kantenlänge sind 8 Sauerstoffplätze vorhanden. Berücksichtigt man vom verwendeten $10 \times 10mm$ großen Einkristall nur die $8 \times 8mm$ große Fläche, die vom BaF_2 Kristall kontaktiert wurden, so sind in den obersten $4\mu m$ $1,49 \cdot 10^{-19}$ Sauerstoffplätze. Mit der implantierten Fluormenge ergibt sich also eine Randkonzentration von **7,6% Fluor auf Sauerstoffplätzen**. Je nach Wahl des Nullpunktes ist mit einem Fehler von etwa 1% zu rechnen.

Mit diesem Wert lassen sich durch Verhältnisbildung mittlere Konzentrationen für das gemessene Tiefenprofil ermitteln und mit dem berechneten Tiefenprofil vergleichen.

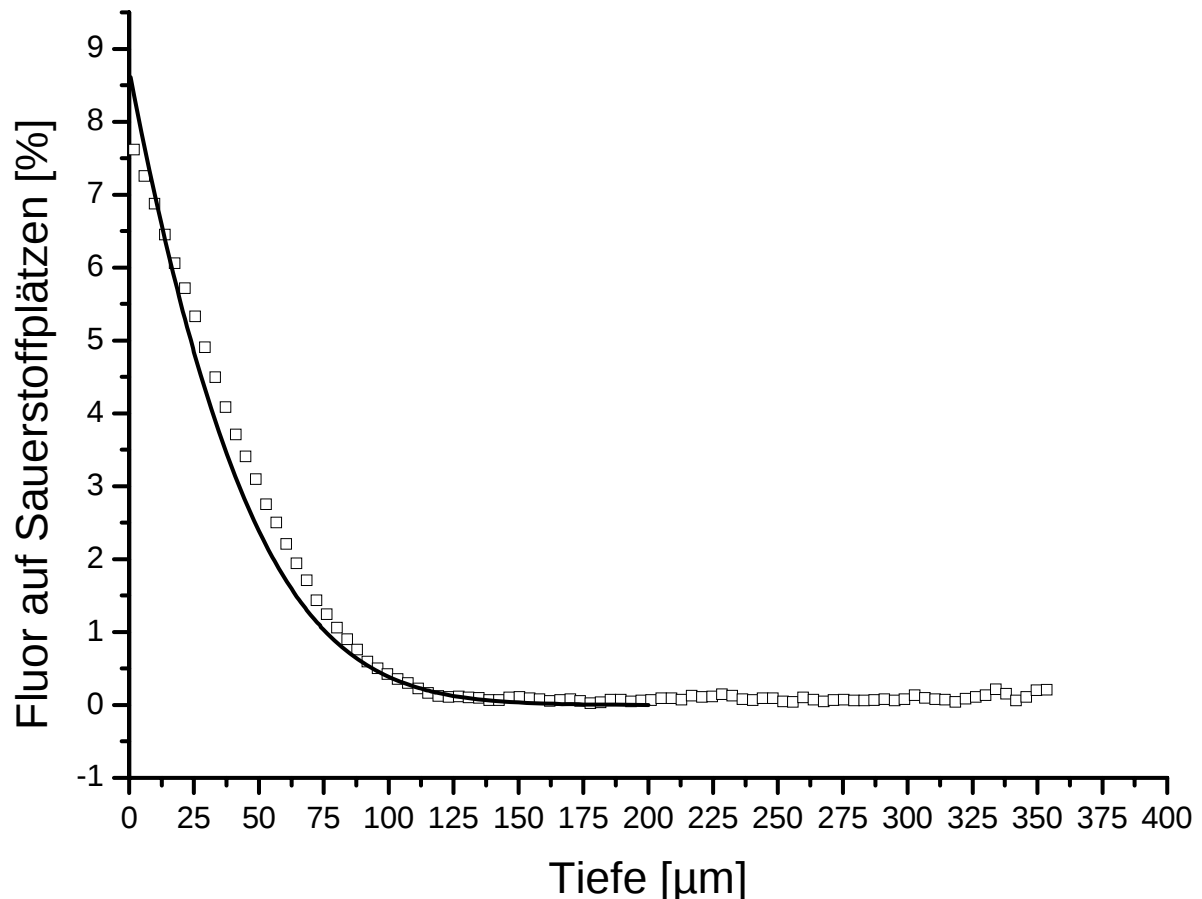


Abbildung 44: Vergleich des berechneten Fluor Tiefenprofils (Linie) mit dem gemessenen Profil (Quadrate), die Konzentration ist als Mittelwert angegeben

Das gemessene Konzentrationsprofil in Abbildung 44 ist am Rand niedriger und fällt flacher ab als das berechnete, dessen maximale Konzentration am Rand **8,7% Fluor auf Sauerstoffplätzen** angibt. Natürlich fand auch nach Beendigung der stromgetriebenen Implantation noch weitere Diffusion statt, da ja die Kristalle nicht rasch abgekühlt werden durften, aber das kann den großen Unterschied nicht erklären. Sicher ist, dass die Annahme, dass die Beweglichkeit der Fluor-Ionen gleich der des Sauerstoffs ist nicht ganz korrekt ist und ja außerdem die Leitfähigkeit bzw. Leerstellenkonzentration mit einer hohen Konzentration von Fluor-Ionen abnimmt. Außerdem ist die Berechnung der Konzentration von unbeschädigten Kristallen ausgegangen, da aber während des Implantationsversuchs die Kristalle zersprangen, kann sich auch dieser Umstand z.B. durch inhomogenen Stromfluss auf das Messergebnis auswirken.

Weiters muss berücksichtigt werden, dass die SIMS Messung nahe der Kanten durch elektrische Effekte einen Anstieg der gesamten Ionenkonzentration misst, was versucht wurde, durch Normierung auf gleich verteilte Ionen auszugleichen. Es ist gut möglich, dass auch da Fehlerpotential vorhanden ist.

8.1.3.3.2. Quantifizierung durch Röntgenfluoreszenz

Als zweite Route der Quantifizierung wurde ein Bruchstück der Probe im Rasterelektronenmikroskop (FEI Quanta 200 Mk2) untersucht und die Elementverteilung mittels Röntgenfluoreszenz gemessen. Da das Fluorsignal nach der für REM-Untersuchungen üblichen Bedampfung mit Gold zu schwach war, wurde nochmals ein nicht beschichtetes Bruchstück gemessen. In Abbildung 45 ist das entsprechende Spektrum abgebildet.

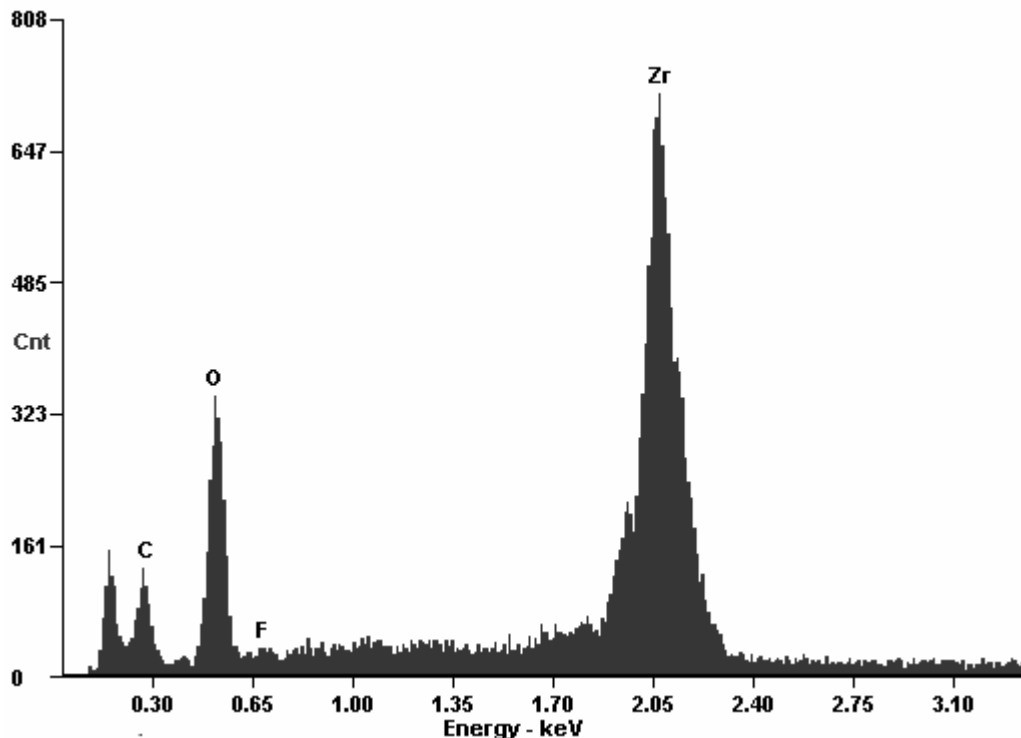


Abbildung 45: Energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrum der Oberfläche eines fluorimplantierten YSZ Kristalls; Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls: 10kV

Das Signal von Fluor in Abbildung 45 ist nur sehr schwach, trotzdem ließ sich mit der integrierten Software des Systems eine ungefähre Quantifizierung vornehmen. Die Berechnung ergab **1,4% Fluor auf Sauerstoffplätzen** bis in eine Tiefe von etwa $1\mu\text{m}$, was wieder deutlich niedriger als der berechnete Werte ist. Allerdings ist eine Quantifizierung von Fluor mittels Röntgenfluoreszenz aufgrund der niedrigen Sensitivität sehr schwierig.

Zusammengenommen lässt sich sagen, dass die theoretische Berechnung die Konzentration des Fluors zumindest in der richtigen Größenordnung vorausgesagt hat, was aufgrund der getroffenen Annahmen nicht selbstverständlich war.

8.1.4. Schlussfolgerungen

Mit den präsentierten experimentellen Ergebnissen können mehrere Schlussfolgerungen getroffen werden:

- Die Methode der stromgetriebenen Implantation gefolgt von Diffusion eignet sich zur Messung von Diffusionsprofilen.
- Das System Fluor in YSZ kann mathematisch gut modelliert werden und eignet sich zur Voraussage von Konzentrationsprofilen.
- Fluor zeigt in YSZ eine ähnliche Beweglichkeit wie Sauerstoff.
- Fluor auf Sauerstoffplätzen verringert durch Ausgleich der Dotierung drastisch die Leitfähigkeit von YSZ ohne einen Phasenübergang zu verursachen.
- Fluor auf Sauerstoffplätzen verändert die Fluoreszenz von YSZ Einkristallen.

8.2. ^{18}O Implantation in eine dünne YSZ Schicht

8.2.1. Analyse der Schicht

8.2.1.1. XRD

8.2.2. XRD-Untersuchungen

Die Kristallinität der in Kapitel 7.2.2.1 hergestellten Probe wurde mittels Röntgendiffraktion überprüft. In Abbildung 46 sind die gemessenen Diffraktogramme der Probe MG021 (Dünne Schicht YSZ auf MgO) und eines Magnesiumoxid Einkristall dargestellt. Als Vergleich ist noch das Diffraktogramm von MG016, ebenfalls YSZ auf Magnesiumoxid, zu sehen, die Abscheidetemperatur beim PLD-Prozess war allerdings mit 550°C um 120°C geringer, sonstige Parameter waren exakt identisch.

Die im betrachteten Winkelbereich auftretenden Peaks von MG021 sind rot fortlaufend markiert.

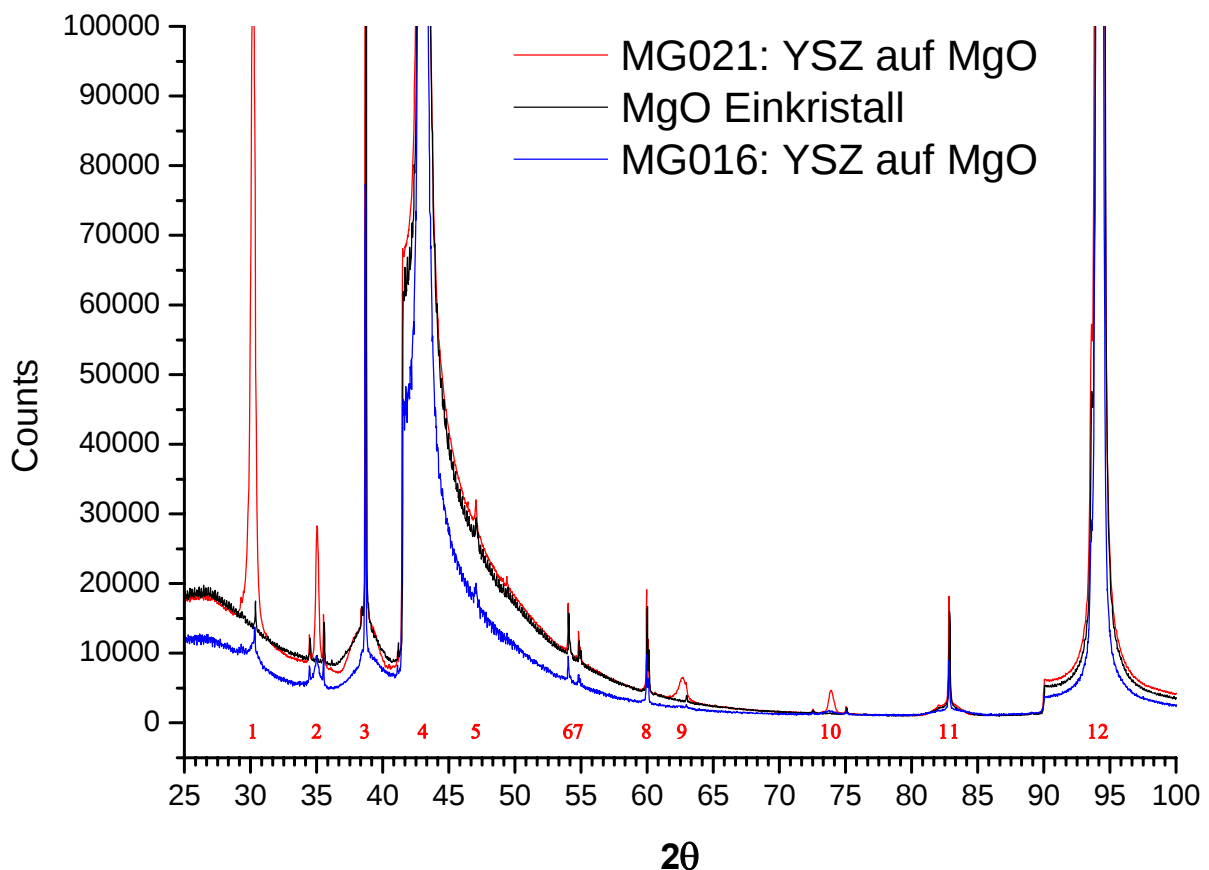


Abbildung 46: Diffraktogramme der Probe MG021, einer 200nm dünnen YSZ-Schicht auf Magnesiumoxid (rot), und eines Magnesiumoxid-Einkristalls (schwarz)

In Tabelle 11 sind die Peaks den entsprechenden Reflexen von kubischem Zirkonium- bzw. Magnesiumoxid zugeordnet.

Tabelle 11: Zurdnung der Peaks aus dem Diffraktogramm von MG021 in zu den entsprechenden Reflexen

Reflex	2 θ	Zuordnung	Miller Index
1	30,20°	ZrO ₂ (kubisch)	1 1 1
2	35,04°	ZrO ₂ (kubisch)	2 0 0
3	38,68°	Cu-K _{β} Signal von Reflex 4	
4	43,08°	MgO (kubisch)	2 0 0
5	47,06°	n.i.*	
6	54,02°	n.i.*	
7	54,82°	n.i.*	
8	59,96°	n.i.*	
9	62,66°	ZrO ₂ (kubisch)	2 2 2
10	73,88°	ZrO ₂ (kubisch)	4 0 0
11	82,84°	Cu-K _{β} Signal von Reflex 12	
12	94,10°	MgO (kubisch)	4 0 0

* nicht indizierbar, siehe Text

Die Reflexe 5 bis 8 sind, da sie sowohl im reinen MgO, als auch in dem mit YSZ beschichteten MgO vorkommen, nicht dem YSZ zuzuordnen. Eine Indizierung war aber, da bei den entsprechenden Winkeln keine Reflexe in der Datenbank eingetragen waren, nicht möglich.

Vergleicht man MG021 mit MG016, so fällt vor allem die immens gesteigerte Kristallinität der Schicht, zu sehen an den weit höheren Intensitäten der Peaks, auf. Während bei MG016 kaum kristallines YSZ gebildet wurde sind bei MG021 die charakteristischen Reflexe deutlich zu sehen. Auch ein Versuch durch nachträgliches Tempern bei 800°C für 30 Stunden die Kristallinität von MG016 zu steigern lieferte keine messbare Verbesserung.

Folglich ist die Abscheidetemperatur möglichst hoch zu halten, um eine hohe Kristallinität zu gewährleisten.

8.2.2.2. Schichtdicke

8.2.2.3. Messung der Dicke der YSZ-Schicht

i) Versuch der Erstellung einer Korrelationsfunktion

Die Schichtdicke wurde mit Hilfe verschiedener Methoden bestimmt, darunter Profilometrie mit zwei verschiedenen Geräten, Reflektometrie und mittels eines Weißlichtinterferometers. Als Substrat wurde hier Saphir verwendet, da dieser billiger und zahlreicher vorhanden war als MgO. Ein Versuch eine Korrelationsfunktion zwischen Beschichtungszeit und Schichtdicke ist allerdings gescheitert. Tabelle 12 sind die Ergebnisse dieses Versuchs zu entnehmen.

Tabelle 12: Messungen der Schichtdicke der YSZ-Schicht auf MgO (Probe MG021)

Beschichtungszeit	Schichtdicke			
	DektTak II	DekTak neu	Reflektometer	Weißlichtinterferometer
15 min	x	n.m.	n.m.	x
30 min	198 nm	205 $\pm$ 7 nm	237 $\pm$ 4 nm	200 nm
60 min	x	85 nm	53 nm	x

x Messung nicht durchgeführt.

n.m. nicht messbar

Wie man Tabelle 12 entnimmt hat nur die Probe mit einer 30 Minuten dauernden Beschichtung vernünftige Messergebnisse geliefert. Der Grund dafür ist, dass das YSZ-Target

nach den Beschichtungen nicht abgeschliffen wurde. Dies hatte zur Folge, dass bei den nachfolgenden Beschichtungen der Laser nicht mehr auf eine ebene Fläche traf sondern in bereits geschossene Rillen. Außerdem war das Target durch präferentielles Sputtern des Sauerstoffs im YSZ bereits stark geschwärzt.

Die für 30 Minuten beschichtete Probe wurde als erstes hergestellt und war durch diese Effekte nicht stark beeinflusst.

Nach dieser Erkenntnis wurde bei allen später hergestellten Proben das Target wie in Kapitel 7.2.2.1 beschrieben vor jeder Beschichtung durch Abschleifen regeneriert.

Die oben erwähnten Effekte legen den Schluss nahe, dass eine Korrelationsfunktion höchstens für Beschichtungszeiten bis etwa einer Stunde erstellt werden könnte, danach müsste das Target wieder geschliffen werden.

ii) Schichtdicke der Probe MG021

Da, wie unter i) beschrieben, keine klare Korrelationsfunktion aufgestellt werden konnte, wurde bei der für die Messungen in Kapitel 7.2.3 verwendeten Probe MG021 die Schichtdicke noch mal einzeln gemessen. Es handelte sich dabei um die Probe, deren Herstellung in Kapitel 7.2.2.1 beschrieben wird. In Abbildung 47 ist das gemessene Profil des DekTak II Gerätes dargestellt.

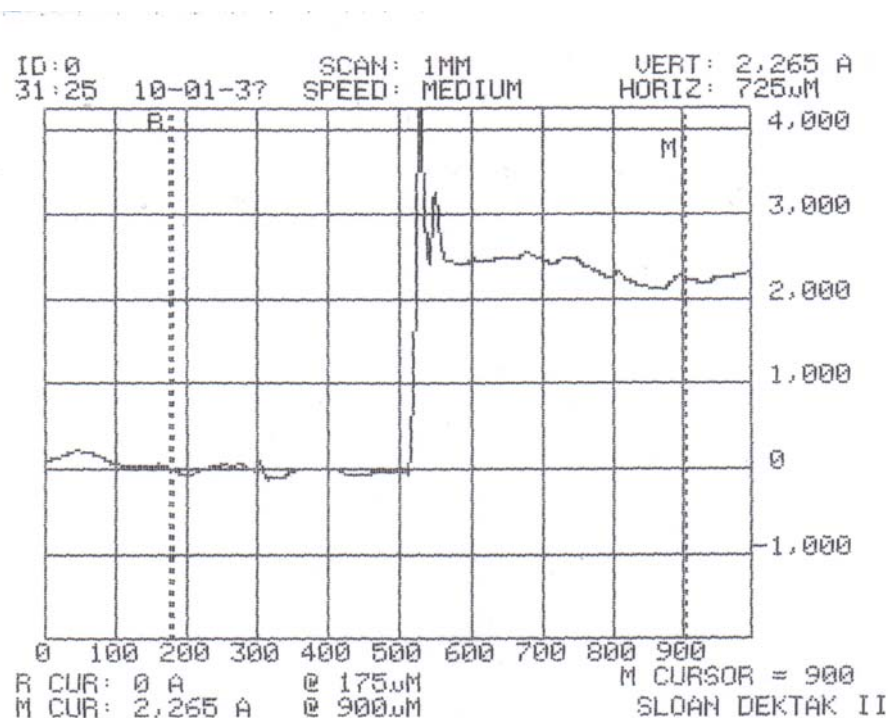


Abbildung 47: Scan der Höhenprofilmessung der YSZ Schicht auf der Probe MG021 gemessen einem DekTak II Gerät

Wie in Abbildung 47 ersichtlich betrug die Schichtdicke offenbar 226,5 nm bei einer Beschichtungszeit von 30 Minuten, dies stimmt ziemlich gut mit den in Tabelle 12 gemessenen Werten überein.

Trotz dieser Messungen wurde in der später durchgeführten TOF-SIMS Analyse (siehe Kapitel 8.2.3.8) über die bekannten Sputterkoeffizienten von YSZ Einkristallen eine **Schichtdicke von 50nm** gemessen. Aufgrund der zuvor beschriebenen schwankenden Ergebnisse und der Ungenauigkeit des DekTak II Geräts für kleine Schichtdicken wurde bei den späteren Berechnungen dieser Wert als wahr angenommen.

8.2.2.4. Elektrische Eigenschaften

Die Messungen wurden jeweils mit Gold und LSC Elektroden durchgeführt, wie in Kapitel 7.2.2.2 beschrieben. Die Goldelektroden hatten den Vorteil schnell hergestellt werden zu können und dienten als Test der Elektrodengeometrie und als Vergleich für die LSC-Elektroden. Für Messungen bei Temperaturen oberhalb von etwa 500°C begann das Gold zu agglomerieren, weshalb sie nur bei niedrigeren Werten verwendet werden konnten. Aus diesem und dem Grund, dass für die spätere ^{18}O Implantation sauerstoffdurchlässige Elektroden nötig waren, wurden dann auch LSC Elektroden hergestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Untersuchungen der verwendeten Kristalle und der Schicht besprochen.

8.2.2.4.1. Impedanzspektren des Magnesiumoxid Einkristalls

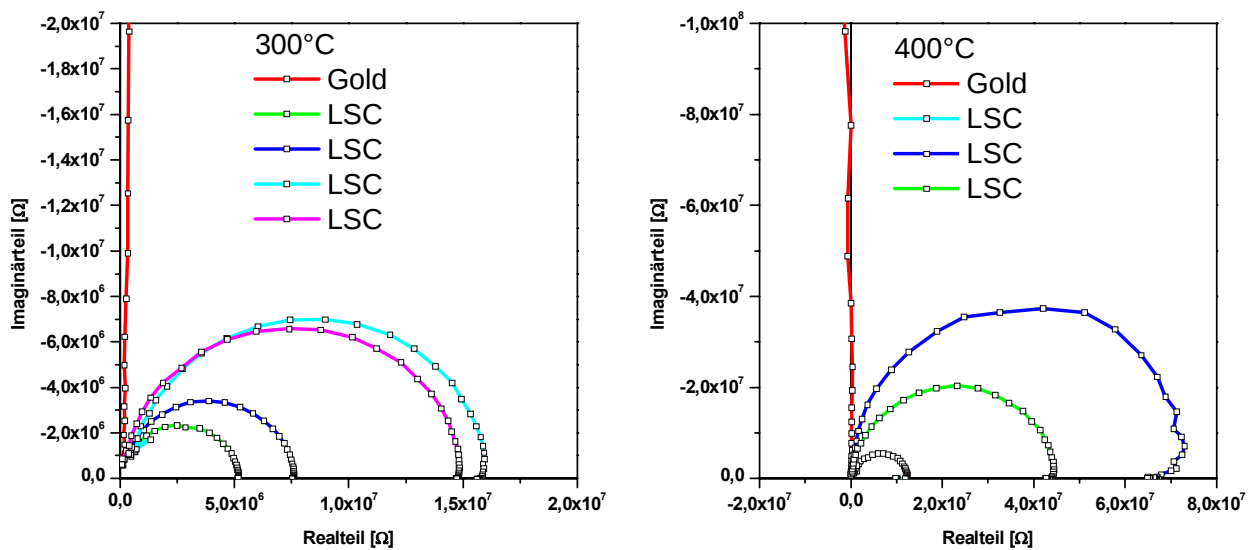


Abbildung 48: Impedanzspektren von einem MgO Einkristall mit 1mm langen Gold- bzw. LSC Streifenelektroden im Abstand von 30µm bei 300°C und 400°C

Wie unschwer zu erkennen ist, besteht eine deutliche Diskrepanz zwischen den mit Goldelektrode aufgenommenen Spektren und jenen mit LSC Elektroden. Im ersten Fall zeigt sich, wie es bei einem Isolator wie Magnesiumoxid zu erwarten ist, eine rein imaginäre Impedanz. Diese lässt sich auf die kapazitive Kopplung der beiden Elektroden zurückführen, der Fit erfolgte also mit einer Kapazität, bzw. einem Constant Phase Element. Der Widerstand des Magnesiumoxids war über den gesamten Temperaturbereich unmessbar groß.

Die Messungen mit LSC Elektroden hingegen zeigten einen reellen Widerstand, der aber, je nachdem welche Elektroden gemessen wurden, stark schwankte. Vermutlich war die chemische Ätzung der Elektroden nicht vollständig und es verblieb noch eine uneinheitlich dünne Schicht, die die Leitung ausmachte. Diese Serie wurde mit einem RC und einem RQ Glied gefittet.

In Tabelle 13 sind die ermittelten Kapazitäten der Messungen aufgelistet.

Tabelle 13: Kapazitäten und Parameter des Constant Phase Elements von 1mm langen Au und LSC Elektroden im Abstand von 30µm auf Magnesiumoxid

	C [fF]	Fehler [fF]	A	Fehler	n	Fehler
Au Elektroden	140	40	1,1E-13	2E-14	0,98	0,02
LSC Elektroden	130	60	4,5E-13	2E-13	0,92	0,03

8.2.2.4.2. Impedanzspektren des YSZ Einkristalls

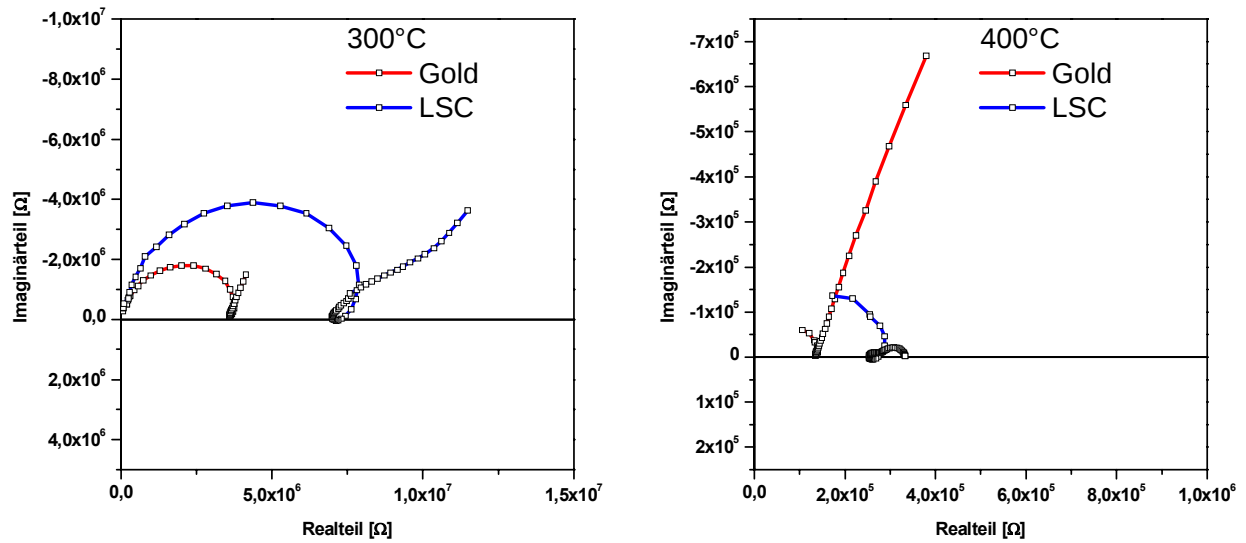


Abbildung 49: Impedanzspektren von einem YSZ-Einkristall mit 1mm langen Gold- bzw. LSC Streifenelektroden im Abstand von 30μm bei 300°C und 400°C

In dieser Serie liegt der Bulkwiderstand gemessen mit Goldelektroden systematisch unter dem mit LSC Elektroden gemessenen Wert, eine Erklärung dazu steht noch aus, möglicherweise ist dies auf einen Tausch des Heiztisches und damit einen Temperaturfehler zurückzuführen.

Die Spektren beschreiben in der Ortskurve keinen idealen Halbkreis, sondern bilden kurz vor dem Abszissenabschnitt eine Schleife weshalb mit dem „Loop“ Ersatzschaltbild gearbeitet wurde. Nähere Erklärungen dazu finden sich in Kapitel 6.3.3.3.

Nach dem ersten Achsenabschnitt findet sich bei der Serie mit LSC Elektroden noch ein Zweiter, während bei den mit Gold kontaktierten Proben die Impedanz zu niedrigen Frequenzen stark ansteigt. Dies illustriert anschaulich, dass Gold den Sauerstoffaus- und Einbau nahezu blockiert, während LSC gute Austauschigenschaften aufweist.

Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeiten aus den ermittelten Widerstandswerten ist hier nicht trivial, da die Potentialverteilung, im Gegensatz zu der makroskopischen Messung in Kapitel 8.1.2.1.1, nicht quasi-eindimensional ist. Mit Hilfe einer Berechnung mit finiten Elementen konnte ein geometrischer Faktor bestimmt werden, der diesem Umstand Rechnung trägt, mehr dazu in Kapitel 8.2.2.5.

In Tabelle 14 sind die für die Goldelektroden ermittelten Widerstands- und Leitfähigkeitswerte aufgelistet, in Tabelle 15 für die 0,1mm langen LSC Elektroden.

Tabelle 14: Volumenwiderstände (R_{Bulk}) und spezifische Leitfähigkeiten (σ) eines YSZ Einkristalls mit 1mm langen Au-Elektroden in 30μm Abstand bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	R_{Bulk} [Ω]	Fehler [Ω]	σ [S/cm]
300,0	3,550E+06	7,5E+04	6,54E-06
350,0	5,880E+05	1,4E+04	3,95E-05
400,0	1,340E+05	4,3E+03	1,73E-04
500,0	4,136E+04	2,4E+02	5,61E-04

Tabelle 15: Volumenwiderstände (R_{Bulk}) und spezifische Leitfähigkeiten (σ) eines YSZ Einkristalls mit 0,1mm langen LSC-Elektroden in 30 μm Abstand bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	R_{Bulk} [Ω]	Fehler [Ω]	σ [S/cm]
300	8,830E+07	6,1E+06	2,63E-06
300	9,060E+07	6,0E+06	2,56E-06
400	1,900E+07	3,9E+06	1,22E-05
400	2,270E+07	5,1E+06	1,02E-05
500	2,870E+05	4,0E+04	8,08E-04
500	2,880E+05	4,0E+04	8,06E-04
600	5,970E+04	7,5E+02	3,89E-03
600	6,240E+04	6,9E+02	3,72E-03
700	1,670E+04	3,3E+02	1,39E-02
700	1,750E+04	2,4E+02	1,33E-02

8.2.2.4.3. Impedanzspektren einer dünnen YSZ Schicht auf Magnesiumoxid

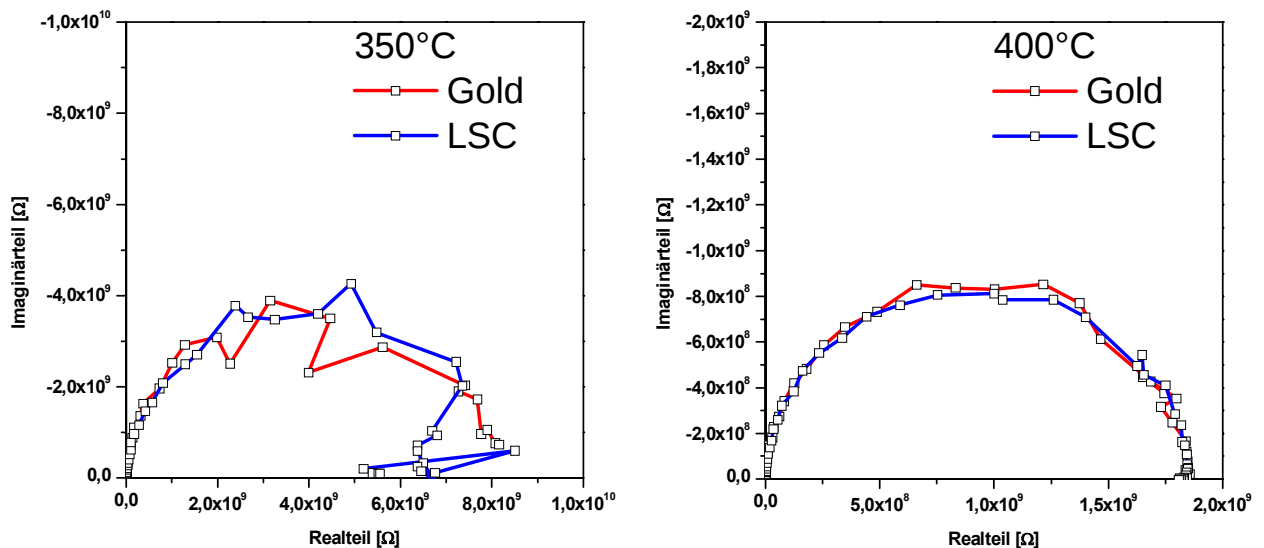


Abbildung 50: Impedanzspektren von MG021 mit 1mm langen Gold- bzw. LSC Streifenelektroden im Abstand von 30 μm bei 350°C und 400°C

Hier decken sich die Ergebnisse von Gold- und LSC Elektroden ausgezeichnet. Da der „Spreading“ Widerstand (siehe Kapitel 8.2.2.6) im Vergleich zu den Widerständen der Schicht etwa drei Größenordnungen kleiner ist, hat er hier keinen Effekt.

Die Spektren beschreiben nahezu ideale Halbkreise, weshalb ein RQ Element zur Parametrisierung verwendet wurde. Da die Dicke der Schicht im Vergleich zum Abstand der Elektroden verschwindend klein ist, kann von einer linearen Potentialverteilung ausgegangen und die Leitfähigkeiten entsprechend berechnet werden. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle 16 und eingetragen. Die Kapazität im RQ Element, oder genauer der Parameter A des Constant Phase Elements, entspricht, wie zu erwarten war, der des Magnesiumoxids in Tabelle 13. In Tabelle 18 kann man die jeweiligen Werte nachlesen.

Tabelle 16: Volumenwiderstände (R_{Bulk}) und spezifische Leitfähigkeiten (σ) einer YSZ Schicht auf einem MgO Einkristall mit 1mm langen Au-Elektroden in 30 μm Abstand bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	R_{Bulk} [Ω]	Fehler [Ω]	σ [S/cm]
350	8,120E+09	3,4E+08	7,39E-07
350	1,010E+10	7,7E+08	5,94E-07
400	1,820E+09	2,8E+07	3,30E-06
400	1,800E+09	2,8E+07	3,33E-06

Tabelle 17: Volumenwiderstände (R_{Bulk}) und spezifische Leitfähigkeiten (σ) einer YSZ Schicht auf einem MgO Einkristall mit 1mm langen LSC-Elektroden in 30 μm Abstand bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	R_{Bulk} [Ω]	Fehler [Ω]	σ [S/cm]
400	1,880E+09	2,2E+07	3,19E-06
400	1,650E+09	1,8E+07	3,64E-06
400	1,630E+09	1,7E+07	3,68E-06
400	1,740E+09	1,8E+07	3,45E-06
400	1,770E+09	1,8E+07	3,39E-06
400	1,820E+09	1,9E+07	3,30E-06
450	4,770E+08	4,3E+06	1,26E-05
450	4,580E+08	4,0E+06	1,31E-05
450	4,440E+08	3,9E+06	1,35E-05
500	1,400E+08	1,4E+06	4,29E-05
500	1,400E+08	1,4E+06	4,29E-05
500	1,450E+08	1,5E+06	4,14E-05
550	5,200E+07	6,3E+05	1,15E-04
550	5,330E+07	6,6E+05	1,13E-04
550	5,480E+07	6,7E+05	1,09E-04
600	2,700E+07	2,2E+05	2,22E-04
600	2,680E+07	2,1E+05	2,24E-04
600	2,550E+07	2,0E+05	2,35E-04
650	9,770E+06	9,6E+04	6,14E-04
650	1,020E+07	1,0E+05	5,88E-04
650	1,000E+07	6,5E+04	6,00E-04
700	5,440E+06	3,5E+04	1,10E-03
700	5,080E+06	4,7E+04	1,18E-03
700	5,160E+06	5,0E+04	1,16E-03

Tabelle 18: Parameter des Constant Phase Elements eines RQ Elements von 1mm langen Au und LSC Elektroden im Abstand von 30 μm auf einer YSZ Schicht auf einem MgO Einkristall

	A	Fehler	n	Fehler
Au Elektroden	1,8E-13	3E-15	0,98	0,001
LSC Elektroden	2,2E-13	1E-13	0,95	0,02

8.2.2.5. Rechnung mit finiten Elementen

In Kapitel 8.2.2.4.2 wurden die Ergebnisse von impedanzspektroskopischen Untersuchungen an einem YSZ Einkristall mit streifenförmigen Elektroden besprochen und auf die nicht triviale Berechnung von Leitfähigkeiten aus den gemessenen Widerständen hingewiesen.

Bei makroskopischen Messungen wie in Kapitel 8.1.2.1, mit parallelen Elektroden, die den gesamten Querschnitt des Kristalls abdecken, oder bei einer dünnen Schicht wie in Kapitel 8.2.2.4.3 kann das ohmsche Gesetz modifiziert angewendet werden:

Gleichung 50

$$U = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A} \cdot I$$

In Gleichung 50 bezeichnet l die Dicke des Kristalls, bzw. den Abstand der Elektroden im Fall der dünnen Schicht. A steht für den Querschnitt des Kristalls, oder bei der dünnen Schicht für das Produkt aus Schichtdicke und Länge der Elektrode. Voraussetzung für die Rechnung ist eine konstante Stromdichteverteilung über den gesamten Abstand.

Für die Messungen am YSZ Einkristall mit Streifenelektroden, gilt diese Bedingung jedoch nicht und der Term l/A in Gleichung 50 muss durch einen geometrischen Faktor f_{geo} ersetzt werden. Setzt man für eine Modellberechnung die Leitfähigkeit, sowie die Spannung in Gleichung 50 auf 1 (S/cm bzw. V), so ergibt sich für den geometrischen Faktor:

Gleichung 51

$$I = \frac{1}{f_{geo}} [A \cdot cm^{-1}]$$

Dieser Wert wurde mit der Methode der finiten Elemente numerisch bestimmt. Als Modell wurden zwei unendlich lange 10µm breite Elektrode im Abstand von 30µm angenommen, die Höhe des Kristalls wurde mit 200µm festgelegt. Als Potential der Elektroden wurden 1V bzw. -1V eingegeben. Aufgrund der Symmetrie dieses Systems reichte es aus, nur bis zur Hälfte Stromdichte und Potentialverteilung zu simulieren. Um die zweite Elektrode zu simulieren wurde im Abstand von 15µm zur ersten Elektrode eine senkrechte Linie auf Potential 0V gelegt.

Nach geeigneter Einteilung der gesamten Querschnittsfläche in kleine Flächensegmente, wurde mittels finiter Elemente zu jedem Flächensegment das elektrische Potential berechnet (Abbildung 51) und aus dem Gradienten des Potentials die Stromdichteverteilung.

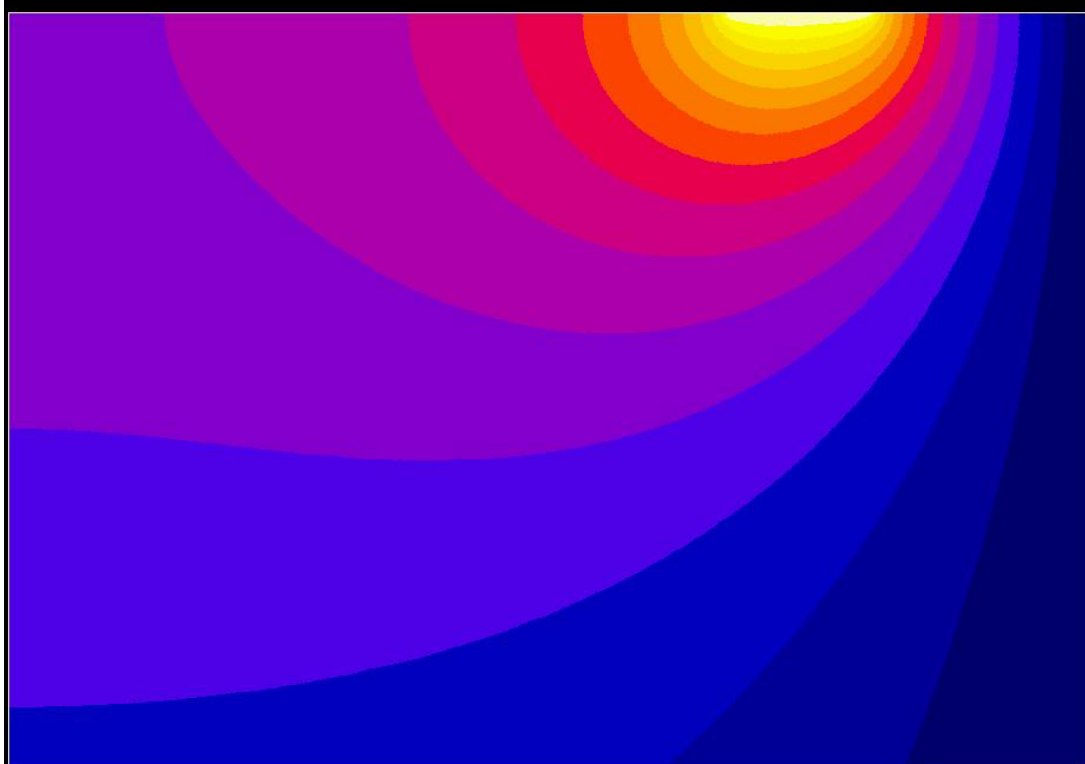


Abbildung 51: Potentialverteilung einer 10µm breiten Elektrode in einem YSZ Einkristalls mit 30µm Abstand zur nächsten Elektrode nach rechts

Durch Integration der Stromdichte über den Bereich der Elektrode und Multiplikation mit 2, da ja nur die Hälfte des Systems berechnet wurde, wurde der **geometrische Faktor** $f_{geo} = 1,79/L \text{ cm}^{-1}$ erhalten.

Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit konnte nun nach Gleichung 52 erfolgen.

Gleichung 52

$$\sigma = \frac{1,79}{R \cdot L}$$

Wobei R der gemessene Widerstand in Ohm und L die Länge der Streifenelektrode in Zentimetern ist.

8.2.2.6. Arrhenius Funktionen der gemessenen Systeme

In Abbildung 52 wurden die Leitfähigkeiten der gemessenen Systeme nach Arrhenius (siehe Kapitel 6.1.2.2) gegen die Temperatur aufgetragen.

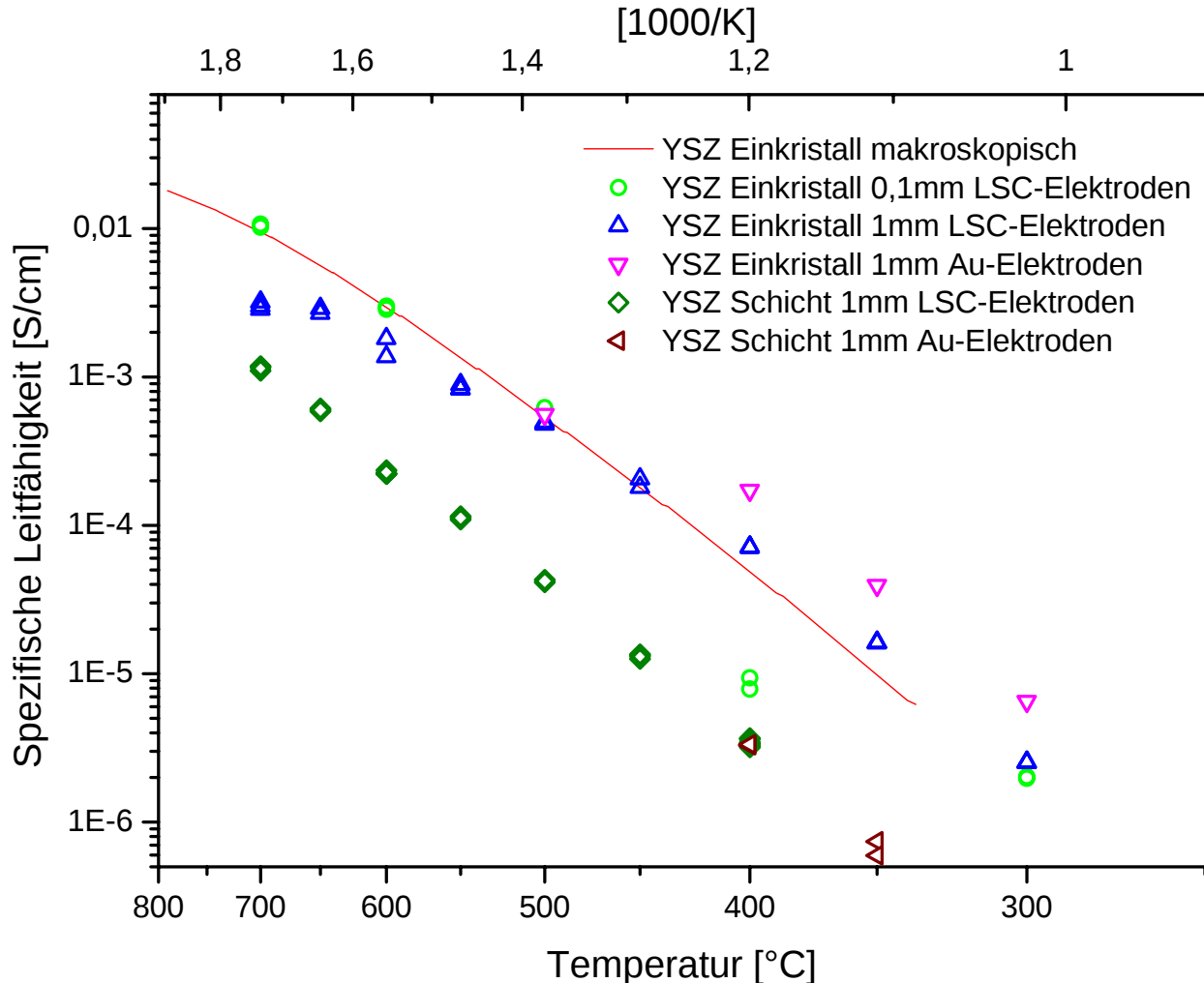


Abbildung 52: Arrhenius Auftragung der Leitfähigkeiten der verschiedenen Systeme

Nimmt man die Leitfähigkeiten des makroskopisch gemessenen YSZ Einkristall als Referenz, dann findet sich die beste Übereinstimmung über den gesamten Temperaturbereich bei den Messungen mit 0,1mm langen LSC Elektroden auf YSZ. Die bei 400°C bestimmten Werte werden als Ausreißer angesehen, auch wenn zwei annähernd gleich große Leitfähigkeiten an unterschiedlichen Elektroden gemessen wurden. Da die Qualität der Elektroden schwankte wurde bei jeder Temperatur mehrmals gemessen, bis genügend viele in Form und Größe ähnliche Spektren aufgezeichnet waren. Bei 400°C waren zufällig gleich die ersten beiden Spektren qualitativ hochwertig, weshalb keine weiteren Elektroden vermessen wurden, was sich nun als Fehler herausstellt.

Die Messungen auf den 1mm langen Gold bzw. LSC Elektroden zeigen bis etwa 400°C eine höhere Leitfähigkeit als der makroskopische Einkristall, dieser Effekt kann momentan noch nicht erklärt werden. Möglicherweise hat die Länge der Elektroden noch einen stärkeren Einfluss als bisher angenommen, da der Effekt bei den kürzeren Elektroden nicht gemessen wurde. Ab ca. 450°C stimmen die Messungen wieder gut mit dem Einkristall überein. Ab 600°C liegen die Leitfähigkeiten der 1mm langen LSC Elektroden unter denen, des

Einkristalls. Dieser Umstand kann durch den Schichtwiderstand der Elektroden erklärt werden. Bedingt durch diesen Widerstand im LSC wird der Strom nicht auf der gesamten Breite der LSC Elektrode verteilt und somit quasi auf einer kleineren Elektrode gemessen. Bei tieferen Temperaturen ist der Widerstand klein im Vergleich zum Widerstand im YSZ, ab etwa 600°C ist er aber nicht mehr vernachlässigbar. Gold hingegen ist metallisch leitend und hat keinen solchen Widerstand, leider waren die Elektroden aus Gold über 500°C nicht mehr stabil. Natürlich haben auch die 0,1mm langen LSC Elektroden auch einen solchen Schichtwiderstand, aufgrund der kleineren Länge ist er aber weitaus geringer.

Die Messungen auf der YSZ Schicht liegen alle hervorragend übereinander, auch die aus Platzgründen nicht dargestellten Serien mit einem Elektrodenabstand von 70µm und 110µm. Auch die mit Goldelektroden bestimmten Leitfähigkeiten passen sich gut ein. Im Vergleich mit dem YSZ Einkristall liegen die Werte allerdings mit dem Faktor zehn deutlich niedriger. Dies ist ähnlich wie in Referenz [9], wo um den Faktor vier verringerte Leitfähigkeiten einer dünnen Schicht im Vergleich zu mikrokristallinem YSZ gemessen wurden. Allerdings muss man berücksichtigen, dass die Schicht polykristallin ist und somit ein höherer Widerstand von den Korngrenzen zu erwarten ist, welche im Impedanzspektrum aber nicht separat sichtbar waren. Weiters ist es noch möglich, dass amorphe Anteile in der Schicht bestehen, die trotz XRD nicht ausgeschlossen werden können und die Leitfähigkeit zusätzlich senken.

8.2.3. ^{18}O Diffusion

8.2.3.7. Implantation

In den folgenden Abbildungen sind die Stromverläufe während den Implantationsversuchen dargestellt.

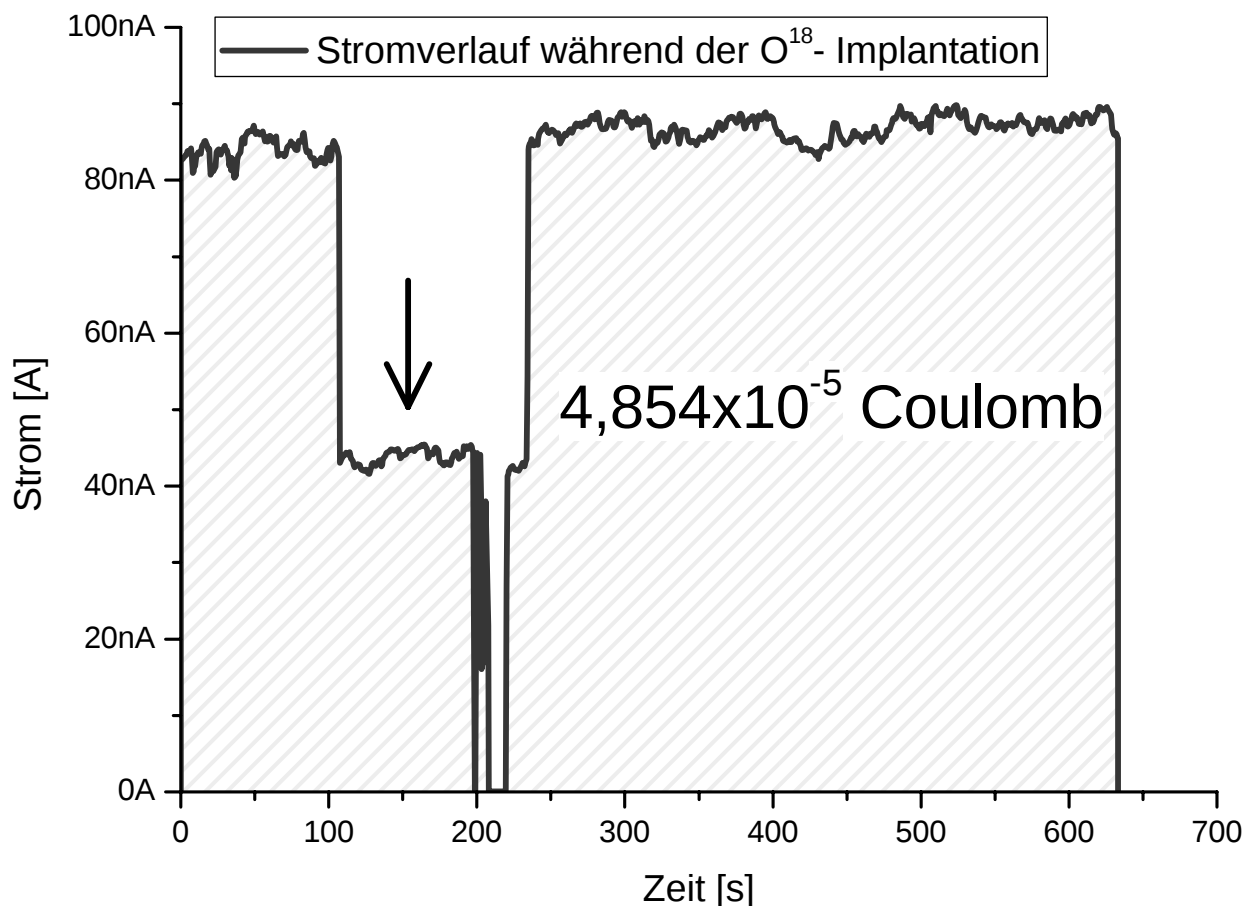


Abbildung 53: Strom-Zeit Kurve der 1. Implantation von O^{18} in die dünne YSZ-Schicht von MG021

Der Pfeil in Abbildung 53 markiert einen Bereich, in dem durch eine Erschütterung der Apparatur eine Nadel verrutschte und statt der nächsten die übernächste Elektrode kontaktierte. Als dies bemerkt wurde, wurde dies umgehend korrigiert. Da dies für die weiteren geplanten Versuche keine größere Einschränkung darstellte, wurde die Probe weiter verwendet.

8.2.3.8. SIMS-Analyse

Die Analyse des ersten Implantationsvorgangs zeigte überraschende Ergebnisse. In den Abbildungen Abbildung 54 und Abbildung 55 sind die Oberflächenkonzentration und das Tiefenprofil von ^{18}O grafisch dargestellt.

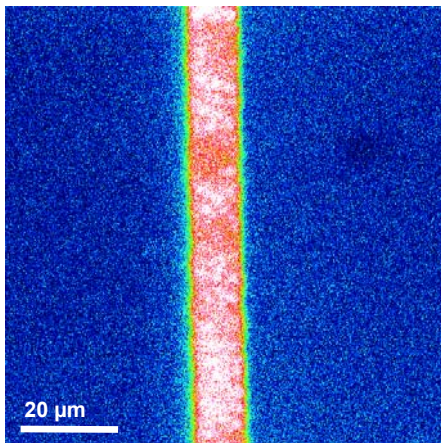


Abbildung 54: Oberflächliche Konzentration von ^{18}O nach Abätzen der LSC Elektroden

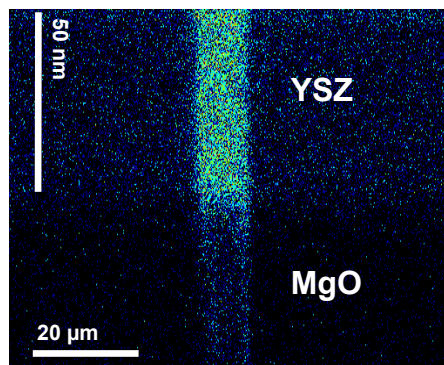


Abbildung 55: Tiefenprofil der ^{18}O Konzentration in der YSZ Schicht

Offensichtlich fand überhaupt keine messbare laterale Diffusion statt und das Isotop wurde in der Tiefe nahezu homogen unterhalb der LSC Elektrode bis zum Ende der YSZ Schicht eingebaut. Eigentlich war ein Diffusionsprofil von etwa $10\mu\text{m}$ lateraler Diffusionslänge berechnet worden, allerdings konnte sich die Berechnung noch nicht auf die ermittelten Leitfähigkeiten und die tatsächliche Dicke der YSZ Schicht stützen. Mit diesen neuen Daten würden etwa $1,5\mu\text{m}$ Diffusionslänge erwartet werden. Außerdem war die Schichtdicke mit 50nm deutlich dünner als die bisher gemessenen 200nm (siehe Kapitel 8.2.2.3).

Diese Ergebnisse eröffnen aber einen neuen Weg zur Beobachtung von Diffusion in der YSZ Schicht. Anstatt Implantation und Diffusion zeitgleich ablaufen zu lassen, kann bei niedriger Temperatur das Sauerstoffisotop in die Schicht gezogen werden und bei hoher Temperatur diffundieren gelassen werden. Solche Experimente sind bereits in Planung.

8.2.4. Schlussfolgerungen

Aus den experimentellen Ergebnissen können mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Es ist möglich dünne kristalline YSZ Schichten auf Magnesiumoxid herzustellen, auch wenn die Einstellung der Schichtdicke noch nicht gemeistert ist.
- Die Leitfähigkeit von YSZ Schichten ist im Vergleich zum Einkristall deutlich niedriger, der genaue Grund muss noch herausgefunden werden.
- Der Einbau des Sauerstoffisotops in eine dünne Schicht kann leicht stromgetrieben vorgenommen werden.
- Einbau des Markierstoffs und Diffusion desselben können zeitlich getrennt bewerkstelligt werden.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Konzept der stromgetriebenen Tracerdiffusion in Yttrium stabilisiertem Zirkondioxid gefolgt von TOF-SIMS Untersuchungen an zwei Modellsystemen erprobt. Dazu wurde ein mathematisches Modell entwickelt, das das vorhandene Diffusionsproblem auf ein bereits gelöstes zurückführt. So wurde es durch Kenntnis der Leitfähigkeit ermöglicht stromgetrieben hergestellte Diffusionsprofile zumindest größenordnungsmäßig vorauszusagen.

Die Anwendung der theoretischen Voraussagen auf die Diffusion von Fluoridionen in YSZ ermöglichte die Herstellung eines Konzentrationsprofils, indem aus einem Bariumfluoridkristall elektrisch Fluorid in einen YSZ Kristall gezogen wurde. Dieses Profil war mit SIMS quantifizierbar und stand in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell.

Für dieses Experiment waren ausgedehnte impedanzspektroskopische Voruntersuchungen nötig, die interessante Ergebnisse lieferten. So wurde zum Beispiel gezeigt, wie stark Fluor die Leitfähigkeit von YSZ senkt, was auf den Ausgleich der aliovalenten Yttriumdotierung zurückgeführt wurde. Der ebenfalls gemessene Bariumfluorid Einkristall kann als Modellsystem zur Illustration des so genannten Current-Constriction-Widerstandes gesehen werden. Die Implantation von Fluor in YSZ wird somit als Beweis der Machbarkeit der elektrisch getriebenen Tracerimplantation und Diffusion gesehen und es ist keine weitere Forschung in dieser Richtung angedacht.

In einer zweiten Versuchsserie wurde das eben bestätigte Prinzip des Tracereinbaus mit Strom auf ^{18}O -Implantation in eine dünne YSZ Schicht angewandt. Auch diesem Experiment gingen wieder zahlreiche Studien mit Impedanzspektroskopie voraus und es war natürlich nötig die Herstellung der Schicht mittels Pulsed Laser Deposition in den Griff zu bekommen.

Bei der Schichtherstellung zeigte sich, dass es zwar möglich war, kristalline Schichten auf einem nicht leitenden Substrat, nämlich Magnesiumoxid, herzustellen, die Frage, welche Herstellungsparameter zu einer wie gearteten Schicht führen bleibt aber noch zu beantworten. Allerdings lag hierauf auch nicht das Hauptaugenmerk der Arbeit.

Für die nachfolgenden elektrischen Untersuchungen mussten Elektroden hergestellt werden, wozu Schichten aus Gold bzw. Lanthan-Strontium-Cobaltoxid mikrostrukturiert wurden. Zu diesem Zweck wurde Fotolithografie angewendet und eine Routine zur Herstellung der gewünschten Strukturen entwickelt.

Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie zeigen, dass die Leitfähigkeit der YSZ Schicht deutlich unter der eines Einkristalls liegt. Zur Auswertung der erhaltenen Impedanzspektren wurde auch eine Modellierung mit finiten Elementen durchgeführt, die es ermöglichte Auswirkungen der Elektrodengeometrie auf die gemessenen Widerstände zu berücksichtigen.

Die eigentliche Implantation des Sauerstoffisotops verlief problemlos. Die ersten Analyseergebnisse ermöglichten den Schluss, dass eine zeitliche Trennung des Einbauvorgangs und der lateralen Diffusion möglich ist, was eine deutliche Vereinfachung in der theoretischen Bewertung und Berechnung darstellt.

Dünne Oxidschichten stehen in der gegenwärtig stark in Diskussion, was deren elektrische Eigenschaften betrifft^[33]. In zukünftigen Arbeiten wird deshalb verstärkt versucht werden Leitungsmechanismen und Diffusionspfade mit ^{18}O -Tracern in YSZ Schichten zu untersuchen, wobei auch die Frage geklärt werden soll, wie sehr die Grenzfläche zwischen nicht leitendem Substrat und Schicht einen Einfluss auf die Beweglichkeit des Sauerstoffs hat. So stehen noch Untersuchungen mit verändertem Schichtaufbau und Elektrodengeometrien aus. In weiterer Folge sollen auch Schichten aus anderen Materialien, wie z.B. SrTiO_3 , bzw. Multischichten aus mehreren Materialien untersucht werden.

Wie so oft hat also die vorliegende Arbeit Raum und Ideen für weit umfangreichere Arbeiten geschaffen.

10. Literaturverzeichnis

1. Wikipedia, *Artikel Brennstoffzelle*. 2008, Wikipedia, Die freie Enzyklopädie.
2. Hui, S., et al., *A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(2): p. 493-502.
3. Baumann, F.S., *Oxygen reduction kinetics on mixed conducting SOFC model cathodes*. 2006, Max Planck Institut: Stuttgart.
4. Staxera, *Staxera GmbH*. 2008: Dresden.
5. Hamann C., V.W., *Elektrochemie*. 2005.
6. Badwal, S.P.S. and K. Foger, *Solid oxide electrolyte fuel cell review*. Ceramics International, 1996. **22**(3): p. 257-265.
7. Surampudi, S., et al., *Advances in direct oxidation methanol fuel cells*. J. Power Sources, 1994. **47**(3): p. 377-85.
8. Kosacki, I., et al., *Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films*. Solid State Ionics, 2000. **136-137**: p. 1225-1233.
9. Guo, X., et al., *Ionic conduction in zirconia films of nanometer thickness*. Acta Materialia, 2005. **53**(19): p. 5161-5166.
10. Kroger, F.A. and H.J. Vink, *Relations between concentrations of imperfections in crystalline solids*. Solid State Physics, 1956. **3**: p. 307-435.
11. Fleig, J., *Electrical and Electrochemical Investigation of Inhomogeneities in Solid State Ionics*. 2002, Max Planck Institut für Festkörperforschung: Stuttgart.
12. Maier, J., *Physical Chemistry of Ionic Materials - Ions and Electrons in Solids*. 2005: John Wiley & Sons.
13. Fleig, J., *Abschätzung des Profils für 18O-Einbau unter Strom*. 2007.
14. Fleig, J., *Theorie zur stromgetriebenen F-Implantation in YSZ*. 2007.
15. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*. 1980: Oxford University Press.

16. Opitz, A.K., *Die Kinetik der O₂-Reduktion an mikrostrukturierten Platinschichten auf Yttrium-stabilisierten ZrO₂*, in *Institut für Chemische Technologien und Analytik, Fachbereich Elektrochemie*. 2008, Technische Universität Wien: Wien.
17. Z. Stoyanov, D.V., *Differential Impedance analysis*. 2005: Marin Drinov Academic Publishing House.
18. Lee, J.-S., et al., *Local conductivity of nitrogen-graded zirconia*. J. Am. Ceram. Soc., 2005. **88**(11): p. 3067-3074.
19. Lide, D., ed. *Handbook of Chemistry and Physics*. 2004, CRC Press: Washington D.C.
20. Filal, M., et al., *Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the "composite effect"*. Solid State Ionics, 1995. **80**(1,2): p. 27-35.
21. Glück, D., *Die Untersuchung von spannungsinduzierter Elektronenleitfähigkeit in Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid*, in *Institut für Chemische Technologien und Analytik, Fachbereich Elektrochemie*. 2008, Technische Universität Wien: Wien.
22. Riedl, E., *Anorganische Chemie*. 2002.
23. Cox, P.A., *Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structure and Properties*. 1995.
24. Chrisey D., G.K.H., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 1994: John Wiley & Sons.
25. Fleig, J. and J. Maier, *The Influence of Laterally Inhomogeneous Contacts on the Impedance of Solid Materials: A Three-Dimensional Finite-Element Study*. Journal of Electroceramics, 1997. **1**(1): p. 73-89.
26. Kilo, M., et al., *Experimental and theoretical investigation of oxygen diffusion in stabilised zirconia*. Radiat. Eff. Defects Solids, 2002. **157**(6-12): p. 1077-1083.
27. Manning, P.S., J.D. Sirman, and J.A. Kilner, *Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure*. Solid State Ionics, 1996. **93**(1,2): p. 125-132.
28. Vladikova, D.E., et al., *Impedance studies of cathode/electrolyte behaviour in SOFC*. Electrochim. Acta, 2008. **53**(25): p. 7491-7499.

29. Kilo, M., et al., *Oxygen diffusion in yttria stabilized zirconia-experimental results and molecular dynamics calculations*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003. **5**(11): p. 2219-2224.
30. Barsis, E. and A. Taylor, *Fluoride ion vacancy conductivity in barium fluoride crystals*. Journal of Chemical Physics, 1968. **48**(10): p. 4357-61.
31. Figueroa, D.R., A.V. Chadwick, and J.H. Strange, *NMR relaxation, ionic conductivity and the self-diffusion process in barium fluoride*. J. Phys. C, 1978. **11**(1): p. 55-73.
32. Bollmann, W., *Ionic conductivity of pure and doped barium fluoride crystals*. Phys. Status Solidi A, 1973. **18**(1): p. 313-21.
33. Garcia-Barriocanal, J., et al., *Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial ZrO₂:Y₂O₃/SrTiO₃ Heterostructures*. Science (Washington, DC, U. S.), 2008. **321**(5889): p. 676-680.

11. Anhang

Tabelle 19: Impedanzdaten des YSZ/BaF₂ Bikristalls bei 232,9°C, Daten des Volumenhalbkreises, da kein Current-Constriction Halbkreis gemessen wurde

Messung	Zeit [s]	Bias [V]	R [Ω]	Fehler [Ω]
1	0	0	6,92E+08	4,61E+07
2	252	0	6,97E+08	4,75E+07
3	505	0	7,12E+08	5,27E+07
4	758	0	7,36E+08	5,52E+07
5	1010	0	7,30E+08	5,68E+07
6	1262	0	7,45E+08	5,80E+07
7	1395	1	6,09E+08	4,96E+07
8	1527	1	6,20E+08	5,34E+07
9	1659	1	6,41E+08	5,64E+07
10	1792	1	6,01E+08	4,91E+07
11	1924	1	6,48E+08	5,74E+07
12	2057	1	6,25E+08	5,35E+07
13	2190	1	6,38E+08	5,57E+07
14	2323	1	6,12E+08	5,13E+07
15	2456	1	6,41E+08	5,53E+07
16	2589	1	6,26E+08	5,61E+07
17	2722	1	6,34E+08	5,77E+07
18	2856	0	7,18E+08	5,39E+07
19	2990	0	7,10E+08	5,21E+07
20	3124	0	6,91E+08	4,68E+07
21	3258	0	7,50E+08	5,89E+07
22	3392	0	7,55E+08	5,89E+07
23	3526	0	6,97E+08	4,76E+07
24	3660	0	7,44E+08	5,61E+07
25	3793	0	7,59E+08	6,04E+07
26	3927	0	7,32E+08	5,16E+07
27	4061	0	7,21E+08	4,97E+07
28	4195	0	7,46E+08	5,83E+07
29	4329	2	5,94E+08	5,71E+07
30	4464	2	6,15E+08	6,42E+07
31	4599	2	6,28E+08	6,30E+07
32	4736	2	6,10E+08	6,11E+07
33	4871	2	6,52E+08	7,02E+07
34	5007	2	6,56E+08	7,79E+07
35	5142	2	6,21E+08	7,68E+07
36	5276	2	6,31E+08	6,65E+07
37	5411	2	6,14E+08	7,66E+07
38	5546	2	6,50E+08	7,00E+07
39	5681	2	6,09E+08	6,42E+07
40	5817	0	7,63E+08	5,86E+07
41	5952	0	7,52E+08	5,61E+07
42	6086	0	7,00E+08	4,67E+07
43	6221	0	7,13E+08	4,88E+07
44	6355	0	7,42E+08	5,51E+07
45	6489	0	7,36E+08	5,61E+07

46	6624	0	7,08E+08	4,90E+07
47	6758	0	7,13E+08	4,89E+07
48	6894	0	7,41E+08	5,50E+07
49	7028	0	7,36E+08	5,53E+07
50	7163	0	7,17E+08	5,10E+07
51	7298	4	6,54E+08	1,59E+08
52	7434	4	6,33E+08	1,46E+08
53	7569	4	6,81E+08	1,68E+08
54	7704	4	6,55E+08	1,54E+08
55	7839	4	7,05E+08	1,74E+08
56	7974	4	6,76E+08	1,65E+08
57	8109	4	6,36E+08	1,49E+08
58	8244	4	6,48E+08	1,49E+08
59	8305	4	6,51E+08	1,53E+08
60	8440	4	6,58E+08	1,60E+08
61	8576	4	6,66E+08	1,62E+08
62	8711	0	7,38E+08	5,55E+07
63	8847	0	7,51E+08	5,56E+07
64	8982	0	7,09E+08	4,84E+07
65	9117	0	7,42E+08	5,50E+07
66	9254	0	7,43E+08	5,60E+07
67	9389	0	7,38E+08	5,31E+07
68	9525	0	7,35E+08	5,57E+07
69	9661	0	7,18E+08	4,94E+07
70	9797	0	7,32E+08	5,24E+07
71	9933	0	7,47E+08	5,56E+07
72	10070	0	7,11E+08	4,84E+07
73	10205	6	7,83E+08	3,51E+08
74	10341	6	8,11E+08	3,80E+08
75	10477	6	7,60E+08	3,31E+08
76	10612	6	8,03E+08	3,71E+08
77	10748	6	7,75E+08	3,42E+08
78	10884	6	7,85E+08	3,49E+08
79	11019	6	8,24E+08	3,95E+08
80	11155	6	7,66E+08	3,44E+08
81	11291	6	8,19E+08	3,86E+08
82	11428	6	8,00E+08	3,69E+08
83	11565	6	8,10E+08	3,68E+08
84	11702	0	7,18E+08	5,24E+07
85	11839	0	7,13E+08	5,09E+07
86	11976	0	7,13E+08	5,08E+07
87	12113	0	7,44E+08	5,57E+07
88	12251	0	7,29E+08	5,09E+07
89	12389	0	7,54E+08	5,63E+07
90	12527	0	7,47E+08	5,56E+07
91	12666	0	7,12E+08	4,82E+07
92	12804	0	7,44E+08	5,41E+07
93	12943	0	7,37E+08	5,23E+07
94	13082	0	7,09E+08	5,09E+07
95	13220	8	6,40E+08	2,70E+08

96	13357	8	6,10E+08	2,35E+08
97	13496	8	6,00E+08	2,17E+08
98	13635	8	6,33E+08	2,60E+08
99	13773	8	6,08E+08	2,37E+08
100	13911	8	6,13E+08	2,31E+08
101	14049	8	6,20E+08	2,36E+08
102	14188	8	5,93E+08	2,12E+08
103	14327	8	6,10E+08	2,50E+08
104	14467	8	6,30E+08	2,54E+08
105	14605	8	5,76E+08	2,13E+08
106	14745	0	6,97E+08	4,78E+07
107	14884	0	7,41E+08	5,51E+07
108	15024	0	7,07E+08	4,82E+07
109	15163	0	7,42E+08	5,52E+07
110	15304	0	7,00E+08	4,77E+07
111	15443	0	7,29E+08	5,15E+07
112	15581	0	7,00E+08	4,76E+07
113	15720	0	7,37E+08	5,51E+07
114	15861	0	6,93E+08	4,70E+07
115	16001	0	7,36E+08	5,38E+07
116	16141	0	6,98E+08	4,69E+07
117	16282	10	5,59E+08	1,64E+08
118	16426	10	5,79E+08	1,74E+08
119	16568	10	5,52E+08	1,54E+08
120	16710	10	5,50E+08	1,76E+08
121	16852	10	6,21E+08	1,91E+08
122	16995	10	6,20E+08	2,37E+08
123	17138	10	5,42E+08	1,39E+08
124	17280	10	4,97E+08	1,28E+08
125	17423	10	5,42E+08	1,44E+08
126	17564	10	6,12E+08	1,88E+08
127	17706	10	5,81E+08	1,87E+08
128	17851	0	7,25E+08	5,38E+07
129	17994	0	7,11E+08	5,12E+07
130	18137	0	7,16E+08	5,17E+07
131	18281	0	7,10E+08	4,80E+07
132	18424	0	7,02E+08	4,91E+07
133	18567	0	7,03E+08	4,75E+07
134	18710	0	6,98E+08	4,89E+07
135	18853	0	7,07E+08	5,02E+07
136	18977	0	7,32E+08	5,19E+07
137	19120	0	7,02E+08	4,77E+07
138	19263	0	7,38E+08	5,38E+07

Tabelle 20: Impedanzdaten des YSZ/BaF₂ Bikristalls bei 330,9°C, Daten des Current-Constriction Halbkreises

Messung	Zeit [s]	Bias [V]	R [Ω]	Fehler [Ω]
1	0	0	2,63E+07	1,36E+06
2	262	0	2,63E+07	1,36E+06
3	524	0	2,64E+07	1,37E+06

4	786	0	2,64E+07	1,39E+06
5	1047	0	2,65E+07	1,39E+06
6	1308	0	2,64E+07	1,38E+06
7	1451	1	2,62E+07	1,54E+06
8	1595	1	2,62E+07	1,59E+06
9	1737	1	2,62E+07	1,49E+06
10	1881	1	2,60E+07	1,68E+06
11	2025	1	2,60E+07	1,65E+06
12	2169	1	2,57E+07	1,88E+06
13	2312	1	2,61E+07	1,62E+06
14	2457	1	2,58E+07	1,80E+06
15	2600	1	2,61E+07	1,57E+06
16	2743	1	2,57E+07	1,82E+06
17	2884	1	2,59E+07	1,76E+06
18	3027	0	2,62E+07	1,35E+06
19	3170	0	2,62E+07	1,35E+06
20	3312	0	2,62E+07	1,34E+06
21	3455	0	2,61E+07	1,34E+06
22	3597	0	2,61E+07	1,35E+06
23	3739	0	2,61E+07	1,32E+06
24	3882	0	2,61E+07	1,33E+06
25	4024	0	2,62E+07	1,34E+06
26	4166	0	2,62E+07	1,35E+06
27	4309	0	2,61E+07	1,33E+06
28	4452	0	2,62E+07	1,35E+06
29	4594	2	2,64E+07	2,04E+06
30	4737	2	2,64E+07	2,09E+06
31	4880	2	2,75E+07	1,31E+06
32	5023	2	2,58E+07	2,51E+06
33	5166	2	2,63E+07	1,85E+06
34	5311	2	2,70E+07	1,63E+06
35	5456	2	2,70E+07	1,49E+06
36	5600	2	2,64E+07	1,90E+06
37	5744	2	2,75E+07	1,45E+06
38	5888	2	2,67E+07	1,44E+06
39	6033	2	2,74E+07	1,37E+06
40	6179	0	2,57E+07	1,31E+06
41	6323	0	2,56E+07	1,28E+06
42	6467	0	2,57E+07	1,28E+06
43	6612	0	2,57E+07	1,30E+06
44	6755	0	2,56E+07	1,28E+06
45	6899	0	2,58E+07	1,30E+06
46	7042	0	2,59E+07	1,29E+06
47	7187	0	2,57E+07	1,28E+06
48	7331	0	2,57E+07	1,29E+06
49	7477	0	2,58E+07	1,30E+06
50	7621	0	2,57E+07	1,31E+06
51	7768	4	2,97E+07	2,86E+06
52	7913	4	2,96E+07	3,04E+06
53	8058	4	2,94E+07	2,91E+06

54	8203	4	2,92E+07	3,17E+06
55	8346	4	2,93E+07	2,84E+06
56	8436	4	2,97E+07	3,05E+06
57	8580	4	2,92E+07	3,06E+06
58	8725	4	2,97E+07	2,89E+06
59	8869	4	2,94E+07	3,16E+06
60	9014	4	2,92E+07	3,00E+06
61	9160	4	2,93E+07	3,07E+06
62	9305	0	2,53E+07	1,24E+06
63	9449	0	2,53E+07	1,23E+06
64	9592	0	2,52E+07	1,24E+06
65	9737	0	2,52E+07	1,24E+06
66	9882	0	2,52E+07	1,25E+06
67	10027	0	2,52E+07	1,24E+06
68	10171	0	2,54E+07	1,25E+06
69	10316	0	2,53E+07	1,26E+06
70	10459	0	2,53E+07	1,26E+06
71	10603	0	2,54E+07	1,25E+06
72	10747	0	2,53E+07	1,25E+06
73	10890	6	3,23E+07	4,97E+06
74	11032	6	3,16E+07	4,85E+06
75	11176	6	3,18E+07	4,46E+06
76	11318	6	3,21E+07	4,62E+06
77	11462	6	3,17E+07	4,51E+06
78	11605	6	3,18E+07	4,40E+06
79	11750	6	3,16E+07	4,62E+06
80	11894	6	3,14E+07	4,37E+06
81	12039	6	3,05E+07	4,57E+06
82	12184	6	3,15E+07	4,72E+06
83	12328	6	3,16E+07	4,66E+06
84	12472	0	2,50E+07	1,20E+06
85	12616	0	2,50E+07	1,21E+06
86	12759	0	2,50E+07	1,21E+06
87	12903	0	2,51E+07	1,22E+06
88	13046	0	2,50E+07	1,21E+06
89	13191	0	2,49E+07	1,20E+06
90	13336	0	2,50E+07	1,21E+06
91	13482	0	2,48E+07	1,18E+06
92	13626	0	2,49E+07	1,20E+06
93	13771	0	2,48E+07	1,21E+06
94	13915	0	2,48E+07	1,20E+06
95	14060	8	2,53E+07	3,52E+06
96	14203	8	2,72E+07	3,84E+06
97	14345	8	2,63E+07	3,59E+06
98	14488	8	2,55E+07	3,60E+06
99	14630	8	2,63E+07	3,40E+06
100	14773	8	2,62E+07	3,61E+06
101	14915	8	2,66E+07	3,92E+06
102	15058	8	2,60E+07	3,31E+06
103	15201	8	2,65E+07	4,00E+06

104	15344	8	2,74E+07	3,56E+06
105	15486	8	2,51E+07	2,99E+06
106	15631	0	2,49E+07	1,17E+06
107	15775	0	2,50E+07	1,20E+06
108	15921	0	2,50E+07	1,21E+06
109	16066	0	2,49E+07	1,21E+06
110	16213	0	2,50E+07	1,20E+06
111	16359	0	2,51E+07	1,21E+06
112	16505	0	2,48E+07	1,19E+06
113	16650	0	2,49E+07	1,20E+06
114	16796	0	2,49E+07	1,21E+06
115	16940	0	2,50E+07	1,21E+06
116	17086	0	2,49E+07	1,19E+06
117	17231	10	2,50E+07	3,54E+06
118	17377	10	2,53E+07	3,43E+06
119	17522	10	2,50E+07	3,82E+06
120	17667	10	2,51E+07	3,29E+06
121	17812	10	2,62E+07	3,25E+06
122	17957	10	2,55E+07	2,94E+06
123	18102	10	2,47E+07	3,18E+06
124	18247	10	2,57E+07	3,37E+06
125	18392	10	2,58E+07	3,98E+06
126	18538	10	2,44E+07	3,36E+06
127	18683	10	2,50E+07	3,18E+06
128	18829	0	2,48E+07	1,15E+06
129	18975	0	2,48E+07	1,16E+06
130	19121	0	2,48E+07	1,19E+06
131	19193	0	2,47E+07	1,18E+06
132	19339	0	2,47E+07	1,18E+06
133	19486	0	2,47E+07	1,17E+06
134	19632	0	2,47E+07	1,17E+06
135	19780	0	2,47E+07	1,17E+06

Tabelle 21: Impedanzdaten des YSZ/BaF₂ Bikristalls bei 431,1°C, Daten des Current-Constriction Halbkreises

Messung	Zeit [s]	Bias [V]	R [Ω]	Fehler [Ω]
1	0	0	7,68E+05	4058
2	253	0	7,69E+05	4076,4
3	505	0	7,70E+05	4009,3
4	758	0	7,71E+05	4101,6
5	1011	0	7,72E+05	4065,7
6	1263	0	7,72E+05	4041
7	1398	1	7,21E+05	3814,8
8	1531	1	7,25E+05	3853,2
9	1665	1	7,24E+05	3923
10	1799	1	7,26E+05	3701,3
11	1933	1	7,24E+05	3777,6
12	2068	1	7,23E+05	3651,6
13	2203	1	7,23E+05	3814,2
14	2338	1	7,19E+05	3752,2

15	2472	1	7,17E+05	3739,8
16	2606	1	7,19E+05	3617,9
17	2740	1	7,16E+05	3799,3
18	2874	0	7,06E+05	3984,9
19	3011	0	7,17E+05	3872,5
20	3145	0	7,25E+05	3880,5
21	3279	0	7,29E+05	3869,2
22	3414	0	7,33E+05	3893
23	3523	0	7,35E+05	3885,2
24	3658	0	7,37E+05	3926,1
25	3792	0	7,38E+05	3892,6
26	3927	0	7,40E+05	3919,7
27	4061	0	7,40E+05	3919,8
28	4197	0	7,40E+05	3837
29	4332	2	7,06E+05	6687,8
30	4467	2	7,11E+05	6413,7
31	4604	2	7,09E+05	5738,3
32	4739	2	7,06E+05	6315,8
33	4876	2	7,10E+05	6419,8
34	5011	2	7,10E+05	6108,2
35	5146	2	7,12E+05	5705,4
36	5281	2	7,12E+05	6139,2
37	5417	2	7,13E+05	6939,1
38	5552	2	7,19E+05	7248,4
39	5687	2	7,12E+05	6819,7
40	5822	0	6,96E+05	3776,8
41	5958	0	6,96E+05	3817,9
42	6093	0	6,94E+05	3803,2
43	6229	0	6,94E+05	3873,6
44	6364	0	6,99E+05	3897,9
45	6500	0	7,03E+05	3862,4
46	6637	0	7,07E+05	3897,1
47	6772	0	7,10E+05	3925,2
48	6908	0	7,13E+05	3885,3
49	7044	0	7,15E+05	3860,9
50	7180	0	7,17E+05	3858,5
51	7319	4	6,55E+05	27109
52	7455	4	6,67E+05	30628
53	7591	4	6,68E+05	29778
54	7729	4	6,65E+05	28798
55	7867	4	6,61E+05	27737
56	8004	4	6,64E+05	27983
57	8142	4	6,63E+05	27995
58	8279	4	6,73E+05	28906
59	8418	4	6,74E+05	29402
60	8555	4	6,80E+05	30215
61	8692	4	6,87E+05	31013
62	8830	0	7,08E+05	3804,2
63	8968	0	7,03E+05	3839,9
64	9106	0	7,02E+05	3795

65	9244	0	7,00E+05	3804,7
66	9383	0	6,97E+05	3851,6
67	9523	0	6,95E+05	3819,9
68	9662	0	6,93E+05	3837,2
69	9801	0	6,92E+05	3826,5
70	9941	0	6,91E+05	3740
71	10082	0	6,91E+05	3756
72	10221	0	6,90E+05	3762,5
73	10362	6	6,25E+05	57678
74	10502	6	6,29E+05	54582
75	10642	6	6,42E+05	56516
76	10782	6	6,58E+05	53947
77	10923	6	6,59E+05	53936
78	11064	6	6,62E+05	54373
79	11206	6	6,81E+05	59022
80	11348	6	6,89E+05	59222
81	11489	6	6,94E+05	56478
82	11631	6	6,99E+05	57271
83	11775	6	7,16E+05	61225
84	11921	0	7,47E+05	4510,7
85	12064	0	7,27E+05	3857,8
86	12211	0	7,17E+05	3836,1
87	12354	0	7,11E+05	3802,7
88	12497	0	7,08E+05	3889
89	12639	0	7,05E+05	3803,3
90	12784	0	7,03E+05	3834,3
91	12927	0	7,02E+05	3867,8
92	13071	0	7,02E+05	3831,4
93	13215	0	7,02E+05	3810,1
94	13358	0	7,02E+05	3788,7
95	13501	8	6,44E+05	1,03E+05
96	13643	8	6,75E+05	49346
97	13786	8	6,98E+05	45953
98	13928	8	7,26E+05	50978
99	14070	8	7,40E+05	52853
100	14212	8	1,05E+06	24785
101	14355	8	8,10E+05	59170
102	14498	8	1,09E+06	24991
103	14641	8	1,10E+06	25406
104	14784	8	1,13E+06	26229
105	14927	8	1,14E+06	26932
106	15071	0	8,66E+05	9221
107	15214	0	8,37E+05	7958
108	15358	0	8,15E+05	6758,2
109	15501	0	7,95E+05	5795
110	15644	0	7,64E+05	87282
111	15788	0	7,64E+05	4764,4
112	15932	0	7,52E+05	4426,9
113	16078	0	7,43E+05	4266,8
114	16222	0	7,35E+05	4111

115	16366	0	7,28E+05	4054,9
116	16509	0	7,24E+05	3964,2
117	16654	10	9,95E+05	20620
118	16798	10	1,04E+06	21371
119	16942	10	1,07E+06	20975
120	17086	10	1,10E+06	21891
121	17230	10	1,13E+06	21459
122	17373	10	1,17E+06	22379
123	17518	10	1,20E+06	23441
124	17662	10	1,22E+06	24204
125	17808	10	1,23E+06	25475
126	17950	10	1,25E+06	26243
127	18093	10	1,27E+06	27500
128	18239	0	9,91E+05	14824
129	18384	0	9,68E+05	13641
130	18530	0	9,53E+05	12753
131	18673	0	9,39E+05	12038
132	18816	0	9,29E+05	11290
133	18959	0	9,16E+05	10504
134	19104	0	9,01E+05	9780,8
135	19248	0	8,87E+05	8875,1
136	19393	0	8,71E+05	8145,8
137	19538	0	8,55E+05	7331,3
138	19682	0	8,39E+05	6742,9

Tabelle 22: Impedanzdaten des YSZ/BaF₂ Bikristalls 531,4°C, Daten des Current-Constriction Halbkreises

Messung	Zeit [s]	Bias [V]	R [Ω]	Fehler [Ω]
1	0	0	48184	204,58
2	250	0	48552	189,1
3	500	0	48605	188,03
4	751	0	48514	182,91
5	1001	0	48422	183,51
6	1252	0	48396	176,08
7	1383	1	48217	196,58
8	1515	1	48330	193,87
9	1647	1	48337	188,6
10	1779	1	48382	189,42
11	1911	1	48380	193,1
12	2042	1	48427	190,68
13	2179	1	48496	193,23
14	2312	1	48603	195,26
15	2446	1	48621	191,24
16	2578	1	48625	194,21
17	2711	1	48674	194,63
18	2843	0	48344	213,38
19	2976	0	48463	198,43
20	3108	0	48383	195,76
21	3240	0	48307	185,38
22	3372	0	48244	182,8

23	3504	0	48195	181,29
24	3636	0	48164	177,84
25	3769	0	48182	176,47
26	3901	0	48146	177,73
27	4034	0	48118	175,95
28	4167	0	48135	178,85
29	4300	2	47646	225,23
30	4433	2	47868	224,39
31	4566	2	48219	225,57
32	4698	2	48478	234,11
33	4832	2	48622	232,28
34	4966	2	48992	233,71
35	5099	2	49243	243,73
36	5232	2	49493	254,29
37	5365	2	49881	262,11
38	5499	2	50174	282,47
39	5632	2	50509	296,89
40	5766	0	49013	195,09
41	5899	0	48717	203,99
42	6033	0	48578	199,12
43	6166	0	48573	202,31
44	6300	0	48468	196,66
45	6435	0	48399	190,29
46	6568	0	48310	185,59
47	6701	0	48216	181,67
48	6834	0	48175	183,92
49	6968	0	48163	184,79
50	7102	0	48087	178,33
51	7236	4	36205	1848,8
52	7369	4	51215	1735,1
53	7503	4	77669	3132
54	7637	4	93479	2367,4
55	7773	4	98834	1900,3
56	7909	4	1,01E+05	2930,3
57	8045	4	1,05E+05	3149,2
58	8182	4	1,08E+05	3025,2
59	8318	4	1,10E+05	3310,9
60	8454	4	1,12E+05	1982
61	8590	4	1,14E+05	1266,7
62	8726	0	62214	554,09
63	8860	0	52665	282,39
64	8996	0	50167	202,09
65	9131	0	49360	185,67
66	9269	0	49098	187,57
67	9404	0	48939	184,76
68	9541	0	48875	186,53
69	9677	0	48712	179,96
70	9815	0	48568	177,63
71	9952	0	48498	176,22
72	10088	0	48403	173,43

73	10225	6	70063	9261,1
74	10362	6	98187	1256,5
75	10502	6	1,13E+05	1896,1
76	10641	6	1,23E+05	1637,6
77	10781	6	1,31E+05	1710,9
78	10921	6	1,40E+05	2161,3
79	11060	6	1,46E+05	1833,7
80	11200	6	1,52E+05	2083
81	11339	6	1,57E+05	2011,6
82	11479	6	1,62E+05	2066,6
83	11617	6	1,67E+05	2068,8
84	11755	0	87388	701,01
85	11895	0	70005	530,13
86	11996	0	57591	335,25
87	12133	0	53769	267,2
88	12277	0	51535	228,48
89	12407	0	50227	195,5
90	12540	0	49543	182,54
91	12678	0	49252	180,89
92	12815	0	49089	181,9
93	12954	0	48954	176,12
94	13090	0	48808	177,15
95	13233	8	91248	1931,6
96	13373	8	1,25E+05	1872,2
97	13515	8	1,50E+05	1983,3
98	13654	8	1,67E+05	1948
99	13795	8	1,81E+05	1963,6
100	13933	8	1,93E+05	2415
101	14074	8	2,03E+05	2164,1
102	14215	8	2,13E+05	2258,6
103	14354	8	2,20E+05	2226,3
104	14496	8	2,26E+05	2354
105	14639	8	2,33E+05	2504,8
106	14781	0	1,01E+05	585,03
107	14923	0	84460	449,09
108	15063	0	75679	443,51
109	15205	0	67256	424,78
110	15346	0	60860	337,49
111	15489	0	57230	281,51
112	15631	0	54901	254,26
113	15772	0	53254	234,57
114	15914	0	52053	216,55
115	16056	0	51033	204,52
116	16198	0	50306	196,71
117	16339	10	1,17E+05	1888
118	16482	10	1,67E+05	1708,3
119	16625	10	1,99E+05	1689,1
120	16768	10	2,25E+05	1806,1
121	16911	10	2,43E+05	6997,4
122	17053	10	1,68E+05	89033

123	17195	10	2,34E+05	21241
124	17337	10	2,27E+05	26694
125	17479	10	2,46E+05	37712
126	17624	10	2,51E+05	24716
127	17766	10	2,68E+05	14477
128	17909	0	1,17E+05	435,77
129	18051	0	92847	388,78
130	18195	0	84657	325,88
131	18337	0	79283	337,14
132	18480	0	74711	384,91
133	18622	0	68822	388,44
134	18765	0	63277	335,31
135	18908	0	59563	282,71
136	19051	0	57189	252,8
137	19193	0	55564	231,63
138	19336	0	54330	220,34

Tabelle 23: Impedanzdaten des YSZ/BaF₂ Bikristalls 630,0°C, Daten des Current-Constriction Halbkreises

Messung	Zeit [s]	Bias [V]	R [Ω]	Fehler [Ω]
1	0	0	5985	75,535
2	262	0	5994	78,573
3	524	0	6000	80,617
4	785	0	6001	82,308
5	1049	0	6005	83,405
6	1310	0	6002	84,393
7	1390	1	5349	33,619
8	1533	1	5343	37,156
9	1675	1	5338	37,102
10	1818	1	5342	37,344
11	1960	1	5345	37,473
12	2103	1	5345	37,457
13	2246	1	5348	37,592
14	2389	1	5349	37,698
15	2531	1	5348	37,556
16	2674	1	5349	37,619
17	2816	1	5347	37,504
18	2957	0	5276	36,581
19	3098	0	5465	56,79
20	3239	0	5679	71,947
21	3380	0	5786	76,741
22	3523	0	5828	78,066
23	3664	0	5852	79,38
24	3807	0	5869	80,533
25	3948	0	5881	81,168
26	4090	0	5889	81,865
27	4233	0	5897	82,429
28	4376	0	5902	82,921
29	4519	2	5234	36,241
30	4660	2	5343	41,437
31	4803	2	5575	59,057
32	4943	2	5929	91,122
33	5084	2	6350	127,44

34	5225	2	6769	159,58
35	5366	2	7153	187,17
36	5507	2	7477	209,09
37	5648	2	7744	227,83
38	5790	2	7948	191,49
39	5934	2	8039	247,69
40	6079	0	5408	38,657
41	6222	0	5272	29,986
42	6365	0	5257	31,744
43	6508	0	5320	36,981
44	6652	0	5451	51,916
45	6793	0	5584	61,391
46	6935	0	5654	65,702
47	7076	0	5694	67,462
48	7217	0	5722	68,784
49	7359	0	5742	69,837
50	7501	0	5757	70,701
51	7644	4	9823	1051,4
52	7787	4	20633	666,24
53	7930	4	27414	603,22
54	8075	4	32386	644,4
55	8218	4	36378	559,03
56	8361	4	39030	651,71
57	8505	4	41164	736,52
58	8648	4	42898	812,58
59	8790	4	44393	883,41
60	8933	4	45779	951,02
61	9077	4	47148	1016,9
62	9221	0	7040	255,01
63	9364	0	5471	37,706
64	9507	0	5333	29,851
65	9650	0	5282	29,108
66	9792	0	5309	32,01
67	9935	0	5387	40,39
68	10078	0	5535	56,486
69	10220	0	5636	63,219
70	10362	0	5690	66,069
71	10505	0	5724	67,669
72	10647	0	5745	68,686
73	10789	6	26296	2092,2
74	10931	6	39335	790,71
75	11074	6	45131	684,34
76	11215	6	49624	709,26
77	11357	6	52878	750,77
78	11500	6	55895	807,85
79	11642	6	58334	856,89
80	11784	6	60479	900,67
81	11927	6	62275	935,02
82	12071	6	63990	972,3
83	12144	6	65506	997,81
84	12288	0	9721	264,15
85	12431	0	6596	92,291
86	12574	0	5734	41,455
87	12718	0	5433	30,602
88	12859	0	5344	28,378

89	13002	0	5356	30,041
90	13144	0	5403	35,306
91	13287	0	5489	45,698
92	13427	0	5627	59,224
93	13569	0	5703	64,794
94	13713	0	5753	68,189
95	13857	8	41932	2826,4
96	14002	8	52029	774,01
97	14147	8	59793	751,46
98	14291	8	65229	794
99	14435	8	69631	854,16
100	14579	8	73366	903,6
101	14723	8	76339	940,73
102	14868	8	78990	989,63
103	15012	8	81687	1021,7
104	15157	8	84249	1052,7
105	15302	8	86313	1094,1
106	15446	0	11633	217,3
107	15591	0	8554	194,78
108	15734	0	6660	66,474
109	15875	0	5965	38,265
110	16020	0	5647	32,016
111	16158	0	5478	28,537
112	16296	0	5428	29,313
113	16442	0	5447	32,138
114	16580	0	5504	38,52
115	16724	0	5604	50,786
116	16869	0	5728	62,253
117	17013	10	50402	2405,3
118	17158	10	64516	851,52
119	17302	10	73594	888,69
120	17444	10	80754	966,05
121	17589	10	85782	1021,9
122	17735	10	90203	1074,8
123	17879	10	93941	1108,3
124	18024	10	97335	1154,9
125	18168	10	1,00E+05	1187,2
126	18313	10	97032	1866,2
127	18460	10	94283	2181,1
128	18608	0	13094	227,69
129	18753	0	10715	123,76
130	18897	0	8603	147,78
131	19040	0	7030	62,42
132	19184	0	6306	37,85
133	19328	0	5945	31,052
134	19472	0	5735	29,598
135	19613	0	5618	29,25
136	19754	0	5573	31,574
137	19897	0	5603	37,333
138	20045	0	5673	46,404