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

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

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Zusammenhänge zwischen elektrochemischen Eigenschaften und der Oberflächenzusammensetzung von $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ Elektroden

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

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

durch

Markus Kubicek
Hederichgasse 5
1100 Wien

17. November 2009

1. Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die dazu beigetragen haben, dass diese Diplomarbeit überhaupt zustande kommen konnte.

Zunächst möchte ich Univ. Prof. Dipl.-Phys. Dr. Jürgen Fleig ganz herzlich danken, der mir nicht nur ein spannendes Arbeitsgebiet eröffnet hat und mir immer mit Rat zur Seite gestanden ist, sondern mir auch die Möglichkeit gab, auf internationalen Konferenzen erste Erfahrungen in der SOFC-Community zu sammeln.

Ebenso herzlich danken möchte ich meinen Betreuern Dipl.Ing. Judith Januschewsky und Dipl.-Chem. Till Frömling, die mich durch diese Arbeit begleitet haben.

Danke natürlich auch an alle anderen in der Arbeitsgruppe Elektrochemie, Dr. Martin Ahrens, Dipl.Ing. Alexander Opitz, Dipl.Ing. Matthias Gerstl, Dipl.Ing. Elmar Völkl, Dipl.Ing. Lukas Andrejs und Dipl.Ing. Alexander Lutz für praktische Tipps, anregende Diskussionen und ein tolles Arbeitsklima.

Weiters möchte ich Prof. Hutter sowie seiner gesamten SIMS-Arbeitsgruppe danken. Durch seine guten Verbindungen zur Firma ION-TOF und Dr. Niehuis wurden auch die LEIS-Messungen ermöglicht.

Ein großes Dankeschön geht auch an Dr. Rotraut Merkle für das Ermöglichen der Synchrotron-XPS Messungen, sowie an Prof. Friedbacher, Philipp Brüner und Elisabeth Eitenberger und alle, die zum Gelingen der Messungen für diese Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich mich noch bei allen Studienkollegen und Freunden für die Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken und natürlich ganz besonders bei meiner Familie, bei meinen Eltern Barbara und Leopold sowie meinem Bruder Stefan. Danke.

2. Abstract

Hochtemperatur-Brennstoffzellen stellen eine vielversprechende Technologie auf dem Gebiet der Gewinnung elektrischer Energie dar. Mehrere Unternehmen weltweit bieten bereits heute Systeme unterschiedlicher Größe an, in den kommenden Jahren könnten Brennstoffzellen eine Schlüsseltechnologie auf dem Weg zu einer effizienteren und dezentralen Energieversorgung sein.

Die Kathode, der Ort der Sauerstoffreduktion, trägt substanziell zum Polarisationswiderstand einer Zelle bei und begrenzt damit den Wirkungsgrad. Aus diesem Grund stehen Brennstoffzellen-Kathoden im Fokus der Forschung von Arbeitsgruppen in der ganzen Welt. Einerseits wird an der Erforschung neuer Elektrodenmaterialien gearbeitet, andererseits wird versucht, bereits bekannte Materialien genauer zu analysieren und zu optimieren. In dieser Arbeit wurde anhand von dichten $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ (LSC) Elektroden der zweite Weg gewählt.

Die in unserer Arbeitsgruppe hergestellten LSC-Elektroden zeigen eine sehr schnelle Sauerstoff-Einbaukinetik[1], wobei die Temperatur im PLD-Schichtherstellungsprozess und die thermische Nachbehandlung eine entscheidende Rolle für die Sauerstoff- Einbaukinetik der LSC-Schichten spielen. In dieser Arbeit wurden unter anderem mittels ToF-SIMS die Unterschiede zwischen Elektroden nach unterschiedlicher thermischer Behandlung genauer untersucht. Ebenfalls im Fokus stand das Phänomen der elektrochemischen Aktivierung[2] für $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ Elektroden. Basismethode zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften war die elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS. Mit Hilfe von ^{18}O Austausch-Experimenten wurden weitere Erkenntnisse über den Aufbau und die Aktivität der $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ Elektroden gewonnen.

Diese Kombination von Methoden ermöglichte das Auffinden wichtiger Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von LSC-Elektroden. Unter anderem wurde dabei eine Korrelation zwischen der Segregation von Strontium an die Oberfläche und der Sauerstoff-Reduktions-Kinetik von LSC-Elektroden festgestellt. Selbst Elektroden mit guter Einbaukinetik zeigten eine Strontium-Anreicherung an der Oberfläche, die sich bei Degradation noch deutlich verstärkt. Die Strontiumanreicherung wurde übereinstimmend in SIMS-, LEIS- und XPS-Messungen beobachtet.

Solid oxide fuel cells promise to be a very efficient means for producing electricity from a combustion reaction. While today this new technology may still sound exotic, several companies worldwide already offer a variety of different SOFC systems. In the next years solid oxide fuel cells might prove to be a key technology for a highly efficient and decentralized electrical energy system.

The cathode, the place of oxygen reduction is often responsible for a substantial part of the total polarisation resistance. For this reason cathode materials are subject to scientific research around the world. Two different pathways are followed. On one side there is a lot of interest in new cathode materials, while other groups concentrate on the better understanding and improvement of existing materials. This work follows the second pathway by investigating dense $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ electrodes.

Cathodes of our group[1] show very fast oxygen reduction kinetics, respectively very low polarization resistances, but long term stability is an issue. This work focuses on the investigation of changes in composition of the electrodes during degradation. ToF-SIMS was the method of choice for these measurements, supplemented by other surface analysis methods such as LEIS and XPS. Another part of this work investigates the effect of electrochemical activation[2] for $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ electrodes. ^{18}O exchange experiments were performed to provide more information on composition and activity of the electrode material. Electrochemical impedance spectroscopy was the method used to quantify the electrochemical performance and thus to establish structure-property relations.

Among others a clear correlation between the segregation of strontium to the surface and oxygen-reduction-kinetics of the LSC-electrodes was found. Strontium enrichment at the surface is observed in all LSC-films and could be confirmed by SIMS, LEIS und XPS. The amount of strontium enrichment is a qualitative measure for the electrode polarization resistance: The more strontium enrichment, the higher the polarization.

3. Inhaltsverzeichnis

1. Danksagung 1
2. Abstract 3
3. Inhaltsverzeichnis 5
4. Einleitung und Problemstellung 8
5. Grundlagen 13
5.1 Elektrochemische Grundlagen in ionischen Festkörpern 13
5.1.1 Die Struktur von ionischen Festkörpern 13
5.1.2 Notation von Punktdefekten 13
5.1.3 Intrinsische Defekte 14
5.1.4 Extrinsische Defekte 15
5.1.5 Nichtstöchiometrische Verbindungen 16
5.1.6 Brouwer-Diagramme 17
5.1.7 Masse- und Ladungstransport 18
5.1.8 Ionische Leitfähigkeit 20
5.1.9 Polarisationswiderstände und Elektrodenkinetik 21
5.2 Eigenschaften der verwendeten Materialien 24
5.2.1 Lanthan-Strontium-Cobaltat (La, Sr)$CoO_{3-\delta}$ 24
5.2.1.1 Perowskite 24
5.2.1.2 Kristallstruktur von (La, Sr)$CoO_{3-\delta}$ 25
5.2.1.3 Elektronische Eigenschaften 27
5.2.1.4 Sauerstoffunterstöchiometrie δ 28
5.2.1.5 Magnetische Eigenschaften 29
5.2.1.6 Reaktivität von LSC mit YSZ 29
5.2.2 Yttrium-dotiertes Zirkoniumdioxid YSZ 29
5.2.2.1 Zirkoniumdioxid ZrO_2 29
5.2.2.2 YSZ 30
5.3 Grundlagen zu den Analysemethoden 31
5.3.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS 31

5.3.2 Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS 32
5.3.2.1 Matrix-Effekt 33
5.3.2.2 TOF-SIMS^{V} 34
5.3.2.2 SIMS-Profile in der Nähe der Oberfläche 35
5.3.2.3 ^{18}O Isotopenaustauschprofile 36
5.3.3 Rasterkraftmikroskopie AFM 37
5.3.4 Niederenergetische Ionenstreuung LEIS 37
5.3.5 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie XPS 38
6. Experimenteller Teil 39
6.1 Probenherstellung 39
6.1.1 PLD 39
6.1.2 Lithographie 41
6.2 Experimentelle Details zu den Messmethoden 43
6.2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS 43
6.2.1.1 Mikro - Impedanzspektroskopie 43
6.2.1.2 Makro - Impedanzspektroskopie 44
6.2.2 Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS 45
6.2.2.1 Vorbereitungen vor einer Messung 46
6.2.2.2 Vorversuche 47
6.2.2.3 ^{18}O Isotopenaustauschprofile 47
6.2.2.4 Messparameter 48
6.2.3 Atomkraftmikroskopie AFM 49
6.2.4 Rasterelektronenmikroskopie REM 49
6.2.5 Niederenergetische Ionenstreuung LEIS 50
6.2.6 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie XPS 51
7. Ergebnisse und Interpretation 52
7.1 Morphologie der LSC-Schichten 52
7.1.1 Rasterelektronenmikroskop SEM 52
7.1.2 Atomkraftmikroskop AFM 54
7.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS 57
7.2.1 Auswertung der EIS-Spektren 57
7.2.2 Einfluss der Abscheidetemperatur 59

7.2.3 Degradation 60
7.2.4 Regeneration durch Ätzen der Oberfläche 62
7.2.5 Rolle des PLD-Prozesses 64
7.3 SIMS 65
7.3.1 Vorversuche 65
7.3.1.1 Bi-Cluster 65
7.3.1.2 Cooling-stage 66
7.3.1.3 Target 69
7.3.1.4 Oxide, Cluster und Cäside 70
7.3.2 Sr:La Verhältnis 71
7.3.3 Sauerstoffaustausch mit ^{18}O 77
7.4 LEIS 80
7.4.1 Sr:La Verhältnis 81
7.4.2 Verunreinigungen 82
7.5 XPS 84
7.6 Spannungsaktivierung von LSC-Elektroden 87
7.6.1 Impedanzspektroskopische Messungen 87
7.6.1.1 Optische Veränderungen von LSC unter elektrischer Spannung 91
7.6.2 SIMS Messungen 91
7.6.3 AFM Messungen 93
8. Zusammenfassung 95
9. Literaturverzeichnis 98

4. Einleitung und Problemstellung

In kalorischen Kraftwerken wird eine Verbrennungsreaktion zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt. Dabei werden über die Wärme aus dem Verbrennungsprozess Diesel-, Gasmotoren oder Gasturbinen und in Folge ein Generator angetrieben, der die mechanische Energie schließlich in elektrische Energie umwandelt. Es handelt sich um Wärmekraftmaschinen, für die der Carnot-Wirkungsgrad von Bedeutung ist. Der theoretische Wirkungsgrad ε_{th} der Stromerzeugung hängt von den Temperaturen T_1 als durchschnittliche Temperatur vor dem stromerzeugenden Schritt in der Brennkammer und T_2, der durchschnittliche Temperatur im Abgas ab [3].

$$\varepsilon_{th} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \textbf{Gleichung 1}$$

In der Praxis werden so Wirkungsgrade von etwa 40% erreicht, mit nachgeschalteter Dampfturbine und Wärmerückgewinnung lässt sich in modernen Anlagen der Gesamtwirkungsgrad der Stromerzeugung auf knapp 60% steigern. Aufgrund materialtechnologischer Grenzen der oberen Temperatur, besteht mit dieser Technologie kaum weitere Entwicklungsmöglichkeit.

Bei Brennstoffzellen erfolgt die Gewinnung von elektrischer Energie direkt aus der elektrochemischen Reaktion. Der Schritt der Verbrennung zur Erzeugung von Wärme fällt weg. Damit unterliegt der Gesamtprozess nicht dem Carnot-Wirkungsgrad, sondern der Wirkungsgrad für ein galvanisches Element ist entscheidend [4].

$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \qquad \textbf{Gleichung 2}$$

Der theoretische Wirkungsgrad ε_{th} ist damit wesentlich höher, er liegt oft in der Nähe von 1, und kann für spezielle Systeme mit negativem ΔS sogar Werte über 1 erreichen. Für die

klassische Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff liegt der theoretische Wirkungsgrad bei Standardbedingungen bei $\eta_{th} = 0{,}83$.
Der Hauptgrund für das Interesse an dieser Technologie ist der hohe Wirkungsgrad bei der Umwandlung von chemischer Energie aus einer Verbrennungsreaktion in nutzbare elektrische Energie. In realen Brennstoffzellen werden diese hohen Werte jedoch noch nicht erreicht, heute übliche Wirkungsgrade liegen in Abhängigkeit vom Typ der Brennstoffzelle und vom Brennstoff im Bereich von $\eta_{real} = 0{,}5$ bis etwa $\eta_{real} = 0{,}6$. Sehr hohe Wirkungsgrade lassen sich mit Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs, engl.: solid oxide fuel cells) erzielen.

Eines der zentralen Charakteristika der Festoxid-Brennstoffzelle oder wie im deutschen Sprachraum auch üblich, der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist die Arbeitstemperatur von 600-1000°C und die damit verbundene Flexibilität im Brennstoff. Neben Wasserstoff, dem Standardbrennstoff für Brennstoffzellen können in SOFCs auch Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Die hohe Arbeitstemperatur ermöglicht Crackreaktionen, wodurch unter anderem auch Wasserstoff abgespalten und für die Oxidation in der Brennstoffzellenreaktion zur Verfügung gestellt wird. Kohlenstoff wird in CO_2 oder CO umgewandelt, das hier nicht etwa als Katalysatorgift wirkt, sondern selbst als Brennstoff agiert und elektrochemisch zu CO_2 umgesetzt werden kann.

Die hohe Arbeitstemperatur bringt jedoch auch Probleme, vor allem im Bereich der Stabilität und der Reaktivität mit sich. Von den Elektroden wird einerseits eine hohe Reaktivität beim Sauerstoffeinbau und -ausbau sowie beim Sauerstofftransport gefordert, andererseits müssen sie aber gegenüber der Gasphase, dem Elektrolyten und dem Stromabnehmer bei den hohen Temperaturen chemisch stabil sein. Treten irreversible Nebenreaktionen [35] auf, so erhöhen diese im Betrieb einer Brennstoffzelle den Widerstand und verschlechtern mit der Zeit die Leistung. Dies wird als Alterung oder Degradation der Elektroden bezeichnet.

Es gibt viele Mechanismen, die die Eigenschaften von SOFC-Elektroden negativ beeinflussen können. Man kann diese nach dem Ort der Veränderung der Elektroden in drei Bereiche unterteilen.

An der Oberfläche der Elektrode können Umlagerungen oder Segregationen, sowie Reaktionen mit dem meist metallischen Stromabnehmer oder mit der Gasphase stattfinden. Mögliche Veränderungen im Inneren der Elektrode wären Kornwachstum oder Phasenumwandlungen. An der Grenzfläche zum Elektrolyten können aufgrund des oft unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Elektrode und Elektrolyt mechanische Spannungen bis zum Bruch auftreten. Außerdem können chemische Reaktionen oder die Interdiffusion von Kationen [20] zwischen Elektrode und Elektrolyt zu einer Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften führen.

Abgesehen vom Material spielt auch die Geometrie der Elektroden eine wichtige Rolle. Um eine möglichst große Austauschfläche zu erhalten, werden in kommerziellen Systemen ausschließlich poröse Elektroden verwendet. Neben den guten Eigenschaften vor allem im Stoffaustausch, die in der großen Austauschfläche begründet sind, gibt es jedoch einige Gründe, die vor allem bei der Erforschung kinetischer Mechanismen und Grundlagen gegen poröse Systeme sprechen. Gründe sind die schlechte Reproduzierbarkeit von porösen Elektroden, sowie die Vielzahl an Parametern, die einen Einfluss auf deren Aktivität haben. Vor allem zur Ermittlung von Stoffdaten aber auch für die meisten Oberflächen-Analysemethoden sind dichte Elektroden einfacher Geometrie deutlich besser geeignet [33]. In dieser Arbeit wurde daher mit dichten Dünnfilm-Elektroden gearbeitet.

Diese Problemfelder der kathodischen Sauerstoffreduktion bilden auch den Rahmen für diese Arbeit. Es wurden Untersuchungen an dichten $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ Elektroden auf Yttrium stabilisiertem Zirkoniumoxid durchgeführt. Ziel der Arbeit war es, eine Korrelation von unterschiedlicher elektrochemischer Aktivität von Elektroden mit Veränderungen in deren chemischer Zusammensetzung festzustellen. Die zentralen Analysewerkzeuge für diese Arbeit waren die elektrochemische Impedanzspektroskopie sowie Sekundärionen-Massenspektrometrie. Weitere Analysemethoden wie AFM, REM, XPS und LEIS wurden für im Laufe der Arbeit auftretende konkrete Fragestellungen genützt.

Einen Ausgangspunkt für diese Arbeit bildeten Untersuchungen zur Charakterisierung von $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ (LSC) Schichten aus unserer Arbeitsgruppe[1][27]. Es wurde festgestellt

dass die Abscheidebedingungen während des PLD-Prozesses einen sehr großen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der LSC-Elektroden haben. Es existiert ein Abscheidetemperaturintervall zwischen 340°C und 510°C, in der die LSC-Schichten in Bragg-Brentano-XRD Diffraktogrammen praktisch keine Signalintensität bei den Reflexen zeigen, also zum größten Teil röntgenamorph sind. Gleichzeitig weisen diese Schichten extrem schnellen Sauerstoffaustausch auf, mittels Impedanzspektroskopie konnten Widerstände von 0,1 Ωcm^2 bei 600°C gemessen werden, extrem niedrige Werte für dichte SOFC-Kathoden. Während viele LSC-Elektroden thermische Deaktivierung bei 600°C zeigten, so wurde bei den amorphen Schichten bei 600°C über 3 Tage nur eine minimale thermische Deaktivierung beobachtet. Es war ein Ziel dieser Arbeit festzustellen, ob diese elektrochemischen Beobachtungen mit Oberflächenanalysen korreliert werden können.

Einen weiteren Ausgangspunkt stellten Arbeiten von F. Baumann[2][26] dar. An dichten $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSCF) Elektroden auf YSZ-Einkristallen wurde mit Spannungspulsen der Einbauwiderstand verändert. LSCF Elektroden wurden mittels PLD-Technik, bei einer Temperatur von 800°C abgeschieden. An Mikroelektroden mit 100 µm Durchmesser wurden Spannungspulse unterschiedlicher Amplitude und Dauer angelegt und dann die Änderung des Polarisationswiderstands gemessen. Es wurde festgestellt, dass Kathoden mit schlechter Sauerstoffeinbau-Kinetik, respektive hohem Polarisationswiderstand, durch Gleichstrom-Spannungspulse für eine gewisse Zeit aktiviert werden und danach deutlich weniger Widerstand zeigen. Die Verbesserung der Sauerstoffaustauschkinetik hielt in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich lange an, alle Proben zeigten aber Degradation ab dem Zeitpunkt der Aktivierung. Diese Degradation konnte durch erneutes Aktivieren mit einem Spannungspuls wieder rückgängig gemacht werden. Um die Vorgänge bei der Spannungsaktivierung genauer zu verstehen, wurden von F. Baumann XPS- und SIMS-Messungen an den Proben durchgeführt. Während die anodisch geschalteten Elektroden im Vergleich zu unbehandelten Elektroden in ihrer Oberflächenzusammensetzung scheinbar unverändert blieben, zeigten die als Kathode geschalteten Elektroden einen deutlich höheren Gehalt an Strontium und Cobalt an der Oberfläche, während die Signale von Lanthan und Eisen dort schwächer waren. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war nun zu prüfen, ob an selbst hergestellten LSC-Schichten ebenso Aktivierungseffekte auftreten und ob diese

gegebenenfalls mit chemischen Veränderungen, die mit SIMS nachweisbar sind, korrelieren.

Anhand dieser Studien sollte also ein Schritt in Richtung eines besseren Verständnisses der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von SOFC-Kathoden gemacht werden.

5. Grundlagen

5.1 Elektrochemische Grundlagen in ionischen Festkörpern

5.1.1 Die Struktur von ionischen Festkörpern

Als einfache Abstraktion sowie als Grundlage für theoretische Berechnungen hat sich das Modell des idealen Kristalls zur Beschreibung ionischer Festkörper bewährt. Dabei wird der Festkörper als unendliche ausgedehnte Abfolge gleicher repetitiver Einheiten, den Elementarzellen beschrieben. In jeder Elementarzelle befindet sich eine für den jeweiligen Festkörper charakteristische Anzahl verschiedener Atome, die in exakt gleichen Abständen und Winkeln zueinander angeordnet sind. Auch wenn reale ionische Festkörper über weite Bereiche idealen Kristallen ähneln können, unterscheidet sich ein realer Festkörper allein schon aufgrund seiner Endlichkeit und dem Vorhandensein einer Oberfläche von einem idealen Kristall. Dazu existieren eine große Menge weiterer Abweichungen von der Idealität, die Zusammenfassend als (Gitter-)Fehler bezeichnet werden. Entsprechend ihrer geometrischen Eigenschaften lassen sich Fehler in vier Gruppen teilen. Dreidimensionale Fehler sind beispielsweise Ausscheidungen oder Poren im ionischen Festkörper. Zu den zweidimensionalen Fehlern zählen neben der Oberfläche auch Korngrenzen oder Stapelfehler im Inneren des Kristalls, eindimensionale Fehler sind lineare Versetzungen. Nulldimensionale Defekte oder Punktdefekte spielen in ionischen Festkörpern eine entscheidende Rolle, sie sind fast zur Gänze für den Ladungstransport verantwortlich.

5.1.2 Notation von Punktdefekten

Es existiert eine Vielzahl an möglichen Punktdefekten, es kann sich zum Beispiel um gitterfremde Atome, abweichende Ladungen oder Fehlstellen handeln. Als einheitliche Nomenklatur von Punktdefekten hat sich die Kröger-Vink-Notation [36] etabliert. Die

Kröger-Vink-Notation bezieht sich auf den Unterschied, den der Punktdefekt im Vergleich zum idealen Kristall verursacht und gehorcht folgendem Schema:

$$Spezies_{Platz}^{Relativladung}$$

Eine Spezies kann dabei ein Atom oder Ion, ein Elektron oder auch eine Leerstelle sein. Die Relativladung im Vergleich zum idealen Gitter wird hochgestellt, wobei Punkte für positive Elementarladungen, Striche für negative Elementarladungen und ein hochgestelltes ^{x} für relative Ladungsneutralität steht. Tiefgestellt wird der Ort, bzw. die Position im Gitter bezeichnet, an der der Punktdefekt auftritt. Es kann dies der Gitterplatz eines Teilchens (O, Zr, …) oder ein sogenannter Zwischengitterplatz (i), auf dem sich im idealen Kristall kein Teilchen befindet, sein. Für Elektronen oder Elektronen-Löcher können auch die Bezeichnungen (CB) für Leitungsband und (VB) für das Valenzband als Positionsangabe auftreten.

5.1.3 Intrinsische Defekte

Ein reiner ionische Festkörper kann ohne Fremdatome quasi von sich aus Punktdefekte erzeugen. Für die Entstehung eines Defekts in einem idealen Kristall muss Bindungsenergie aufgewendet werden, durch die Vielzahl an möglichen Anordnungen wird jedoch mit der Ausbildung des Defekts die Entropie vergrößert. Ist der Faktor $T\Delta S$ größer als die aufgewendete Bindungsenergie, dann besteht eine thermodynamische Triebkraft dass sich Defekte bilden. Reale ionische Festkörper zeigen daher mit steigender Temperatur eine steigende Anzahl an intrinsischen Fehlern. Für die Bildung von zwei entgegengesetzt geladenen Defekten lässt sich folgender Zusammenhang der Defektkonzentrationen c_A und c_B mit der Temperatur herleiten.

$$c_A \cdot c_B \;\alpha\; e^{-\frac{\Delta_D g}{kT}} \qquad \textbf{Gleichung 3}$$

Es werden zwei Typen von intrinsischen Fehlern unterschieden, Frenkel- und Schottky-Fehlordnungen (Abb. 1). Beim Frenkel-Typ befindet sich ein Ion anstatt auf einem Gitterplatz auf einem Zwischengitterplatz, ein Gitterplatz bleibt gleichzeitig frei. Oft wird eine Unterscheidung zwischen Frenkel-Fehlordnung für Kationen auf einem Zwischengitterplatz und Anti-Frenkel-Fehlordnung für Anionen auf einem Zwischengitterplatz gemacht. Beim Schottky-Typ wandern Ionen vom eigenen Gitterplatz an eine Grenzfläche, im Gitter bleiben nur Fehlstellen zurück. Typischerweise und im Sinne der Ladungsneutralität existieren gleich viele Anionen- wie Kationenfehlstellen.

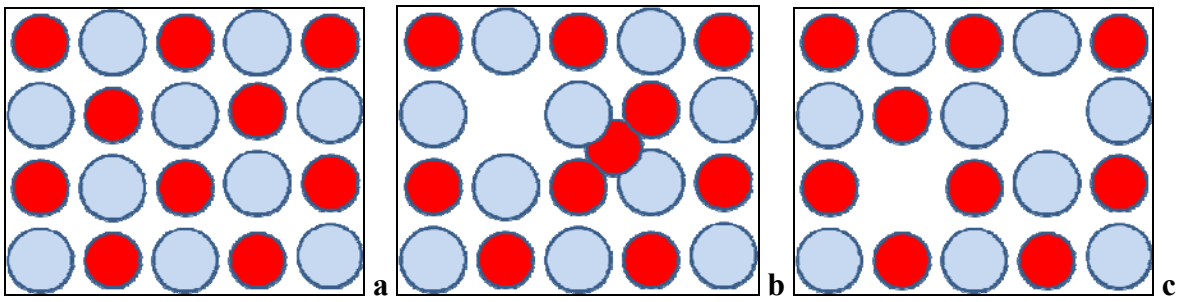


Abbildung 1: Schema eines idealen Kristalls (a), einer Frenkel- (b) und einer Schottky-Fehlordnung (c)

5.1.4 Extrinsische Defekte

Durch Dotieren, also absichtliches Einbringen von gitterfremden Teilchen können sogenannte extrinsische Defekte erzeugt werden. Ein Beispiel für das Erzeugen extrinsischer Defekte, das auch für diese Arbeit große Relevanz besitzt, ist das Dotieren von ZrO_2 mit Y_2O_3. In Kröger-Vink-Notation ergibt sich folgende Reaktionsgleichung.

$$Y_2O_3 \rightarrow 2Y'_{Zr} + 3O_O^x + V_O^{\cdot\cdot} \qquad \textbf{Gleichung 4}$$

Yttrium besetzt den Platz eines Zirkonium-Ions, für jeweils zwei solcher Yttrium-Ionen entsteht eine Sauerstoff-Leerstelle $V_O^{\cdot\cdot}$ (Abb. 2). Diese Leerstellen ermöglichen die hohe Leitfähigkeit der Sauerstoff-Ionen in Yttrium dotiertem Zirkoniumoxid.

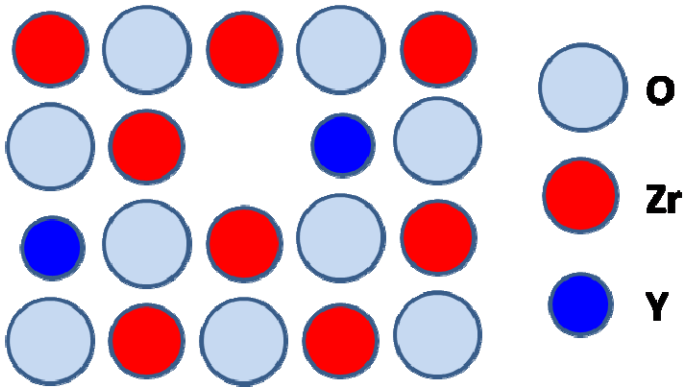


Abbildung 2: Entstehen einer Sauerstoffleerstelle durch das Dotieren von ZrO_2 mit Yttrium

Auch das in dieser Arbeit untersuchte $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ kann als Strontium-dotiertes $LaCoO_3$ bezeichnet werden. Das Einbringen von Strontium statt Lanthan ergibt in Kröger-Vink-Notation Sr'_{La}.

5.1.5 Nichtstöchiometrische Verbindungen

Die meisten chemischen Verbindungen bestehen aus einem jeweils ganzzahligen Verhältnis verschiedener Atome, man spricht von der Stöchiometrie der Verbindung. Manche Verbindungen sind jedoch über einen gewissen Bereich flexibel in der Zusammensetzung. Diese werden als nichtstöchiometrische Verbindungen bezeichnet und tragen in der Summenformel ein δ, das üblicherweise für eine kleine positive Zahl steht. Nichtstöchiometrische Oxide sind zum Beispiel $ZnO_{1-\delta}$, $SnO_{2-\delta}$ oder $Fe_{1-\delta}O$ und $Co_{1-\delta}O$. Die Einstellung der Nichtstöchiometrie erfolgt oft über die Gasphase, im Fall von Oxiden durch Einbau oder Ausbau von Sauerstoff in das oder aus dem Kristallgitter. Nichtstöchiometrische Oxide vom Typ $M_xO_{y-\delta}$ wie $ZnO_{1-\delta}$, $SnO_{2-\delta}$ können die Sauerstoffunterstöchiometrie entweder durch das Rücken von Metallionen auf Zwischengitterplätze oder durch die Ausbildung von Sauerstoffleerstellen realisieren. Durch das Vorliegen von Sauerstoff als O^{2-} im Kristall sowie als elementarer Sauerstoff in

der Gasphase ergibt sich im Verlauf des Sauerstoffaustauschs auch eine Ladungsübertragung. Beim Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter unter Bildung von elementarem Sauerstoff, verbleiben also aufgrund der Ladungsneutralität des Vorgangs pro Atom je zwei Elektronen im Oxid (Abb. 3).

$$O_O^x \rightarrow \frac{1}{2}O_2 \uparrow + V_O^{\cdot\cdot} + 2e^- \qquad \textbf{Gleichung 5}$$

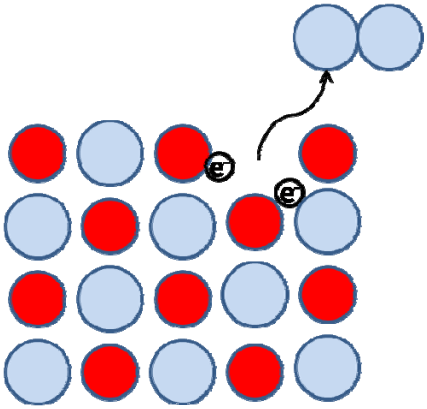


Abbildung 3: Ladungsübertragung beim Ausbau von neutralem Sauerstoff aus dem Kristallgitter

Die beiden Elektronen verbleiben im Kristall, liegen sie dort lokalisiert an einem Kation vor, so wird dieses reduziert, sind die Elektronen im Kristall beweglich, so schreibt man sie dem Leitungsband zu, der Fall eines n-dotierten Halbleiters mit freien Elektronen liegt vor.

5.1.6 Brouwer-Diagramme

Durch die Abhängigkeit der Defektbildung vom Sauerstoff-Partialdruck ergibt sich oft ein komplizierter Zusammenhang der Konzentration von Elektronen e^-, Elektronen-Löchern $h^{\cdot}$, sowie Leerstellen V im Sauerstoff- oder Metallteilgitter. Diese Zusammenhänge werden im sogenannten Brouwer-Diagramm dargestellt [5]. Für eine oxidische Verbindung wird der Logarithmus der Defektkonzentrationen gegen den Logarithmus des Sauerstoff-partialdrucks aufgetragen.

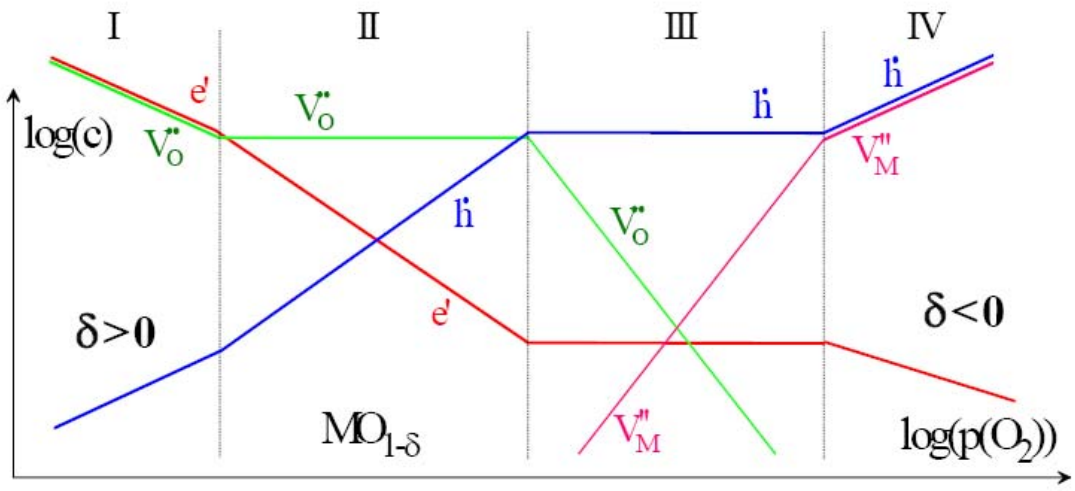


Abbildung 4: Schema eines Brouwer-Diagramms für ein Metalloxid $MO_{1-\delta}$ [5]

Im hier gezeigten Fall (Abb. 4) für ein negativ dotiertes Metalloxid $MO_{1-\delta}$ existieren vier Regimes, die mit römischen Ziffern gekennzeichnet sind. Die Regimes sind durch jeweils andere Majoritätsladungsträger gekennzeichnet.

5.1.7 Masse- und Ladungstransport

Das elektrochemische Potential eines ionischen Festkörpers setzt sich aus einem Term für das chemische und einem Term für das elektrische Potential zusammen [4].

$$\nabla \bar{\mu} = \nabla \mu + z \cdot e \cdot \nabla \varphi \qquad \textbf{Gleichung 6}$$

Für einen Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht ist das elektrochemische Potential für alle Teilchen konstant. Es besteht keine Triebkraft für einen gerichteten Teilchenstrom. Ist das elektrochemische Potential hingegen nicht konstant, so ergibt sich ein Gradient von $\bar{\mu}$ größer Null. Dieser Gradient führt zu einer ausgleichenden Teilchenstromdichte J gegen den Gradienten. Der mathematische Zusammenhang ist durch die fundamentale Transportgleichung (Gl. 7) gegeben.

$$J = -\frac{\sigma}{z^2 e^2} \nabla \bar{\mu}$$ **Gleichung 7**

Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Ladung z des bewegenden Teilchens sind vom Material abhängig, e bezeichnet die Elementarladung.

Betrachtet man die beiden Grenzfälle von Gleichung 6, in denen jeweils ein Ausdruck Null ist, so ergibt sich für $\nabla\mu = 0$ nur ein elektrisches Potential. Über die Definition der elektrischen Stromdichte j

$$j = z \cdot e \cdot J$$ **Gleichung 8**

erhält man durch Einsetzen in Gleichung 7 das Ohmsche Gesetz

$$j = -\sigma \cdot \nabla \varphi$$ **Gleichung 9**

Im zweiten Grenzfall liegt ein Konzentrationsgradient und kein elektrisches Feld vor. Einsetzen in Gleichung 8 ergibt für die Teilchenstromdichte J folgenden Zusammenhang[5].

$$J = -\frac{\sigma}{z^2 e^2} \nabla \mu = -\frac{\sigma}{z^2 e^2} (\nabla \mu_0 + kT \cdot \nabla \ln c)$$ **Gleichung 10**

Formt man $\nabla \ln c = \frac{\nabla c}{c}$ um, und berücksichtigt man dass der Gradient in μ_0 immer gleich null ist so ergibt sich das erste Ficksche Gesetz der Diffusion.

$$J = -D \cdot \nabla c$$ **Gleichung 11**

Für den Diffusionskoeffizienten gilt:

$$D = \frac{kT}{z^2 e^2} \cdot \frac{\sigma}{c}$$ **Gleichung 12**

Durch Vergleich der Gleichungen 10 und 12 ergibt sich die sogenannte Nernst-Einstein-Gleichung [5].

$$\frac{D}{kT} = \frac{\sigma}{c \cdot z^2 e^2} \qquad \textbf{Gleichung 13}$$

Für eine Teilchenspezies besteht über dessen Leitfähigkeit σ also ein Zusammenhang zwischen dem Ohmschen Gesetz und dem 1. Fickschen Gesetz der Diffusion.

5.1.8 Ionische Leitfähigkeit

Durch Umformen von Gleichung 13 aus dem vorigen Kapitel unter Einführung der Beweglichkeit u eines Teilchens

$$u = \frac{D \cdot z \cdot e}{kT} \qquad \textbf{Gleichung 14}$$

ergibt sich bei konstanter Temperatur folgender linearer Zusammenhang der Leitfähigkeit zur Ladung, Konzentration und Beweglichkeit.

$$\sigma = z \cdot e \cdot u \cdot c \qquad \textbf{Gleichung 15}$$

Mit einer Änderung der Temperatur ändert sich auch die Beweglichkeit. Die Leitfähigkeit folgt dabei Gleichung 16.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{Ea}{kT}} \qquad \textbf{Gleichung 16}$$

Der Term $e^{-\frac{Ea}{kT}}$ kann dabei als Erfolgsfaktor betrachtet werden. Bei tiefen Temperaturen sind aus energetischen Gründen weniger Platzwechsel eines Ions möglich als bei höheren Temperaturen. E_a bezeichnet dabei die Aktivierungsenergie für einen solchen

Platzwechsel. Diese Aktivierungsenergie wird nach obiger Gleichung durch Messen der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Oft erfolgt dies graphisch über einen sogenannten Arrhenius-Plot. Der Logarithmus der Leitfähigkeit wird gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden auf der die Messwerte im Arrhenius-Plot liegen wird dann die Aktivierungsenergie ermittelt.

5.1.9 Polarisationswiderstände und Elektrodenkinetik

Die endliche Leitfähigkeit ist nicht der einzige Verursacher von Widerständen in einer elektrochemischen Zelle oder einer Brennstoffzelle. Auch die Kinetik an den Elektroden kann eine große Rolle spielen.
In einer klassischen elektrochemischen Zelle in der Flüssig-Elektrochemie, bildet sich bei offenem Stromkreis eine Potentialdifferenz aus, die der Gleichgewichtsspannung des jeweiligen Elements entspricht. Wird der Stromkreis geschlossen, so sinkt diese Spannung mit steigendem Stromfluss ab. Die Elektrodenreaktion ist für dieses Verhalten verantwortlich. Aufgrund der gerichteten Abscheidung oder Auflösung eines Metalls kann sich an der Elektrode kein Gleichgewicht einstellen, die Kinetik der jeweiligen Elektrodenreaktionen vermindert nun die Gleichgewichtsspannung, man spricht von Polarisationswiderständen.
Auch in SOFCs treten Polarisationswiderstände auf, es gibt jedoch einige Unterschiede zu klassischen elektrochemischen Zellen. In klassischen Zellen wird der Elektrolyt während der Reaktion verändert, er nimmt Metallionen auf oder gibt sie ab und Fremdionen übernehmen oft einen großen Anteil der Leitfähigkeit. Bei Festoxid-Brennstoffzellen bleibt der Elektrolyt während Reaktion unverändert, nur die Leitfähigkeit von O^{2-} spielt eine Rolle. Im Gegensatz zu klassischen Systemen kann auch die Reaktandenzuführung hier nicht über den Elektrolyt erfolgen. Die Elektrodenpolarisationswiderstände können direkt den elektrochemischen Halbzellenreaktionen zugeordnet werden. In dieser Arbeit steht die Polarisation der Kathode und damit die Sauerstoffreduktion im Fokus.
Es existieren zwei verschiedene Modelle für diesen Sauerstoffeinbau an Kathoden, die sich im Weg des Sauerstoffs an der Elektrode unterscheiden [5].

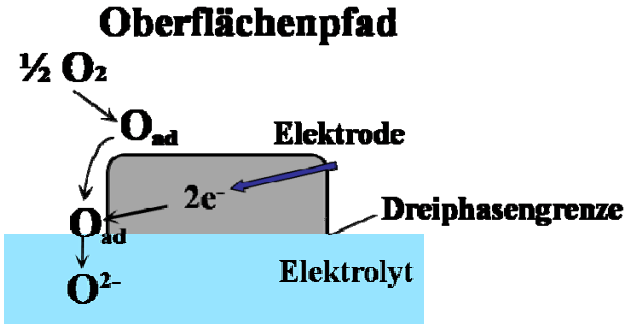


Abbildung 5: Schema des Oberflächenpfads beim Sauerstoffeinbau an SOFC-Kathoden

Abb. 5 zeigt am Beispiel eines dichten Metallelektrodenpartikels den üblichen Reaktionspfad für die Sauerstoffreduktion. Es ist der sogenannte Oberflächenpfad. Sauerstoff wird an der Elektrode adsorbiert, dann wandert er bis zur Dreiphasengrenze, wo schließlich die Ionisation und der Einbau ins Elektrolytmaterial erfolgt [37].

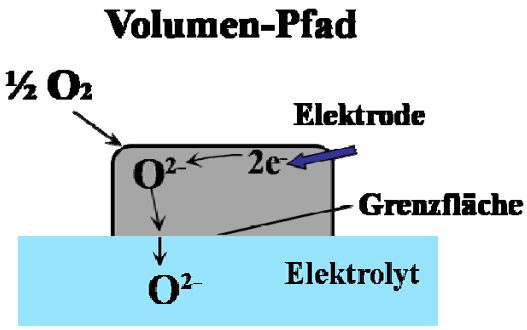


Abbildung 6: Schema des Volumen-Pfades beim Sauerstoffeinbau an SOFC-Kathoden

Es gibt aber noch einen weiteren Reaktionspfad (Abb. 6), den Volumen-Pfad, der nur für spezielle Elektrodenmaterialien möglich ist, die gemischten Leiter (engl. mixed conductors). Gemischte Leiter sind Materialien, die sowohl Elektronenleiter als auch Sauerstoffionenleiter sind. Dadurch kann Sauerstoff auf der gesamten Oberfläche reagieren und zunächst in das Kristallgitter der Elektrode eingebaut werden. Dann kann der Sauerstoff im Elektrodenmaterial bis zur Grenzfläche zum Elektrolyten wandern und auf der gesamten Grenzfläche durch diese hindurchtreten. Der Vorteil gegenüber dem Oberflächenpfad ist die größere aktive Austauschfläche, die zur Verfügung steht, im Vergleich zu Systemen wo nur der relativ kleine Bereich der Dreiphasenfläche aktiv ist [37].

Aus einer genauen Betrachtung der an der Elektrodenreaktion beteiligten Vorgänge lassen sich die komplexen Vorgänge an solchen gemischt leitenden Elektroden durch elektrische Schaltkreise darstellen. Diese Ersatzschaltbilder sind von enormer Wichtigkeit für die korrekte Interpretation von Impedanzspektren. Aus Überlegungen direkt aus dem physikalischen Modell konnte aus ein allgemeines Modell für einen gemischten Leiter abgeleitet werden [32] (Abb. 7).

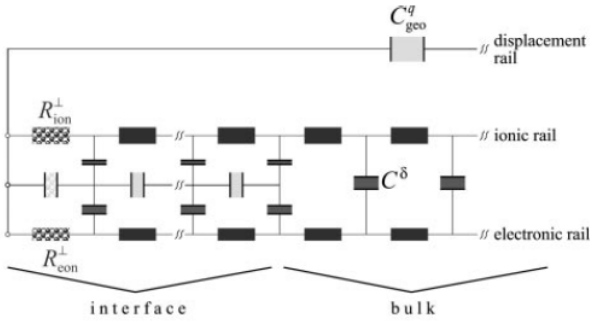


Abbildung 7: Ersatzschaltbild eines gemischten Leiters [32]

Betrachtet man den guten elektronischen Leiter LSC als Teil einer SOFC auf einem elektronenblockierenden aber ionenleitenden Elektrolyten (YSZ), so vereinfacht sich das Ersatzschaltbild (Abb. 8a). Ist die Elektrodenkinetik in LSC durch die Oberfläche kontrolliert, so lässt sich weiters der ionische Widerstand des gemischten Leiters vernachlässigen, und die chemischen Kondensatoren, die nun alle parallel geschaltet sind, können durch eine einzige chemische Kapazität C^{δ} ersetzt werden. Das Ersatzschaltbild kann weiter vereinfacht werden (Abb. 8b).

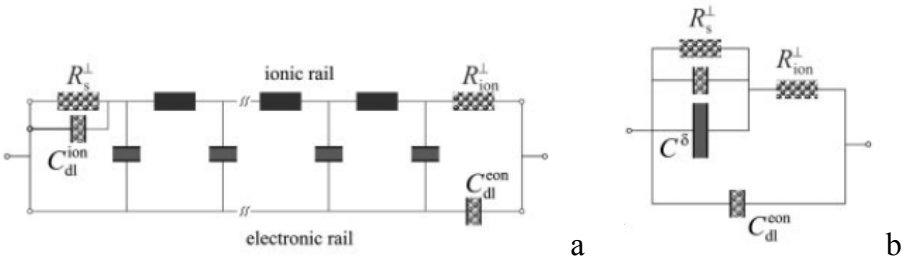


Abbildung 8: Vereinfachungen des Ersatzschaltbildes aus Abb. 7: (a) für einen guten elektronischen Leiters (LSC)[32]. (b) Vereinfachung für oberflächenkontrollierte Elektrodenkinetik in LSC [32].

Dieses Schaltbild 8b bildete die Grundlage für die Interpretation der in dieser Arbeit gemessenen Impedanzspektren.

5.2 Eigenschaften der verwendeten Materialien

5.2.1 Lanthan-Strontium-Cobaltat (La, Sr)$CoO_{3-\delta}$

5.2.1.1 Perowskite

(La, Sr)$CoO_{3-\delta}$ gehört aus strukturchemischer Sicht zur Klasse der Perowskite. Perowskit ist die Bezeichnung für das natürlich vorkommende Mineral $CaTiO_3$. Das Mineral mit Mohshärte 5,5 und einer Dichte von 4,0 g/cm³ kann neben Calcium und Titan noch eine Vielzahl anderer Metallionen ins Kristallgitter integrieren [34]. Auf dem Ca-Platz finden sich statt Calcium häufig auch Alkalimetalle und Seltenerdmetalle, am Ti-Platz können neben Titan beispielsweise auch Niob, Tantal oder Zirkonium vorkommen. Die Farbvariationen reichen daher von durchsichtig für reines $CaTiO_3$ über rotbraun bis schwarz.

Der Perowskit ist in der Kristallographie auch Namensgeber für eine Kristallstruktur, bzw. einer Vielzahl von verzerrten oder daraus abgeleiteten Strukturen. In der Materialchemie kennt man Perowskite als eine Stoffklasse von Materialien, meist Oxide, die ein extrem breites Spektrum an Eigenschaften aufweisen. Ferroelektrizität, Supraleitung, Thermoelektrizität, spinabhängige Transportphänomene oder der kollosale magnetoresistive Effekt sind nur einige der Phänomene, die in Perowskiten auftreten können [34].

Die ideale Perowskitstruktur ist kubisch, die Summenformel lautet ABX_3. A steht für ein Kation, es ist kuboktaedrisch (12-fach) von X-Atomen umgeben. B steht für ein weiteres, kleineres Kation. Der B-Gitterplatz ist oktaedrisch (6-fach) koordiniert und deutlich kleiner als der A-Platz. X steht für ein Anion, normalerweise Sauerstoff O^{2-}, es existieren aber auch Halogenide und Nitride die in Perowskitstruktur kristallisieren [38].

In Abhängigkeit von der Größe der X-Atome ergeben sich in der idealen Perowskitstruktur A- und B-Gitterplätze einer genau bestimmten Größe, in die die zugehörigen Atome möglichst gut hineinpassen sollten, um Spannungen zu minimieren. Nach Goldschmidt [6] ergibt sich in Abhängigkeit der Ionenradien ein sogenannter Toleranzfaktor t dessen Wert im idealen kubischen Perowskit exakt 1 ist.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$ **Gleichung 17**

Weicht der Wert zu stark von 1 ab, so wird die kubische Struktur aus energetischer Sicht zusehends ungünstiger, das System reagiert mit einer Verzerrung des Gitters. Am bekanntesten sind die orthorhombischen und tetragonalen Perowskite, es treten aber noch weitere komplexe verzerrte Strukturen auf.

Oftmals werden wegen der großen strukturellen Ähnlichkeit auch Verbindungen vom K_2NiF_4-Typ zur Klasse der Perowskite gezählt. Diese Struktur erlangte vor allem durch Cuprat-Hochtemperatursupraleiter große wissenschaftliche Aufmerksamkeit.

5.2.1.2 Kristallstruktur von (La, Sr)$CoO_{3-\delta}$

Lanthan-Strontium-Cobaltat leitet sich vom $LaCoO_3$ durch teilweise Substitution von La^{3+} durch Sr^{2+} ab (Abb. 9). Es bilden sich über den gesamten Bereich Mischkristalle, mit steigendem Sr-Gehalt wird die Verbindung jedoch zunehmend reaktiver und instabiler. Strontiumreiche Materialien oder reines $SrCoO_3$ neigen unter Sauerstoffabspaltung zur Umwandlung in Sr(La)$CoO_{2,5}$ mit einer vom Perowskit abgeleiteten Defektstruktur.

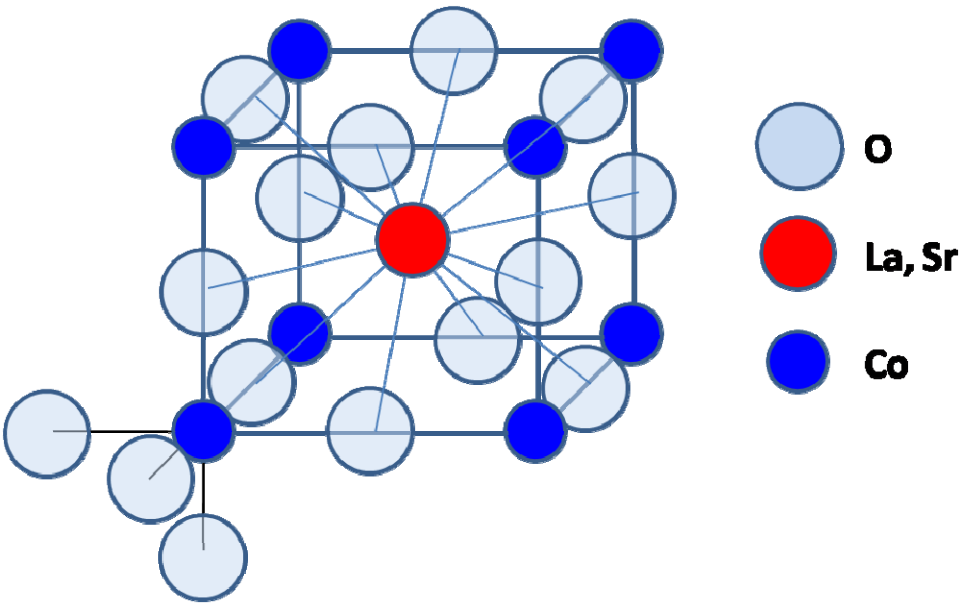


Abbildung 9: Schema der Kristallstruktur eines kubischen Perowskits (La, Sr)CoO_3

Es existieren zwei verschiedene Kristallstrukturen für $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ in Abhängigkeit vom Strontiumgehalt und der Temperatur. Bei Raumtemperatur und an Luft wird die kubische Modifikation bei $x > 0,5$ realisiert, für $x \leq 0,5$ [7] ist die rhomboedrische Struktur stabiler. Die Verzerrungen und damit das Abweichen von der kubischen Modifikation sind jedoch in allen Fällen minimal. Die in dieser Arbeit untersuchte Verbindung $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ ist also bei Raumtemperatur rhomboedrisch, bei etwa 450-500°C [8] erfolgt aber die Umwandlung ins kubische System, bei den hier verwendeten Messbedingungen für die Impedanzspektroskopie und üblichen SOFC-Betriebsbedingungen sollte also die kubische Modifikation die stabilere sein. Wobei anzumerken ist, dass die angegebenen Daten für Einkristalle ermittelt wurden und bei Dünnschichten im Nanometer-Bereich nicht unbedingt exakt gültig sind. Neben der Dicke der Schicht spielt auch die Grenzfläche auf die die Schicht aufgewachsen ist eine bedeutende Rolle [27].

Für die Gitterparameter existieren in der Literatur für $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ Werte aus Röntgenbeugung [7][9] und Neutronenbeugungsexperimenten [10]. Die Werte aus den Messungen stimmen nicht genau überein und betragen für die bei Raumtemperatur stabile rhomboedrische Phase:

Studie	Van Doorn[7]	Wang[9]	Sathe[10]
a	5,4437(1) nm	5,44 nm	5,35(5) nm
c	1,32085(5) nm	1,323 nm	
Rhomboedrischer Zellwinkel		60,2°	60,30(2)°

Tabelle 1: Gitterparameter von $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ bei Raumtemperatur

5.2.1.3 Elektronische Eigenschaften

Perowskite mit Übergangsmetallionen zeigen einige Gemeinsamkeiten in ihrer elektronischen Bandstruktur [11]. Das Valenzband hat O 2p Charakter [12], besitzen die Übergangsmetallionen d^0 oder d^5-Konfiguration, so steuern sie keine Elektronen zum Leitungsband bei, solche Perowskite sind üblicherweise Isolatoren. Besitzt das Übergangsmetallion hingegen eine andere Konfiguration wie d^1, d^2, … so handelt es sich typischerweise um metallische Oxide oder Halbleiter.

$LaCoO_3$ mit der Konfiguration d^4 ist ein Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke von 0,6 eV [13]. Ab etwa 200°C reicht die thermische Energie aus, um die Bandlücke zu überwinden, das Material zeigt bis rund 500°C einen langsamen Übergang zu metallischem Verhalten. Durch die Dotierung mit Strontium bilden sich Co 3d Zustände in der Bandlücke, knapp über der Fermienergie. Mit einer weiteren Steigerung des Strontiumgehalts x bis etwa $x \approx 0,2$ überlappen diese Zustände und es bildet sich ein durchgehendes Leitungsband, LSC ist nun ein metallischer Leiter. Der Übergang vom Halbleiter zum Metall wird also einerseits von steigendem Strontiumgehalt und andererseits von hohen Temperaturen begünstigt [13].

Genauere Untersuchungen der Bandstruktur [14] zeigen eine hohe Elektronendichte bei 1 eV unter dem Ferminiveau und eine scharfe Abnahme der Elektronendichte bis Null am Ferminiveau für x = 0. Mit steigendem x wird die Elektronendichtekurve flacher in Richtung Fermi-Level. Grund dafür ist vermutlich der Übergang von low spin-Cobalt beim Halbleiter zu mid- oder high-spin-Cobalt beim metallischen Leiter. Der Übergang gehorcht jedoch nicht dem sogenannten rigid-band-Modell, wo die Form der Elektronendichtekurve mit steigender Dotierung konstant bleibt und aufgrund der Dotierung nur eine andere Anzahl Elektronen vorhanden ist, sondern es kommt durch die Strontium-Dotierung zu einer deutlichen Änderung der Bänder, nicht nur der Elektronenanzahl [14].

Die elektrische Leitfähigkeit von $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ liegt bei den üblichen Betriebstemperaturen einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle bei etwa 1000 S/cm und beträgt bei 800°C $10^{3,2}$ S/cm [15].

5.2.1.4 Sauerstoffunterstöchiometrie δ

Durch die Dotierung mit Strontium werden auch Fehlstellen im Sauerstoffgitter erzeugt. Dies führt zu einer Unterstöchiometrie im Sauerstoffteilgitter, die wiederum für die Ionenleitfähigkeit von LSC verantwortlich ist. Erst für x > 0,1 werden in LSC Leerstellen im Sauerstoffteilgitter gebildet, dieser Effekt passiert gemeinsam mit dem Metall-Isolator Übergang [16]. Auch bei höheren Strontiumgehalten werden deutlich weniger Sauerstoffleerstellen gebildet als theoretisch möglich (eine Sauerstoffleerstelle für zwei Strontiumatome). Die Werte für δ sind schwierig zu bestimmen und liegen daher in der Literatur oft relativ weit auseinander [8][9]. An Luft liegt die Unterstöchiometrie δ bei Raumtemperatur im Bereich von δ = 0,01-0,05, bei 600° etwas höher bei δ = 0,03-0,12 wobei die tieferen Werte verlässlicher scheinen. Die ionische Leitfähigkeit von $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ beträgt bei 800°C 0,22 S/cm [15].

Neben der Erzeugung von Sauerstoffleerstellen wird in $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ mit Einführung von Strontium auch Co^{4+} gebildet. Bei 300°C an Luft liegen 0,316 Co^{4+} [18] Atome pro Formeleinheit vor. Fast jedes dritte Co-Atom trägt die Ladung Co^{4+}, der Rest liegt als Co^{3+}

vor. Solche ungewöhnlich hohen Ladungen werden von Übergangsmetallkationen aufgrund der Bindung zu Sauerstoff im Perowskitgitter realisiert [19].

5.2.1.5 Magnetische Eigenschaften

Bei Raumtemperatur und darüber ist (La, Sr)$CoO_{3-\delta}$ paramagnetisch. Die Curie-Temperatur liegt in Abhängigkeit von x bei unter 200K [17]. Magnetische Umwandlungen sind daher bei Raumtemperaur und den Betriebstemperaturen von SOFCs nicht von Bedeutung. Unter dem Curie-Punkt ist das Material ferromagnetisch, es liegt als Spin-Glas vor.

5.2.1.6 Reaktivität von LSC mit YSZ

Besonders bei hohen Temperaturen über 800°C reagiert das Elektrodenmaterial LSC mit dem Elektrolyten YSZ [34]. Diese Reaktivität führt zu einer Verminderung der Leistung, zu Degradation. Als Reaktionsprodukte treten $SrZrO_3$ und $La_2Zr_2O_7$ auf, die beide als isolierende Schicht den Sauerstofftransport durch die Phasengrenzfläche behindern. Neben diesen Reaktionen kann auch eine Interdiffusion der Kationen auftreten. Aufgrund der relativ geringen Beweglichkeit der Kationen findet diese Interdiffusion nur sehr langsam statt. Ein Langzeitversuch[20] zeigt bei 700°C in 3800 Stunden die Diffusion aller beteiligten Kationen (Co, La, Sr, Y, Zr) durch die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt.

5.2.2 Yttrium-dotiertes Zirkoniumdioxid YSZ

5.2.2.1 Zirkoniumdioxid ZrO_2

Zirkoniumdioxid kommt in der Natur als monokliner Baddeleyit vor [21]. Es existieren drei Modifikationen für ZrO_2, die monokline, die bei tiefen Temperaturen thermodynamisch

stabil ist, oberhalb von 1173°C ist die tetragonale Modifikation stabil und über 2370°C erfolgt die Umwandlung in die kubische Modifikation. Zirkoniumoxid findet meist unter dem Namen Zirkonia als Hochleistungskeramik breite Anwendung. Aufgrund der unterschiedlichen Zellvolumina der drei Modifikationen wird oft auch sogenanntes teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid für keramische Bauteile verwendet. Durch Phasenumwandlung können in diesem Material Mikrorisse ausheilen, was die mechanische Stabilität sehr positiv beeinflusst. Zirkoniumdioxid findet unter anderem auch Verwendung in der Dentaltechnik oder als sogenanntes high-k Oxid bei der Transistorherstellung, als Einkristall und auch als künstlicher Schmuckstein [21].

5.2.2.2 YSZ

Durch Dotierung von Zirkonium^{4+} mit weniger positiv geladenen Kationen wie Yttrium^{3+} oder Calcium^{2+} kann die kubische Modifikation bereits bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Da im Kristall Ladungsneutralität herrschen muss, werden die fehlenden positiven Ladungen durch Leerstellen im Sauerstoffgitter ausgeglichen. Für Yttrium als Dotierung muss im Sinne der Ladungsneutralität beispielsweise gelten:

$$Y_{Zr}^{'} = 2V_O^{\cdot\cdot} \qquad \textbf{Gleichung 18}$$

Für jeweils zwei Yttrium^{3+} Atome am Zirkonium^{4+} Platz bildet sich eine Sauerstoffleerstelle. Bei Dotierungen im Prozent-Bereich, ergibt sich dadurch eine große Zahl an vorhandenen Leerstellen. Einerseits wird die kubische Modifikation dadurch schon bei Raumtemperatur stabilisiert, andererseits werden die Sauerstoffatome im Material aufgrund der Leerstellen beweglich. Sauerstoffatome können nun von ihrem Gitterplatz auf den Platz einer Leerstelle im Sauerstoffgitter wechseln, Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid, YSZ, ist damit ein Sauerstoff-Ionenleiter. YSZ wird neben den Anwendungen als Sauerstoffionenleiter in Sensoren oder eben in Hochtemperatur-Brennstoffzellen zum Beispiel auch in Jet-Turbinen oder für keramische Messer verwendet [21].

5.3 Grundlagen zu den Analysemethoden

5.3.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS

Unter elektrochemischer Impedanzspektroskopie versteht man die frequenzabhängige Messung der Wechselstromwiderstände, also der komplexen Impedanzen. Die große Bedeutung der Methode in der Festkörperelektrochemie ergibt sich aus der relativen Einfachheit der Durchführung, und der Menge an möglichen Informationen, die gewonnen werden können. So können Prozesse wie Elektrodenreaktionen, Stoffaustausch oder Ladungstransport im Volumen oder durch Phasengrenzflächen hindurch oft in einer Messung getrennt voneinander untersucht werden.

Die Auswertung von Impedanzspektren wird oft aus der grafischen Darstellung heraus durchgeführt. Es existieren mehrere Darstellungsmöglichkeiten, die alle gewisse Vor- und Nachteile besitzen. In dieser Arbeit wird der sogenannte Nyquist-Plot verwendet. Dabei wird auf der X-Achse der Realteil und auf der Y-Achse der Imaginärteil der Impedanz aufgetragen. Erst durch die Variation der Frequenz des verwendeten Wechselstroms über einen großen Frequenzbereich lassen sich vielfältige elektrochemische Informationen über die Probe gewinnen.

Zur genaueren Interpretation der Spektren werden oft Ersatzschaltbilder verwendet. Für die Erstellung eines korrekten Ersatzschaltbildes ist es notwendig, dass in diesem alle für den speziellen Fall relevanten elektrochemischen Prozesse berücksichtigt werden, was oft zu relativ komplizierten Ersatzschaltbildern führt. Neben Ohmschen Widerständen R, Kapazitäten C und induktiven Widerständen L gibt es in solchen Ersatzschaltbildern oft auch kompliziertere Bauelemente, wie zum Beispiel das Constant-Phase-Element Q, das sich dazu eignet Nichtidealitäten in den oben genannten Bauelementen zu simulieren.

Durch Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes R und einer Kapazität C entsteht ein sogenanntes RC-Glied, ein Bauelement, das für die Simulation vieler elektrochemischer Prozesse und die Teilwiderstände bei Transportreaktionen von Bedeutung ist. Im Nyquist-Plot ergibt das Impedanzspektrum eines RC-Gliedes einen Halbkreis (Abb. 10).

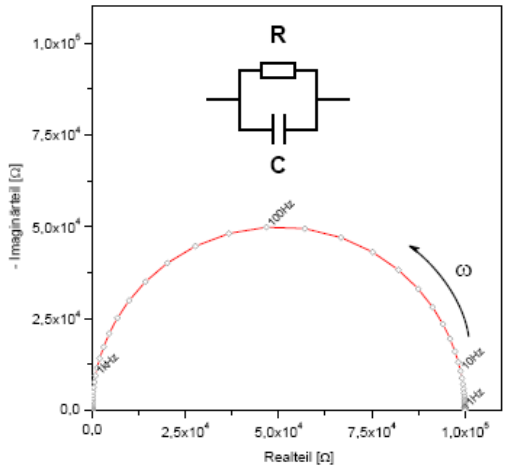


Abbildung 10: Simulation des Impedanzspektrums eines RC-Gliedes im Nyquist-Plot [22]

Die Verwendung von Mikroelektroden in der Impedanzspektroskopie bringt bei manchen Messungen Vorteile mit sich. Dabei wird die Impedanz zwischen einer kleinen (im Mikrometermaßstab) Elektrode und einer wesentlich größeren Elektrode (Millimeter und größer) gemessen. Durch den Größenunterschied ist der Widerstandsbeitrag der großen Elektrode vernachlässigbar gering, es kann also quasi der Widerstand einer Elektrode alleine gemessen werden und zusätzlich auch ortsaufgelöst Information gewonnen werden. Aufgrund der geringen Größe lassen sich oft hunderte nahezu identische Mikroelektroden auf einem Substrat herstellen, was besonders für vergleichende Untersuchungen sehr hilfreich sein kann.

5.3.2 Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS

Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS, engl.: secondary ion mass spectrometry) ist eine Oberflächenanalysetechnik. Sie basiert auf dem Abtrag und späteren Nachweis ionisierter Atome oder kleiner Atomgruppen aus der Probe durch den Einschlag energiereicher Ionen, den sogenannten Primärionen. Der Vorgang wird aus dem Englischen als Sputtern bezeichnet. Der Großteil, meist über 99% der durch Sputtern herausgeschlagenen Teilchen sind Neutralteilchen. Die wenigen geladenen Teilchen sind nahezu ausschließlich einfach geladen, entweder positiv oder negativ. Je nach Messmodus

werden entweder positive oder negative Sekundärionen in einem elektrischen Feld in den Detektor beschleunigt und dort nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis aufgetrennt.
Man unterscheidet zwischen statischer SIMS und dynamischer SIMS. Bei dynamischer SIMS erzeugt der Primärionenstrahl die Sekundärionen die für die Messung nötig sind und ebenso ist er auch für den Probenabtrag durch Sputtern zur Erstellung eines Tiefenprofils verantwortlich.
Liegt die Primärionendosis, die auf die Probe trifft unter $4 \cdot 10^{12}$ [23] Ionen pro cm², so spricht man von statischer SIMS. Bei jeder Messung wird weniger als 1% der Probe beschädigt, mehrere Messungen an einer Stelle sind ohne nennenswerten Probenabtrag möglich. Zur Erstellung eines Tiefenprofils wird bei statischer SIMS ein zweiter Ionenstrahl der ausschließlich für das Sputtern zuständig ist, verwendet.
Bei der Wahl des Primärionenstrahls gibt es mehrere Möglichkeiten. Es werde oft Ionen von Reinelementen, also solchen chemischen Elementen die isotopenrein vorkommen, eingesetzt. Ebenso können aber auch ionisierte Moleküle oder Cluster benutzt werden. Je nach Anwendungsgebiet und Art des SIMS-Geräts werden zum Beispiel O, Ga, Cs, Au, Bi, oder C_{60} verwendet.
Auch bei der Detektion der Sekundärionen gibt es mehrere Möglichkeiten. Es können magnetische Sektorfelder, Quadrupol-Massenanalysatoren oder Flugzeit-Massenanalysatoren zum Einsatz kommen. Bei letzteren können nur gepulste Signale wie sie zum Beispiel bei statischer SIMS erzeugt werden analysiert werden, dafür ist hier das gesamte Massenspektrum mit nur einem Detektor messbar.

5.3.2.1 Matrix-Effekt

Die chemische Umgebung der Probenoberfläche hat einen großen Einfluss auf das Sputtern und die Art und Menge der gebildeten Sekundärionen. Dieser Effekt, der sogenannte Matrix-Effekt ist eine der zentralen Charakteristika von SIMS. Einerseits erschwert es dieser Effekt, genaue Aussagen über die exakte Zusammensetzung einer Probe zu machen, andererseits macht man sich den Matrix-Effekt zunutze um die Sekundärionenausbeute und damit die Signalintensität zu erhöhen. Durch Sputtern mit Ionen eines elektropositiven Elements (Cäsium) erhöht sich die Ausbeute an negativen

Sekundärionen, beim Sputtern mit Ionen eines elektronegativen Elements (Sauerstoff) erhöht sich die Ausbeute an positiven Sekundärionen. Durch diese Maßnahmen lässt sich die Nachweisgrenze für verschiedene Elemente unter Umständen deutlich verbessern.

Da nur ein sehr geringer Teil der abgetragenen Probe in den Detektor gelangt, und dieser Teil aufgrund des Matrix-Effekts auch nicht der Zusammensetzung der Probe entspricht, ist ToF-SIMS nicht gut für die quantitative Elementaranalyse geeignet. Der qualitative Nachweis von Elementen ist hingegen sehr sensitiv, abhängig vom Element und der Probe liegen die Nachweisgrenzen im niedrigen ppm-Bereich bis in den ppb-Bereich.

5.3.2.2 TOF-SIMS^V

Da es wie erwähnt viele verschiedene Bauarten für SIMS Geräte gibt, wird in diesem Kapitel das für die Messungen in dieser Arbeit verwendete TOF-SIMS^V (ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland) vorgestellt. Es handelt sich dabei um ein static-SIMS-Gerät mit Flugzeit-Massenanalysator. Als Primärionenquelle dient eine sogenannte LMIG (engl.: liquid metal ion gun), in der die Ionen aus einem dünnen, flüssigen Bismut-Metallfilm über einer Wolframspitze erzeugt werden. Neben Bi^+-Ionen können mehrere Bi-Cluster wie Bi_3^+, Bi_3^{++}, Bi_5^+ oder Bi_7^+ zur Analyse herangezogen werden. Die Beschleunigungsspannung für die Bi-Ionen beträgt von der LMIG-Spitze bis zur Probe 25 kV. Durch eine spezielle Ionenoptik in der Beschleunigungsstrecke der LMIG sind mehrere Messmodi realisierbar. Es wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Messmodi verwendet, der high-current-bunched-mode HCBU und der burst-alignment-mode BA. Beim HCBU Modus werden die Primärionenpulse durch kurzes Anlegen einer Spannung in Beschleunigungsrichtung (Z) fokussiert. Die Ionen des Pulses treffen alle praktisch gleichzeitig auf die Probe, dadurch wird eine hohe Signalintensität und extrem gute Massenauflösung erzielt. Im BA Modus wird mehr Wert auf die laterale Fokussierung (X,Y) des Primärionenstrahl gelegt. Es kann eine weitaus bessere laterale Auflösung als mit HCBU erzielt werden, die Massenauflösung und Signalintensität sind geringer und hängen von der Pulsdauer ab.

Als Sputtergun wird die sogenannte DSC (engl.: dual source column) verwendet. Hier können alternativ O_2^+ oder Cs^+ Sputterionen erzeugt werden. Es werden Beschleunigungsspannungen von 250 V bis 2000 V, sowie deutlich größere Ströme als bei der LMIG verwendet.
Um einer Aufladung der Probe entgegenzuwirken, wird eine sogenannte Flood-Gun eingesetzt. Nach dem Sputtern wird die Probe mit Elektronen aus einem Filament in der Flood-Gun mit etwa 10 eV kinetischer Energie geflutet, eine mögliche positive Aufladung der Probe wird dadurch neutralisiert.
Der Analysator für die Sekundärionen ist ein Flugzeitanalysator. Die Bi-Ionen aus der LMIG verursachen ein Sekundärionensignal, je nach Einstellung werden entweder positive (positive mode) oder negative (negative mode) Sekundärionen in den Flugzeitanalysator beschleunigt. Im Analysator werden die Ionen zunächst an einem Reflektron reflektiert um Unterschiede in der kinetischen Energie der Sekundärionen auszugleichen, dann werden sie am Detektor nachgewiesen.
Neben Sekundärionen können in der TOF-SIMS^V auch Sekundärelektronen, die ebenfalls beim Einschlag der Primärionen in die Probe entstehen, mit einem anderen Detektor nachgewiesen werden.

5.3.2.2 SIMS-Profile in der Nähe der Oberfläche

Wird bei einer gleichförmigen Probe mittels static-SIMS ein Tiefenprofil erstellt, so wird zunächst mit dem Primärionenstrahl über die zu untersuchende Stelle gerastert. Dabei werden die Bindungen zwischen Probenteilchen teilweise zerstört, sowie Primärionen in die Probe implantiert. Da die Ionendosis bei static-SIMS aber unter dem Limit von $4 \cdot 10^{12}$ Ionen pro Quadratzentimeter liegt, wird die Oberfläche nur sehr wenig verändert. Im nächsten Schritt wird entweder mit Cs^+ oder O_2^+ ein Teil der Oberfläche abgesputtert. Dabei wird die Probe, vor allem deren Oberflächenladung sehr stark verändert. In Folge wird auch das Sekundärionensignal der Probe verändert. Die Veränderung im Signal hält solange an, bis sich unter wiederholtem Sputtern und Messen ein Gleichgewicht einstellt. Das Signal einer eigentlich gleichförmigen Probe zeigt also zunächst eine gewisse Variation, und bleibt erst später mit der Tiefe konstant. Dieses Einschwingverhalten ist von

den Sputterparametern abhängig und für jede Spezies leicht unterschiedlich, für Lanthan und Strontium in der chemisch ähnlichen Substanz LSM liegt die Tiefe im Bereich von einigen Nanometern [24]. Neben diesem systembezogenen reinen Messartefakt gibt es in den ersten Nanometern einer realen Probe aber meist auch tatsächliche Inhomogenitäten in der Zusammensetzung. Reale Oberflächen neigen dazu sich umzulagern oder mit Spuren von Verunreinigungen zu reagieren. Diese realen Effekte an der Oberfläche zu untersuchen und von Artefakten zu unterscheiden stellt eine große Herausforderung dar.

5.3.2.3 ^{18}O Isotopenaustauschprofile

Sauerstoff kommt auf der Erde in drei stabilen Isotopen vor. Den weitaus größten Teil macht ^{16}O aus (99,762%), gefolgt von ^{18}O (0,2%) und ^{17}O (0,038%) [30]. Da die chemische Aktivität nahezu identisch ist, kann man die schwereren Sauerstoffisotope als Marker benutzen, um reaktive Zonen auszumachen oder Diffusion oder andere Stofftransportphänomene zu beobachten. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit kommen nur physikalische Nachweismethoden zur Bestimmung in Frage. Massenspektrometrie, in diesem Fall ToF-SIMS ist ein gutes Werkzeug, um die Isotope zu unterscheiden, die Sekundärionen werden hier ausschließlich nach ihrem Verhältnis Masse zu Ladung aufgetrennt.

In dieser Arbeit wurde ^{18}O verwendet, um in Sauerstoffaustauschexperimenten Rückschlüsse über die Aktivität bzw. den Einbauwiderstand der LSC-Elektroden zu erhalten. Es ist auch möglich Inhomogenitäten im lateralen oder Tiefenprofil des ^{18}O Gehalts zu beobachten. Da die Elektroden einen extrem schnellen Sauerstoffaustausch zeigen, können bei deutlich niedrigeren Temperaturen als in EIS-Messungen Informationen zur Einbaukinetik von LSC-Elektroden gewonnen werden.

5.3.3 Rasterkraftmikroskopie AFM

Die Rasterkraftmikroskopie ist ein Werkzeug zur Oberflächenanalyse. Das Messprinzip beruht auf dem Abtasten der Oberfläche mit einer extrem feinen Spitze. Die atomaren Kräfte zwischen der Spitze und der Probenoberfläche verbiegen eine Blattfeder, den sogenannten Cantilever, über die Ablenkung eines Laserstrahls wird diese Verbiegung detektiert. Man erreicht mit dieser Technik Bildauflösungen bis zur Sichtbarkeit einzelner Atome. Die Relativbewegung zwischen Spitze und Probe wird über Piezoaktuatoren gesteuert, nur so ist die exakte Positionierung im Sub-Nanometer-Bereich möglich.

Es existieren mehrere Messmodi in der Atomkraftmikroskopie, für diese Arbeit relevant war der sogenannte tapping-mode. Dabei wird die Spitze zur Messung in Schwingung versetzt und über die Probe gerastert. In Abhängigkeit von den Kräften zwischen Probenoberfläche und Spitze verändert sich die Frequenz der Schwingung. Bei gleicher Schwingfrequenz herrscht also die gleiche Wechselwirkung mit der Probenoberfläche, in Näherung hat die Spitze dann den gleichen Abstand zur Probe. Durch Abrastern der Probe unter Berücksichtigung der Schwingfrequenz kann ein dreidimensionales Abbild der Probenoberfläche erstellt werden.

5.3.4 Niederenergetische Ionenstreuung LEIS

Niederenergetische Ionenstreuung (engl.: low energy ion scattering LEIS) ist auch unter dem Namen ISS (Ionen-Streu-Spektroskopie) bekannt. Es ist eine Oberflächen-Analysemethode zur elementaren Analyse von Festkörpern. Dabei werden Ionen, oft He^+, mit Energien von 1 kV bis 10 kV auf die Oberfläche geschossen. Aus der Detektion von gestreuten Ionen in einem bestimmten Winkel und in Abhängigkeit von deren Energie lassen sich Informationen über die Zusammensetzung der Probenoberfläche gewinnen. Das Signal stammt dabei zum allergrößten Teil aus der obersten Monolage der Oberfläche. Durch spezielle Auswerteverfahren lassen sich auch Informationen über die zweite oder sogar dritte Monolage gewinnen. Es ist mit dieser Methode jedoch nur eine

Elementaranalyse der Oberfläche oder bei Einkristallen eine Analyse der Struktur möglich, chemische Informationen sind nicht zugänglich.

5.3.5 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie XPS

Es handelt sich um eine Oberflächenanalysemethode, die auf dem photoelektrischen Effekt beruht. Neben dem Namen XPS (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy) ist auch der Name ESCA (engl.: electron spectroscopy for chemical analysis) für diese Analysemethode verbreitet. Das Messprinzip beruht auf dem Herausschlagen von Elektronen aus kernnahen Orbitalen mittels Röntgenstrahlung. Durch Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung kann aus der Energieverteilung der erzeugten Photoelektronen chemische Information über das entsprechende Atom gewonnen werden. Die Informationstiefe des Signals beträgt in Abhängigkeit von der Energie der Röntgenstrahlung, sowie der Art der Probe meist einen bis einige Nanometer. Oft werden XPS-Tiefenprofile durch Sputtern der Probe und erneutes Aufzeichnen eines XPS-Spektrums zugänglich. Es können alle Elemente außer Wasserstoff und Helium mittels XPS analysiert werden.

6. Experimenteller Teil

6.1 Probenherstellung

Als Elektrolyt und gleichzeitig als Substrat für die Abscheidung der LSC-Schichten wurden YSZ-Einkristalle (CrysTec, Berlin) der Zusammensetzung 8% Y_2O_3, 92% ZrO_2 verwendet. Die Einkristalle waren parallel zur kristallographischen 100-Ebene poliert und wurden in den Größen 5 x 5 x 0,5 mm und 10 x 10 x 0,5 mm eingesetzt. Für SIMS-Messungen und Mikroelektroden-Impedanz-Spektroskopie wurden einseitig polierte Substrat-Plättchen verwendet, bei der Makro-Impedanzspektroskopie wurden beidseits polierte YSZ-Einkristalle eingesetzt.

6.1.1 PLD

Die LSC-Schichten wurden mittels gepulster Laserdeposition (engl.: pulsed laser deposition, PLD) auf der polierten Seite des Elektrolyten abgeschieden (Abb. 11). Das YSZ-Substrat wurde auf dem Heiztisch positioniert und das Target in die drehbare Halterung geschraubt. Dann wurde der Rezipient auf 10^{-5} mbar evakuiert, um Verunreinigungen zu entfernen. Vor dem Start der Beschichtung wurde im Sauerstoff-Gasstrom ein Druck von 0,4 mbar eingestellt. Der Heiztisch wurde eingeschaltet und die Oberflächentemperatur des Substrats mit einem Pyrometer während der gesamten Prozedur direkt an der zu beschichtenden Oberfläche gemessen. Es wurden Abscheidetemperaturen im Bereich von 350°C bis 700°C gewählt.

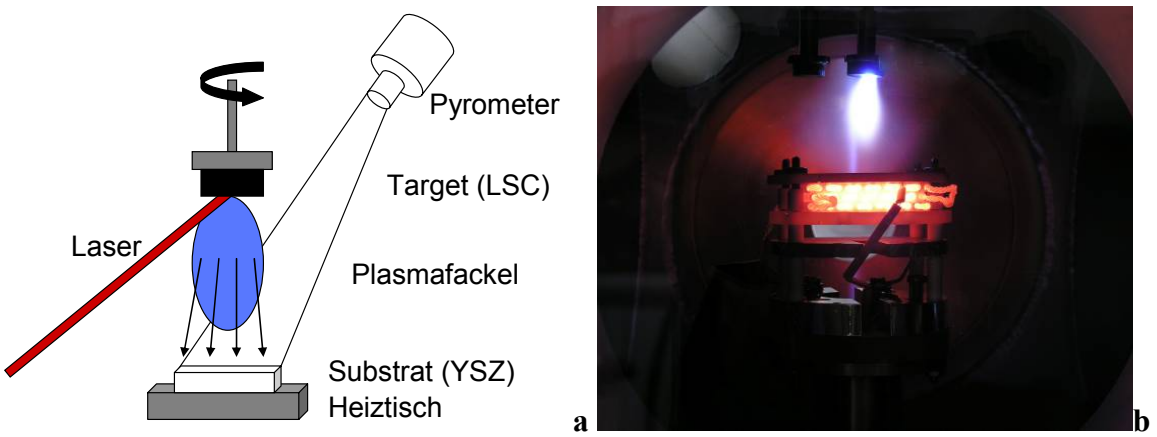


Abbildung 11: Schema des PLD-Prozesses(a), Foto der Probenkammer während einer Beschichtung(b)

Als Laser-Target wurde ein runder $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ Pressling mit 1,0 cm Durchmesser verwendet. Das Material für das Target wurde von Alexander Opitz nach Pecchini [25] aus La_2O_3, $SrCO_3$ und Cobalt-Pulver hergestellt und anschließend verpresst und gesintert. Das Target wurde 5,0 cm über dem Substrat eingeschraubt und während dem Laserbeschuss gedreht, um gleichmäßigen Abtrag zu gewährleisten.

Es wurde ein KrF-Excimerlaser (UV 248nm) COMPex Pro201 der Firma Lambda Physics verwendet. Die Laserenergie betrug 400 mJ pro Puls am Laserausgang und 150 mJ am Eingang zum Rezipienten, die Intensität am Target lag bei etwa 1,5 Jcm^{-2}. Es wurde für die Beschichtung eine Pulsrate von 5 Hertz gewählt. Durch Variation der Beschichtungsdauer konnten unterschiedlich dicke Schichten erzeugt werden. Meist wurde eine Beschichtungszeit von 25 Minuten gewählt, was einer Schichtdicke von 200 nm entsprach. Im Laufe der Arbeit traten jedoch Probleme im PLD-Prozess auf. Schichten, die von April bis August 2009 abgeschieden wurden, entsprachen nicht den Dicken davor abgeschiedener Schichten. Es trat eine deutliche Abnahme der Abscheiderate im PLD-Prozess auf, und da dies lange Zeit unbemerkt passierte, wurden dadurch dünnere Schichten als gewünscht hergestellt. Betroffen von diesem Phänomen sind die Proben ab MK 18, die eine graduelle Dickenabnahme bis zu etwa 50 nm statt der erwarteten 200 nm zeigen. Ebenfalls betroffen sind die LEIS und XPS-Proben, die eine Schichtdicke von rund 100 nm aufweisen. Durch die kleinere Schichtdicke ist eine stärkere Degradation der Schichten aufgetreten [1].

6.1.2 Lithographie

Das Messen von Impedanzspektren an Mikroelektroden bietet die in Kapitel 6.3.1 erwähnten Vorteile. Zur Herstellung dieser Mikroelektroden wurden dichte LSC-Filme mittels Photolithographie strukturiert. Es wurden die in Abb. 12 beschriebenen Arbeitsschritte durchgeführt.

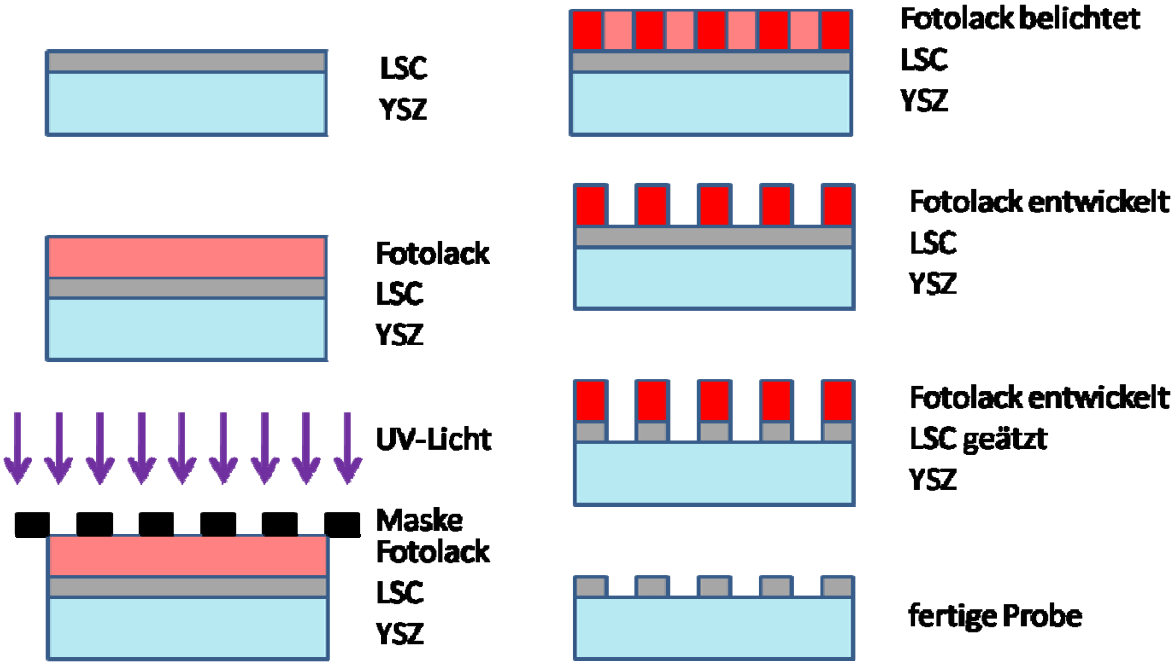


Abbildung 12: Arbeitsschritte der photolithographischen Mikrostrukturierung von LSC-Elektroden

Den Ausgangspunkt bildet eine Probe mit LSC auf YSZ. Auf die LSC-Schicht wurde mittels spin-coating eine dünne Schicht Photolack aufgebracht. Die Probe wird dazu zentral auf einer rotierenden Scheibe positioniert und mittels Vakuum angesaugt und fixiert. Bei 3000 Umdrehungen pro Minute wurden 60 µl Fotolack mit einer Pipette aufgetropft und die Rotation für 33 s aufrecht erhalten. Die Schicht aus feuchtem Fotolack wurde bei 100°C für 2 min am Heiztisch ausgehärtet. Danach wurde eine Lithographiemaske über der Probe fixiert, und diese dann für 80 s unter einer Hochdruck Hg-Dampf UV-Lampe bei 350 W Leistung bestrahlt. Dadurch wurde der Fotolack an den unbedeckten Stellen belichtet. Im anschließenden Entwicklungsschritt wurde nun bei 60-70 s Entwicklungszeit der unbelichtete Fotolack entfernt. Danach wurde die LSC-

Schicht entweder mit verdünnter Salzsäure oder unter Ar^+-Ionenbeschuss selektiv an den Stellen geätzt, wo kein ausgehärteter Schutzlack vorhanden war. Es wurde 0,15 mol/l HCl für 50 s oder alternativ mit 4 kV beschleunigte Ar^+ Ionen bei 1 µA für 45 min (Gen Plasma Source, TECTRA Industrietechnik GmbH, Dillingen/Saar, Deutschland) verwendet. Der entwickelte Fotolack wurde dann in 3 Minuten im Ultraschallbad in Aceton gelöst, und schließlich wurden durch Aufblasen von Stickstoff Acetonreste von der fertigen Probe entfernt. Auf diese Weise wurden in dieser Arbeit LSC-Mikroelektroden mit Durchmessern von 10-200 µm hergestellt (Abb. 13). Die meisten Messungen wurden an 200 µm Elektroden durchgeführt.

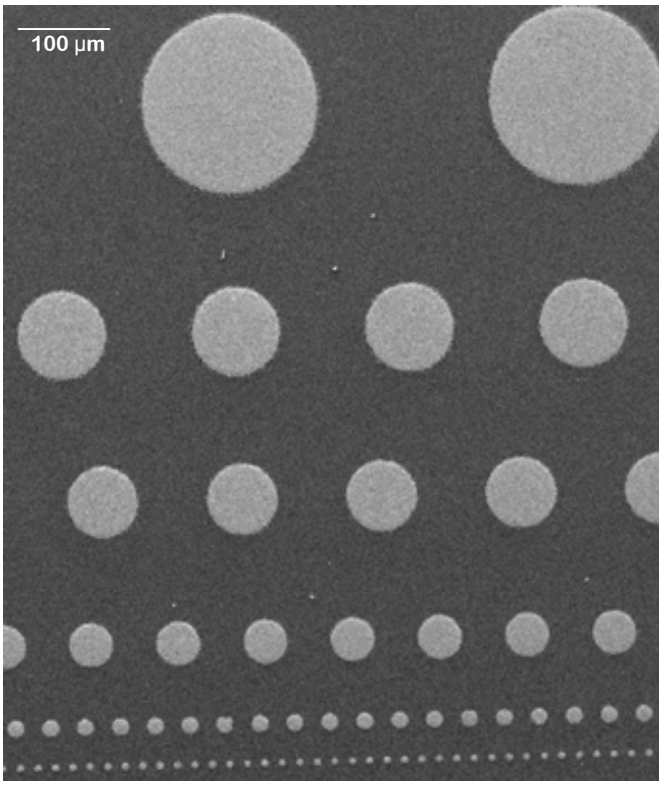


Abbildung 13: Mikroelektroden verschiedener Größe [22]

6.2 Experimentelle Details zu den Messmethoden

6.2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS

Die impedanzspektroskopischen Messungen wurden mit einem Alpha-A High Performance Frequency Analyzer (Novocontrol Technologies, Deutschland) mit einem Impedanzwandler ZG2 (Novocontrol Technologies, Deutschland) durchgeführt. Es wurden sowohl Proben mit Elektroden im Millimeter-Maßstab als auch Mikroelektroden untersucht. In beiden Versuchsanordnungen wurde bei einer Amplitude von 10 mV im Frequenzbereich von 10^6 Hertz bis 0,1 Hertz gemessen, für Mikroelektroden-Proben mit hohen Polarisationswiderständen wurde der Frequenzbereich auf 10^6 Hertz bis 0,01 Hertz erweitert.

6.2.1.1 Mikro - Impedanzspektroskopie

Um Impedanzspektroskopie an Mikroelektroden mit Durchmessern von 50-200 µm zu betreiben, wurde eine spezielle Messanordnung (Abb. 14) verwendet.
Die elektrische Kontaktierung erfolgte durch mit Gold beschichtete Edelstahlnadeln (EGON, Pierenkemper GmbH, Ehringshausen, Deutschland). Zur genauen Positionierung der Nadeln auf der Probe wurde unter dem Mikroskop (FS 70Z-S, Mitutoyo, Japan) mit sogenannten Mikromanipulatoren (Mitutoyo, Japan) gearbeitet. Dadurch ist im µm-Bereich eine exakte Positionierung der Nadeln in alle drei Raumrichtungen und somit die elektrische Kontaktierung der Probe möglich. Die Probe lag während der Messung auf einem Mikroofen (TS1500 der Firma Linkam Scientific Instruments Ltd., Großbritannien), um die Messtemperaturen von 400-650°C zu gewährleisten. Zur Verbesserung der Signalqualität der Impedanz-Messungen wurde während der Messung ein Schirmnetz über der Probe eingesetzt.

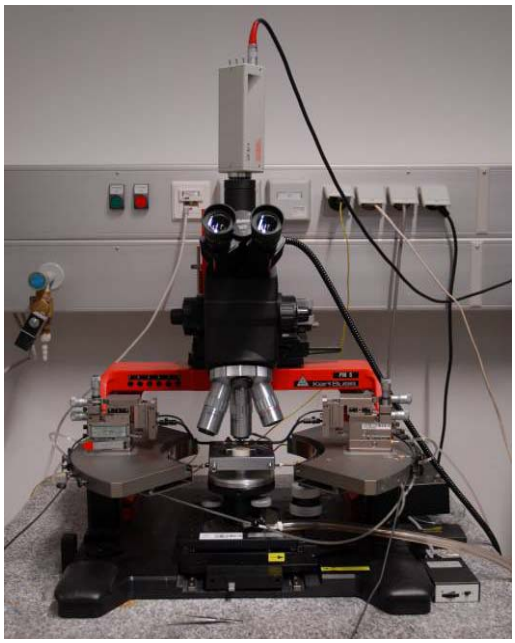
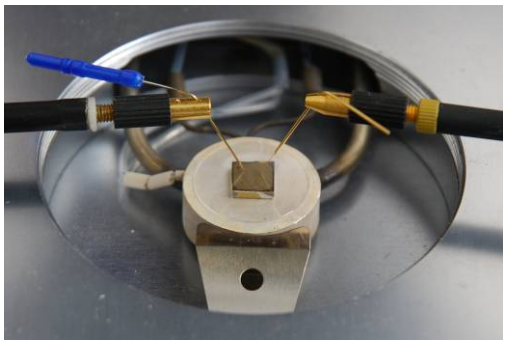

a

b

Abbildung 14: Foto der Messanordnung bei der Impedanzmessung an Mikroelektroden (a) und Detailaufnahme einer Probe mit Mikroelektroden auf beheiztem Probentisch kontaktiert mit vergoldeten Stahlnadeln (b)

6.2.1.2 Makro - Impedanzspektroskopie

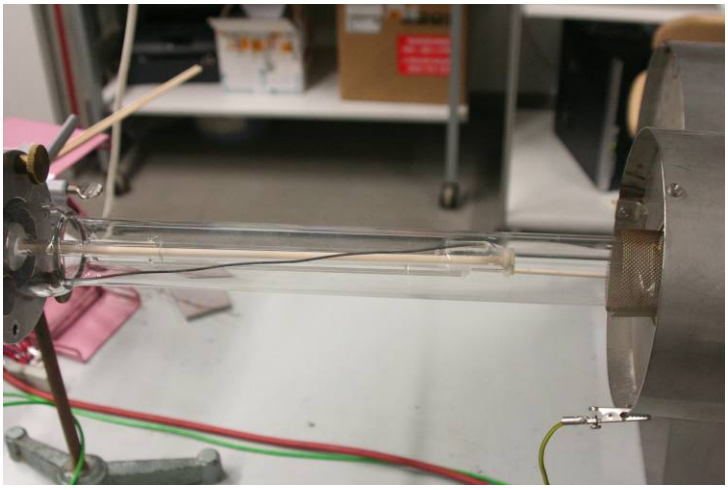


Abbildung 15: Messanordnung zur Makro-Impedanz-Messung, im Glaszylinder ist der Platz zur Positionierung der Proben und das Thermoelement, am rechten Bildrand der Ofen erkennbar

Es wurden auch makroskopische EIS-Messungen an unstrukturierten, dichten Schichten durchgeführt. Dazu wurden beidseitig mit LSC beschichtete YSZ-Plättchen der Größe 5 x

5 x 0,5 mm verwendet. Die Probe wurde in einem Glaszylinder mittels Federkraft zwischen zwei Platinblechen elektrisch kontaktiert. Der gesamte Glaszylinder in dem auch ein Thermoelement vorhanden war, um die Temperatur in der Messanordnung zu verfolgen, wurde in einem Ofen platziert (Abb. 15). Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts wurde die Messung gestartet.

6.2.2 Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS

Die Messungen für diese Arbeit wurden an einem Gerät ToF-SIMS^{V} der Firma ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland durchgeführt (Abb. 16).

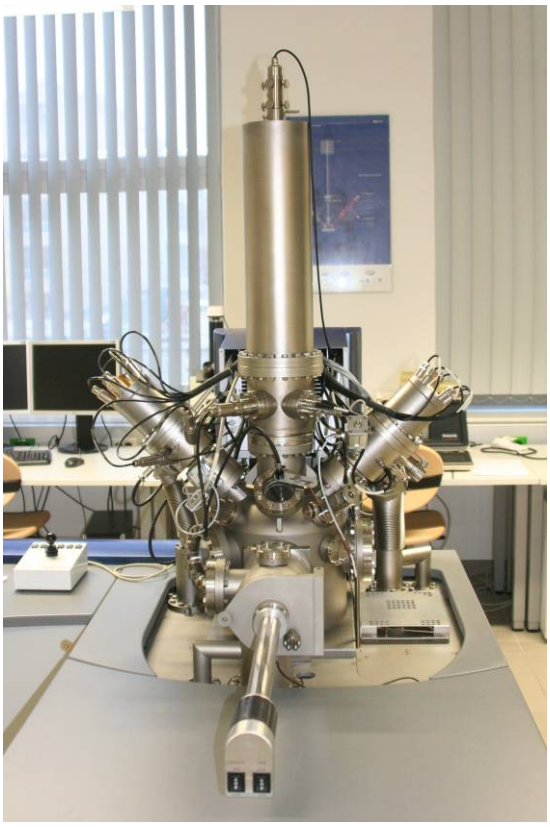


Abbildung 16: TofSIMS^{V} an der TU Wien. Im Vordergrund ist die Vakuumschleuse zu sehen, die drei Säulen von links nach rechts: LMIG, Analysator, DSC.

Es wurden zwei verschiedene Probenträger für SIMS-Messungen verwendet. Der sogenannte Backmount, bei dem die Proben von der Rückseite eingebaut werden, wurde

bei den meisten Messungen verwendet. Der Probenträger bietet Platz für etwa 15 Proben und weist zusätzlich fünf verschiedene Stellen auf, die für das Einrichten der Ionenstrahlen (beam-alignment) von Bedeutung sind. Für die Messserie bei verschiedenen Temperaturen wurde an einem Messtag die sogenannte Cooling-Stage, ein Probenträger der gekühlt und beheizt werden kann und nur Platz für eine Probe bietet, verwendet.

6.2.2.1 Vorbereitungen vor einer Messung

Die Proben wurden zunächst in den Probenträger eingebaut, und durch Kippen des Probenträgers überprüft, ob sie fixiert waren. Dann wurde Stickstoff aufgeblasen, um Staubteilchen von der Oberfläche zu entfernen. Der Probenträger wurde danach über eine Vorkammer in die Hauptkammer eingeschleust.
Nach dem Vorheizen der LMIG und der DSC sowie dem Starten des Analysators folgte das beam-alignment, um die Ionenstrahlen mittels Blenden und einer speziellen Ionenoptik einzurichten. Die Einstellung erfolgte je nach verwendetem Messmodus unter Verwendung von Cup, A-Grid, Mesh, Ag-Cross und einem Si-Einkristall. Ziel des beam-alignment ist ein möglichst intensiver und fokussierter Strahl an Bi^+ Ionen bzw. Bi^+-Clustern aus der LMIG, dessen Treffpunkt auf der Probe exakt mit der Mitte des Bildes eines optischen Mikroskopes als auch mit dem Treffpunkt des ebenfalls möglichst intensiven und fokussierten Strahls der Sputterionen aus der DSC zusammenfällt. Nur dann sind sinnvolle Messungen möglich. Die Ionenströme der LMIG und DSC wurden gemessen und notiert. Danach wurde die Flood-Gun vorgeheizt und 12 V als Beschleunigungsspannung gewählt. Eine relevante Probenstelle wurde zum Treffpunkt der Ionenstrahlen bewegt, die Höhe (Z) über das Abbild des Messstrahls am Detektor kontrolliert und danach wurde die Messung gestartet.

6.2.2.2 Vorversuche

Am Beginn der Untersuchungen wurden viele Messparameter wie die Bi-Cluster, die Ausgangsstromstärke des Bi-Strahls und der Messmodus sowie die Intensität des Sputterionenstrahls variiert, um die optimalen Messbedingungen zu ermitteln.
Neben den Signalen der drei Kationen in der Probe, Co, La und Sr, wurden auch deren Oxide (CoO, SrO, LaO), sowie höhere Cluster aus Co, La, Sr und O und auch die Cäside (CoCe, LaCe, SrCe) untersucht. Eine Probe wurde im Temperaturbereich von -130°C bis 450°C gemessen, um mögliche Veränderungen des Sekundärionensignals mit der Temperatur zu beobachten.

6.2.2.3 ^{18}O Isotopenaustauschprofile

Einseitige Schichten von LSC auf YSZ wurden in einen Glaszylinder eingebracht und auf 200°C erhitzt, danach wurde dieser evakuiert und für 10 min 200 mbar „normaler“ Sauerstoff der natürlichen Isotopenzusammensetzung (>99% $^{16}O_2$) eingebracht (Preannealing). Danach wurde erneut evakuiert und nun mit 200 mbar $^{18}O_2$ gefüllt. Nach 10 min wurde die Apparatur geöffnet und die dünne Probe auf einer Keramikfliese auf Raumtemperatur abgeschreckt, um damit den Austausch mit Luftsauerstoff zu verhindern. Danach wurden die Proben mittels ToF-SIMS untersucht. Die Spektren wurden im negative-mode erstellt. Es wurde die Cäsium - Sputtergun verwendet, und die Messungen wurden mit Bi^+ im Burst-Alignment Modus durchgeführt, einerseits um eine möglichst gute laterale Auflösung zu gewährleisten, andererseits wäre im high-current-bunched Modus in diesem Fall ein scharfes, extrem starkes Signal für ^{16}O zu erwarten, das bereits über der Sättigungsgrenze des Detektors läge.

6.2.2.4 Messparameter

Für die verschiedenen Messungen erwiesen sich schließlich folgende Einstellungen (Tab. 2) als gut geeignet. Es wurde Tiefenprofile im sogenannten Interlaced-Modus gemessen, dabei wurde zunächst mit dem Bi-Strahl gemessen, dann für eine Sekunde mit O_2^+ oder Cs^+ gesputtert und nach einer Sekunde Pause die Prozedur wiederholt.

Messung	Kationenprofil (Oberfläche)	Kationenprofil (bis Interface)	Cäside	^{18}O Profile
LMIG Messmodus	HCBU	HCBU	HCBU	BA
LMIG Ausgangsstrom	0,5 µA	0,5 µA	1,0 µA	1,0 µA
LMIG Bi-Cluster	Bi_3^+	Bi_3^+	Bi_3^+	Bi^+
LMIG Stromstärke	0,25-0,4 pA	0,25-0,4 pA	0,4-0,5 pA	0,25-0,4 pA
LMIG Rastergröße	100 x 100 µm	100 x 100 µm	100 x 100 µm	150 x 150 µm
TOF - Analysator	positive	positive	positive	negative
DSC Sputterionen	O_2^+	O_2^+	Cs^+	Cs^+
DSC Spannung / Stromstärke	500 V/ 90-100 nA	1000V/ 220-260 nA	250V/ 30-40 nA	500V/ 60-90 nA
DSC Rastergröße	300 x 300 µm	300 x 300 µm	300 x 300 µm	500 x 500 µm

Tabelle 2: SIMS-Parameter bei den verschiedenen Messungen

6.2.3 Atomkraftmikroskopie AFM

Die Fragestellung nach der Morphologie und der Rauheit der mittels PLD abgeschiedenen LSC-Schichten war ausschlaggebend für die Messungen am Rasterkraftmikroskop. Die Messungen wurden unter Leitung von Prof. Friedbacher durchgeführt. Vor der Untersuchung wurde die Probenoberfläche durch Aufblasen von Stickstoff von eventuell anhaftenden Staubteilchen befreit. Beim Gerät handelte es sich um ein NanoScope V Multimode der (Veeco Instruments, USA). Alle Messungen wurden an Luft im tapping-mode durchgeführt. Es wurde eine Si-Spitze mit einem spezifizierten Krümmungsradius ≤ 5 nm verwendet.

6.2.4 Rasterelektronenmikroskopie REM

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probe geführt. Die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe wird genutzt, um ein vergrößertes Abbild der Probenoberfläche zu erzeugen. In den Aufnahmen, die im Laufe dieser Arbeit erstellt wurden, lag das Hauptaugenmerk auf der Morphologie der Oberfläche, in gekippten Aufnahmen konnte die Struktur und der Aufbau der gesamten LSC-Schicht genauer untersucht werden. Die Messungen wurden von Elisabeth Eitenberger am FEI Quanta 200 FEGSEM an der Universitären Service-Einrichtung für Transmissionselektronenmikroskopie (USTEM) der TU-Wien durchgeführt.

6.2.5 Niederenergetische Ionenstreuung LEIS

In Kooperation mit Dr. Ewald Niehuis und Philipp Brüner von Ion-TOF GmbH Münster wurden LSC Proben mittels LEIS analysiert. Nach den Ergebnissen aus den ToF-SIMS Messungen schien LEIS das geeignete Messverfahren zu sein, um Veränderungen an der Oberfläche zu verifizieren.

Es wurden vier Proben analysiert, je zwei waren bei 450°C bzw. 650°C abgeschieden, davon war je eine Probe 5 Minuten bei 600°C getempert, die andere für 3 Tage bei 600°C (Tab. 3). Besonderes Augenmerk sollte auf das Sr:La Verhältnis in der ersten Atomlage gelegt werden. Die Proben wurden von Philip Brüner gemessen.

Probe	Abscheidetemperatur	Temperaturbehandlung
MK1	450°C	5 min / 600°C
MK2	450°C	3 Tage / 600°C
MK3	650°C	5 min / 600°C
MK4	650°C	3 Tage / 600°C

Tabelle 3: Probenübersicht LEIS

Unmittelbar vor den jeweiligen Messungen wurden die Proben mit atomarem Sauerstoff thermischer Energie aus einer Plasmaquelle behandelt. Dies entfernt Verunreinigungen, insbesondere adsorbierte Kohlenwasserstoffe und bringt die Probe in einen vollständig oxidierten Zustand, ohne die Zusammensetzung der ersten Monolage zu verändern. Da kein Unterschied zwischen einer Behandlung für 10 Minuten und 20 Minuten festgestellt werden konnte, wurde für die Proben eine Behandlungszeit von 10 Minuten gewählt.
An allen vier Proben wurden LEIS-Messungen mit $^{4}He^{+}$ und $^{20}Ne^{+}$ als Streuionen durchgeführt. Die Messungen mit Helium dienten in erster Linie der Identifikation von Verunreinigungen, da besonders leichte Elemente mit $^{4}He^{+}$ Streuionen besser sichtbar sind, die Messungen mit $^{20}Ne^{+}$ wurden zur Ermittlung des Sr:La Verhältnisses herangezogen. Die Streuionendosis wurde so gewählt, dass weniger als 2% einer Monolage durch Sputtern abgetragen wurde. Die Messung fand daher im quasistatischen Limit statt.

6.2.6 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie XPS

In Zusammenarbeit mit Dr. Rotraut Merkle und JongHoon Joo vom Max Planck Institut für Festkörperforschung Stuttgart, Deutschland wurden vier Proben mittels XPS am Synchrotron BESSY II in Berlin untersucht. Die Proben waren äquivalent zu den vier LEIS-Proben, je zwei Proben waren bei 450°C abgeschieden, zwei bei 650°C, davon wurde je eine Probe für 5 Minuten sowie eine für 3 Tage bei 600°C getempert (Tab. 4). Die Messungen am Synchrotron, sowie die Auswertung wurden von Dr. Rotraut Merkle und JongHoon Joo durchgeführt.

Probe	Abscheidetemperatur	Temperaturbehandlung
M01	450°C	5 min / 600°C
M02	450°C	3 Tage / 600°C
M03	650°C	5 min / 600°C
M04	650°C	3 Tage / 600°C

Tabelle 4: Probenübersicht XPS

Die Untersuchungen wurden in einer speziellen „Hochdruck“ XPS Messanordnung untersucht [28]. Die Messanordnung erlaubt Temperaturen bis zu 700°C und das Erstellen von Tiefenprofilen bis zu 2 nm ohne zu sputtern und dadurch ohne Sputter-Artefakte. Insbesondere sind außerdem Gasdrücke bis in den Millibar-Bereich möglich, für XPS-Messungen ist normalerweise Ultrahochvakuum im Bereich von 10^{-9} mbar nötig. Es ergeben sich mehrere Vorteile aus dieser speziellen Messanordnung. Einerseits ist das System wesentlich näher an den üblichen Operationsbedingungen einer Festoxid-Brennstoffzelle. Neben der erhöhten Temperatur, spielt insbesondere der Sauerstoffpartialdruck eine entscheidende Rolle für LSC-Elektroden. Ein weiterer Vorteil ist die selbstreinigende Wirkung auf die Oberfläche, organische Verunreinigungen oder Karbonate zersetzen sich bei geeigneten Bedingungen. Durch Messungen unter Zusatz von 0,05 mbar H_2O wurde auch der Einfluss von Wasserdampf auf die unterschiedlichen Elektroden untersucht.

7. Ergebnisse und Interpretation

7.1 Morphologie der LSC-Schichten

Da bereits auf Arbeiten mit LSC auf YSZ in unserer Arbeitsgruppe, vor allem von Judith Januschewsky[2] aufgebaut werden konnte, wurden nur wenige Messungen zur Charakterisierung der Morphologie der Schichten am Rasterelektronenmikroskop und am Rasterkraftmikroskop durchgeführt.

7.1.1 Rasterelektronenmikroskop SEM

Um die Morphologie der Oberfläche zu bestimmen wurden die LSC-Schichten am Raster-Elektronenmikroskop untersucht. Es wurden keine Poren oder Risse in den Schichten festgestellt. Auf gekippten Aufnahmen wurde säulenartiges Wachstum der LSC-Schichten, das bei PLD-Schichten oft vorkommt, beobachtet.
Der Durchmesser der Säulen variiert von etwa 30-40 nm für LSC-Schichten die bei moderaten Temperaturen unter 500° hergestellt wurden bis zu Säulendurchmessern von 70 nm bei den höchsten Abscheidungstemperaturen von etwa 700°C und kann aus der Draufsicht auf die Schichten ermittelt werden.

Mit thermischer Behandlung nach der Herstellung ändert sich die Morphologie der Oberfläche nur sehr wenig. Abb. 17 zeigt eine Serie von vier Proben. Die Probe 34a wurde nach dem PLD-Prozess nicht weiter behandelt, die Probe 34b wurde für 5 min bei 600°C getempert. Die dritte und vierte Probe (34c und 34d) wurden jeweils für 3 Tage bei 600°C getempert, Probe 34d wurde anschließend für 5 s in verdünnter HCl (0,15 mol/l) geätzt (entspricht ca. 20 nm). Der Kontrast im Bild der geätzten Probe 34d ist besonders schwach. Dies liegt vermutlich daran, dass durch das Ätzen besonders die exponierten Stellen entfernt werden, die Probe weist eine weniger strukturierte Oberfläche auf.

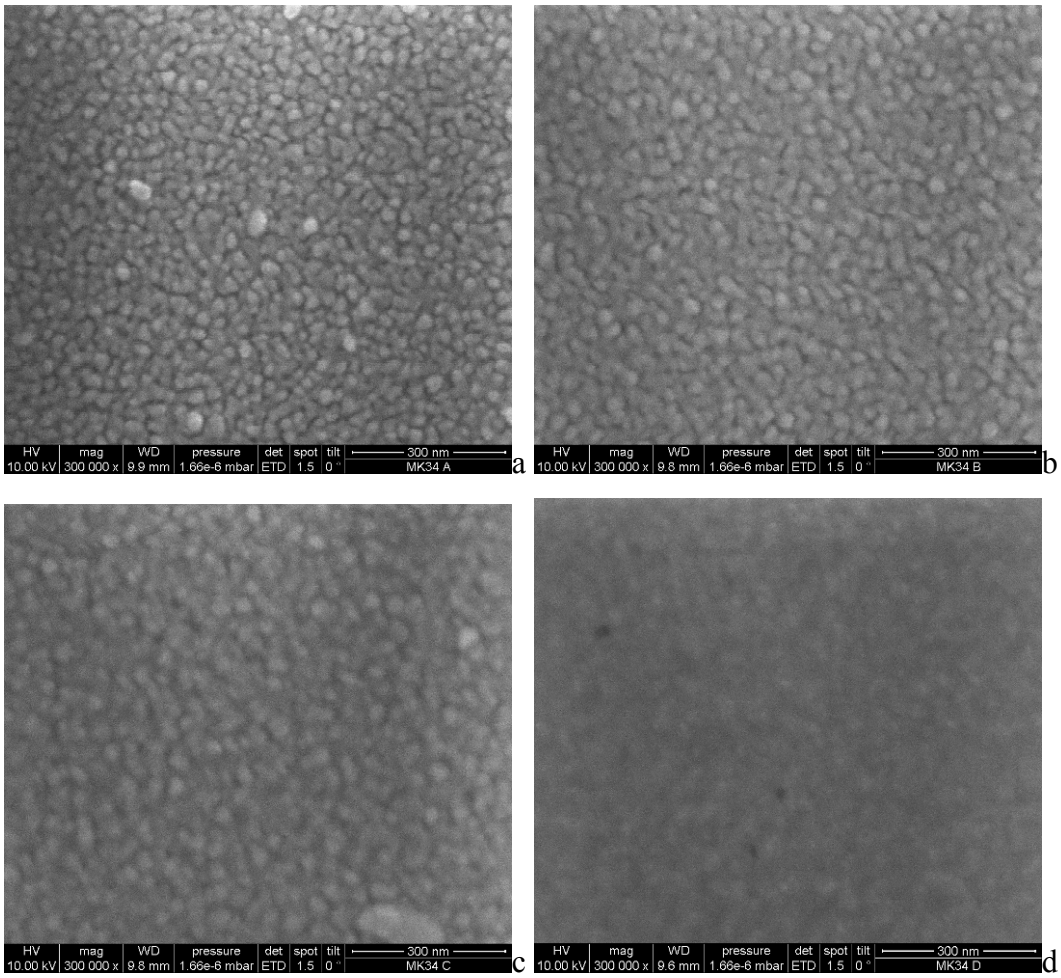


Abbildung 17: Proben MK34 a, b, c, d, Vier LSC-Schichten auf YSZ jeweils bei 450°C abgeschieden jedoch mit unterschiedlicher Nachbehandlung: a: unbehandelt, b: 5 min bei 600°C, c: 3 d bei 600°C, d: 3 d bei 600°C, 5 s verd. HCl.

7.1.2 Atomkraftmikroskop AFM

Die Messungen am AFM wurden durchgeführt, um die Rauheit der LSC-Schichten zu bestimmen. Die mittlere Oberflächen-Rauheit R_a der polierten YSZ-Einkristalle war vom Hersteller mit 0,095 nm angegeben. In Abhängigkeit von den Abscheidungsparametern und der thermischen Nachbehandlung der Proben betrug die Rauheit R_a zwischen 2 und 9 nm. Es wurden folgende Proben (Tab. 5) jeweils an zwei verschiedenen Stellen gemessen.

Probe	Abscheidetemperatur	Dicke	Rauheit R_a	
MK01	680°C	40 nm	6,2 nm	4,7 nm
MK06	600°C	200 nm	7,0 nm	6,7 nm
MK08	400°C	200 nm	2,5 nm	2,5 nm
MK09	500°C	200 nm	2,9 nm	3,0 nm

Tabelle 5: Probenübersicht AFM, die Rauheiten R_a wurden an je zwei Stellen der Proben gemessen.

Die Rauheiten der Proben scheinen mit steigender Abscheidetemperatur zuzunehmen. Die Abnahme von R_a von MK06 zu MK01 mit steigender Abscheidetemperatur hängt höchstwahrscheinlich mit der geringeren Dicke der Probe MK01 zusammen.

Die Bilder der Proben MK06, MK08 und MK09 zeigen ähnliche Strukturen wie bereits die SEM-Aufnahmen. Man erkennt regelmäßige Erhebungen an der Oberfläche, die in ihrer Größe den Säulen entsprechen, die in den SEM-Bildern erkennbar waren. Die Probe MK01 (Abb. 18) hingegen zeigt eine andere Oberflächenbeschaffenheit. Hier liegen große Erhebungen unregelmäßig verteilt auf eher glattem Hintergrund vor. Aufgrund ihrer Form könnte es sich bei diesen Erhebungen um kristalline Ausscheidungen handeln. Wegen der unregelmäßigen Verteilung großer Erhebungen wurden an verschiedenen Messbereichen auf der Probe unterschiedliche Rauheiten ermittelt.

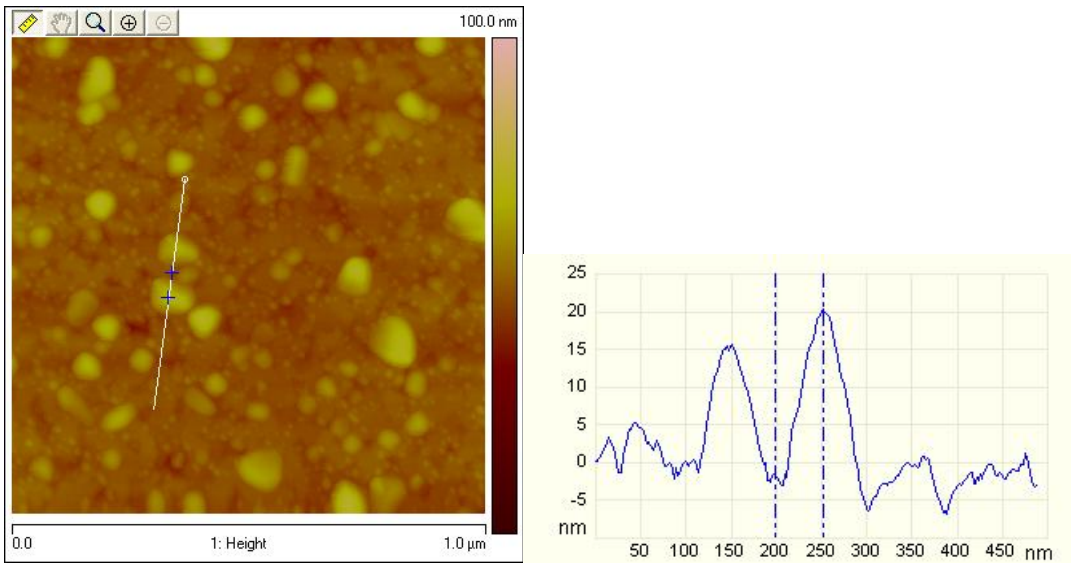


Abbildung 18: AFM-Bild und Linescan der Probe MK01, R_a = 4,7 nm.

Die Höhe der möglichen Ausscheidungen ist aus dem entlang der Linie im Bild im sogenannten Linescan auf der rechten Seite ersichtlich und beträgt knapp über 20 nm. Die laterale Ausdehnung beträgt etwa 100 nm. Elektrochemische Impedanzspektren der Probe zeigten dass der Polarisationswiderstand der Elektroden mit 13 Ωcm^2 sehr hoch liegt.

Bei Probe MK06 (Abb. 19) sind vergleichbare Strukturen zu den SEM-Aufnahmen aus dem vorigen Kapitel zu erkennen. Die Größe dieser Strukturen stimmt gut mit den zu erwarteten Werten von etwa 60 nm für eine bei 600°C abgeschiedene Schicht überein. Die Höhe der Strukturen beträgt etwa 15 nm, die Rauheit wurde zu R_a=6,7 nm ermittelt.

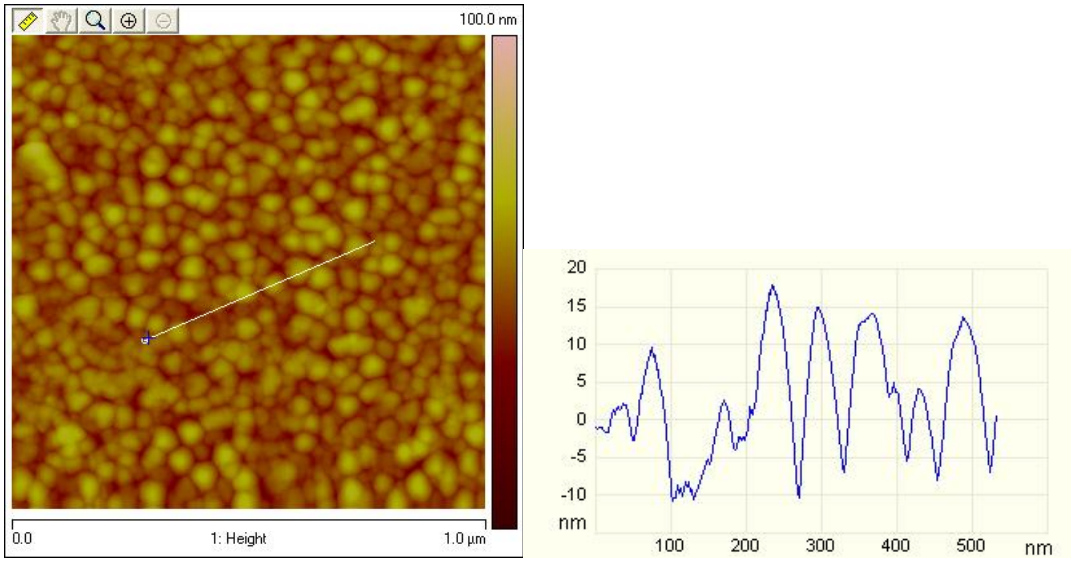


Abbildung 19: AFM-Bild und Linescan der Probe MK06, R_a = 7,0 nm.

Die beiden Proben MK08 (Abb. 20) und MK09 (Abb. 21), die bei 400°C und 500°C abgeschieden wurden, zeigen eine sehr ähnliche Oberflächenbeschaffenheit. Die Strukturen in MK08 sind etwas feiner, die laterale Ausdehnung der Erhebungen ist in beiden Proben sehr ähnlich und liegt im Bereich von 40 nm. Die Gesamthöhe dieser Strukturen beträgt bei MK08 etwa 8-12 nm bei MK09 bei 10-15 nm.

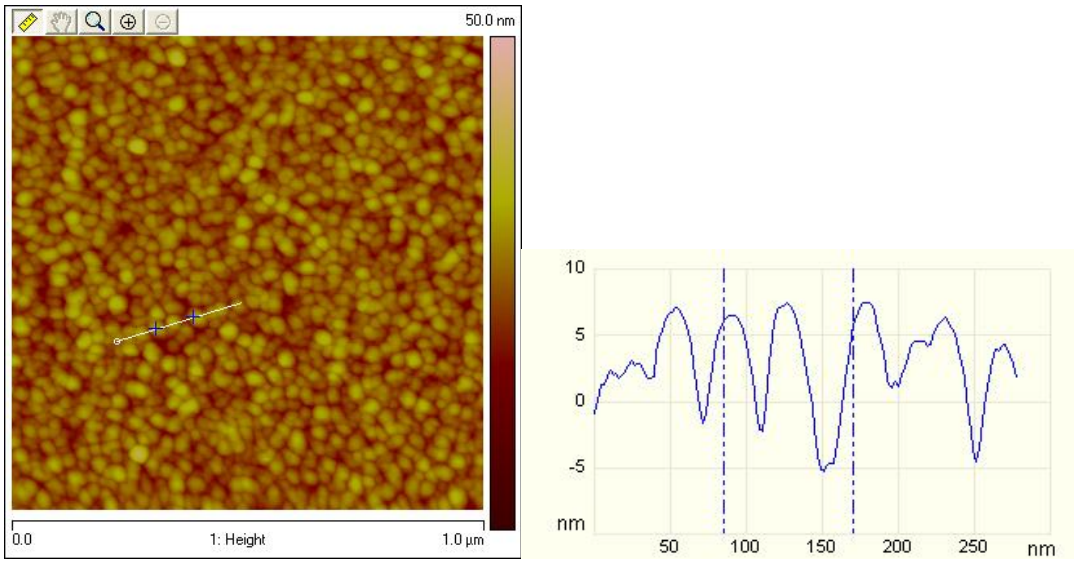


Abbildung20: AFM-Bild und Linescan der Probe MK08, R_a = 2,5 nm.

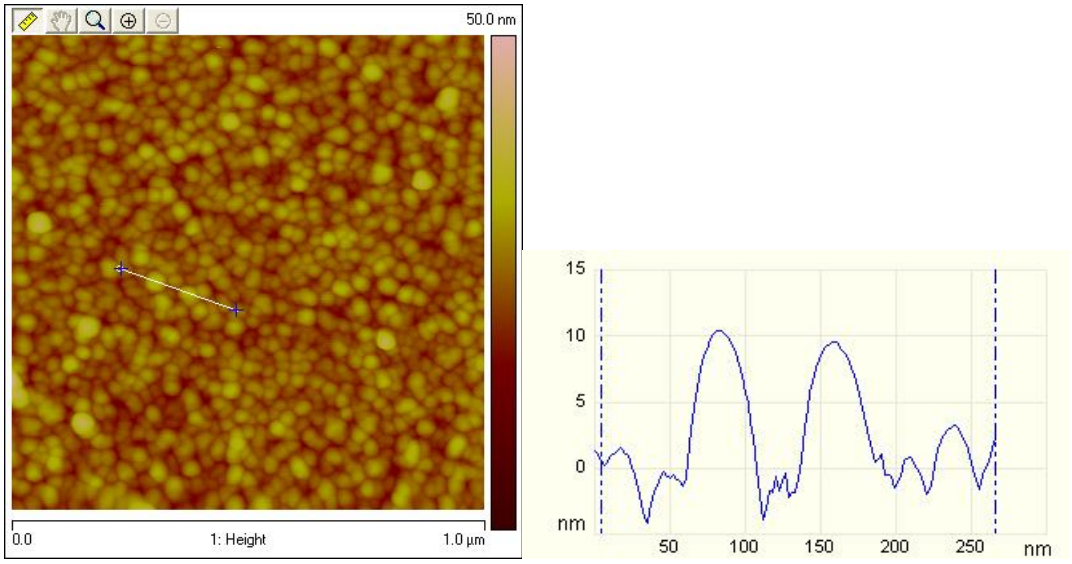


Abbildung 21: AFM-Bild und Linescan der Probe MK09, R_a = 3,0 nm.

7.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS

Impedanzspektroskopische Messungen bei 600°C an Luft waren das Werkzeug zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere der Sauerstoffaustauschkinetik von dichten LSC-Schichten.

7.2.1 Auswertung der EIS-Spektren

Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte im Programm ZView2 (Scribner Associates, USA). Es wurden drei verschiedene Prozesse unterschieden. Bei den höchsten Frequenzen wurde ein Widerstand gemessen, der dem Elektrolyten YSZ zugeordnet werden konnte (R1). Die verwendeten Ersatzschaltbilder sind Vereinfachungen von komplizierteren Ersatzschaltbildern[31][32], die sich aus Berücksichtigung aller elektrochemischen Prozesse für den vorliegenden Fall ergeben.
Bei Messungen an Proben die bei über 500°C abgeschieden worden waren, folgte nun ein kleiner Halbkreis, der der Phasengrenzfläche zwischen LSC und YSZ zugeordnet werden konnte (RQ2). Bei tiefen Frequenzen zeigte sich ein Halbkreis der in seiner Größe sehr variabel war, und dessen Durchmesser dem Polarisationswiderstand an der Oberfläche von LSC entspricht (R3). Die Halbkreise wurden im Ersatzschaltbild durch RQ-Glieder ($Z_Q=Q^{-1}(i\omega)^{-n}$) [40] simuliert, der Wert des Exponenten n lag üblicherweise im Bereich von $0,7 \leq n \leq 0,9$ für Q2 und bei $0,85 \leq n \leq 1$ für Q3 (für n=1 ergibt sich ein ideales RC-Glied). Die Widerstände der Einzelprozesse wurden im Programm ZView2 durch Fitten nach der non-linear-least-square Methode aus den Messwerten bestimmt (Abb. 22).

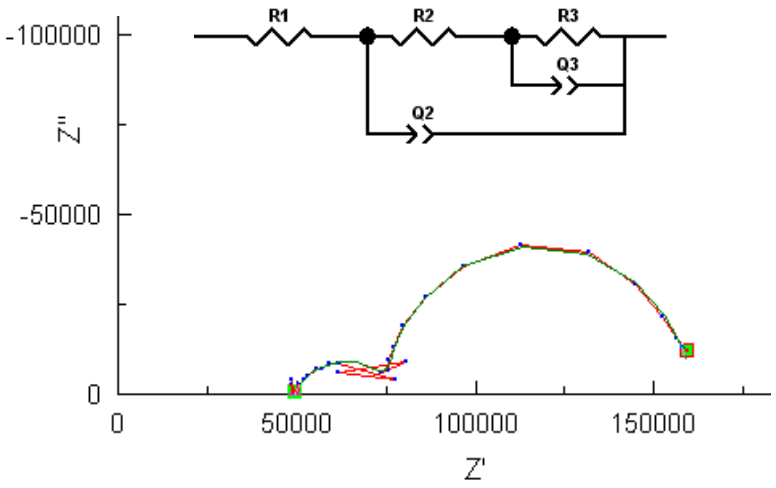


Abbildung 22: Mikro-Impedanzmessung der Probe MK11: 650°C abgeschieden, LSC auf YSZ (blaue Punkte/rote Linien) sowie Fit des Programms ZView (grün) nach dem Ersatzschaltkreis (oben).

Proben von LSC, das bei unter 500°C auf YSZ abgeschieden worden war, zeigten nur einen Halbkreis, der einem Oberflächenprozess, wie zum Beispiel Adsorption, Ionisierung oder Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter zugeschrieben werden konnte [27]. Da kein der Phasengrenzfläche zuzuordnender Widerstand erkennbar war, wurde ein einfacheres Ersatzschaltbild für die Ermittlung der Widerstände im Programm ZView verwendet (Abb. 23).

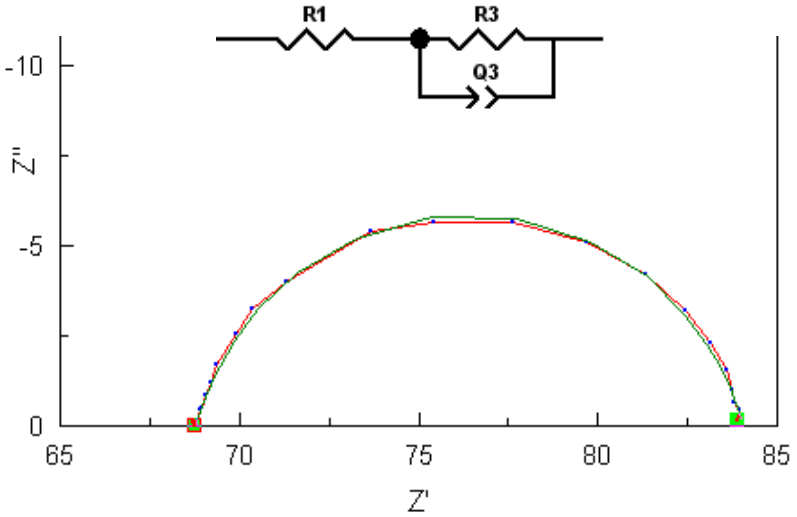


Abbildung 23: (b) Makro-Impedanzmessung der Probe MK34b: 450°C abgeschieden, LSC auf YSZ (blaue Punkte/rote Linien) sowie Fit des Programms ZView (grün) nach dem Ersatzschaltkreis (oben).

7.2.2 Einfluss der Abscheidetemperatur

In Übereinstimmung mit früheren Messungen in unserer Arbeitsgruppe[2] wurde beobachtet, dass LSC-Schichten die bei moderaten Temperaturen von 400-500°C abgeschieden wurden bei 600°C Messtemperatur extrem kleine Polarisationswiderstände bis zu 0,1 Ωcm^2 aufweisen. LSC-Schichten, die bei Temperaturen von 600-700°C abgeschieden wurden zeigen höhere Widerstände. Um die Unterschiede zwischen diesen LSC-Schichten zu untersuchen, wurden in Folge größtenteils Proben mit runden Mikroelektroden mit 200 µm Durchmesser, die bei 450°C bzw. 650°C abgeschieden worden waren, verglichen. Der Polarisationswiderstand der Proben (Tab. 6, Abb. 24) wurde gemittelt aus jeweils fünf Einzelmessungen bestimmt.

Probe	MK08	MK07	MK06	MK16
Abscheidetemperatur	400°C	500°C	600°C	650°C
Polarisationswiderstand R3	0,17 Ωcm^2	0,29 Ωcm^2	1,2 Ωcm^2	1,7 Ωcm^2

Tabelle 6: Abhängigkeit des Polarisationswiderstandes von LSC von der PLD-Abscheidetemperatur

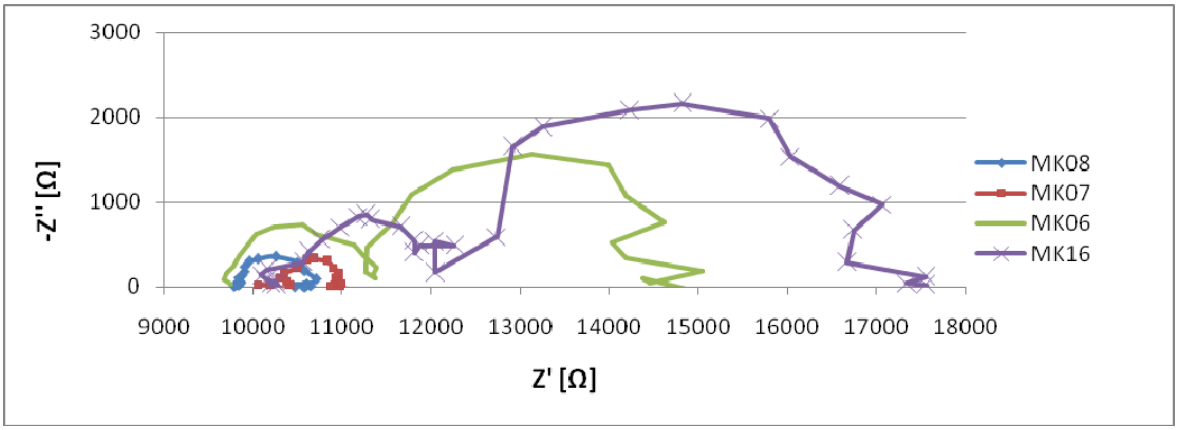


Abbildung 24: EIS-Spektren der Proben MK08(400°C), MK07(500°C), MK06(600°C), MK16(650°C), Messung jeweils an 200 µm Mikroelektroden (0,0314 mm²) an Luft bei 600°C.

7.2.3 Degradation

Als Degradation wird die Verschlechterung der Eigenschaften, in diesem Fall der Anstieg des Polarisationswiderstandes von LSC-Elektroden bei 600°C an Luft bezeichnet.

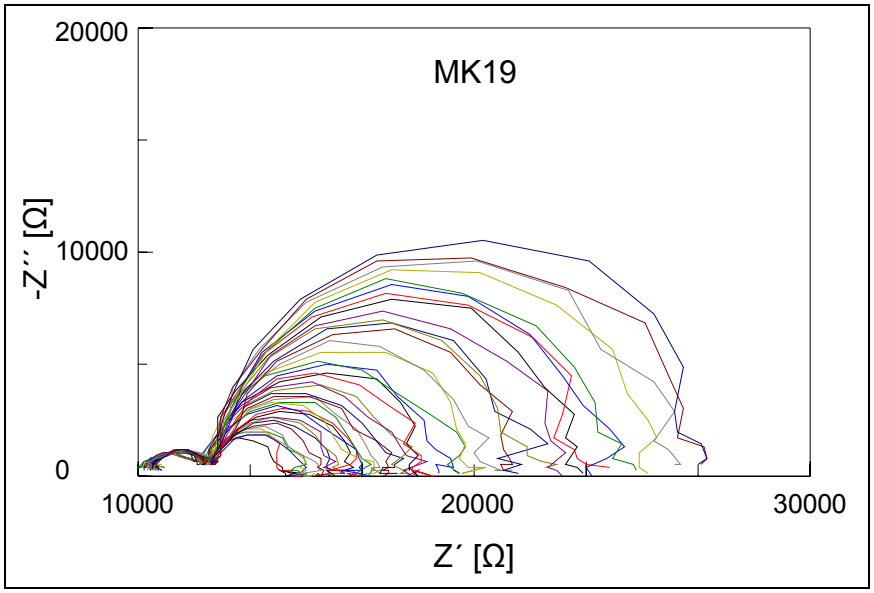


Abbildung 25: Degradation der Probe MK19(650°C) über 18h, Messung an 200 µm Mikroelektroden an Luft bei 600°C.

Abbildung 25 zeigt die Degradation der Probe MK19 (650°C Abscheidetemperatur) in den ersten 18 Stunden der Messung. Die Impedanzspektren wurden im Abstand von 30 Minuten aufgezeichnet. Man erkennt, dass der Widerstand an der Oberfläche für den Anstieg des Gesamtwiderstandes der Probe verantwortlich ist. Sowohl der Widerstandswert vom Elektrolyten YSZ (Achsenabschnitt vor dem ersten Halbkreis) als auch der Widerstand an der Phasengrenzfläche (kleiner Halbkreis links) bleiben während der Messung konstant. Die Degradation wurde an dieser Probe und an der Probe MK 13 (450°C Abscheidetemperatur) über jeweils drei Tage beobachtet und folgende Werte (Tab. 7) wurden ermittelt.

Probe (Abscheidetemperatur)	MK 13 (450°C)	MK 19 (650°C)
Nach Herstellung	0,2 Ωcm^2	1,9 Ωcm^2
1 h /600°C	0,3 Ωcm^2	2,5 Ωcm^2
1 Tag /600°C	1,3 Ωcm^2	17,9 Ωcm^2
3 Tage /600°C	4,2 Ωcm^2	74,1 Ωcm^2

Tabelle 7:Degradation der LSC-Schichten MK 13 und MK 19

Es wurde auch die Degradation der Proben 34a-c und 35a-c (Tab. 8) nach SIMS-Messungen bestimmt. Es handelte sich dabei um beidseits beschichtete Proben, die mittels Makro-Impedanzspektroskopie untersucht wurden.

Probe	Abscheidetemperatur	Temperaturbehandlung	Ätzschritt
MK34A	450°C	5 min 600°C	-
MK34B	450°C	3 Tage 600°C	-
MK34C	450°C	3 Tage 600°C	5 s HCl (20nm)
MK35A	650°C	5 min 600°C	-
MK35B	650°C	3 Tage 600°C	-
MK35C	650°C	3 Tage 600°C	5 s HCl (20nm)

Tabelle 8: Probenübersicht für die Proben MK34 und MK35

Es trat eine sehr starke Degradation der Proben auf (Abb. 26, Tab. 9). Die Unterschiede im Vergleich zu vorangehenden Degradationsexperimenten könnten einerseits in der geringeren Schichtdicke der später abgeschiedenen Schichten MK34-35, andererseits auch in Veränderungen der Probe während des SIMS-Prozesses begründet sein. Wahrscheinlicher als die direkten Schäden durch den Ionenbeschuss, die nur lokal auftreten, sind hier indirekte Effekte, wie zum Beispiel das Ablagern von Atomen an der Probenoberfläche.

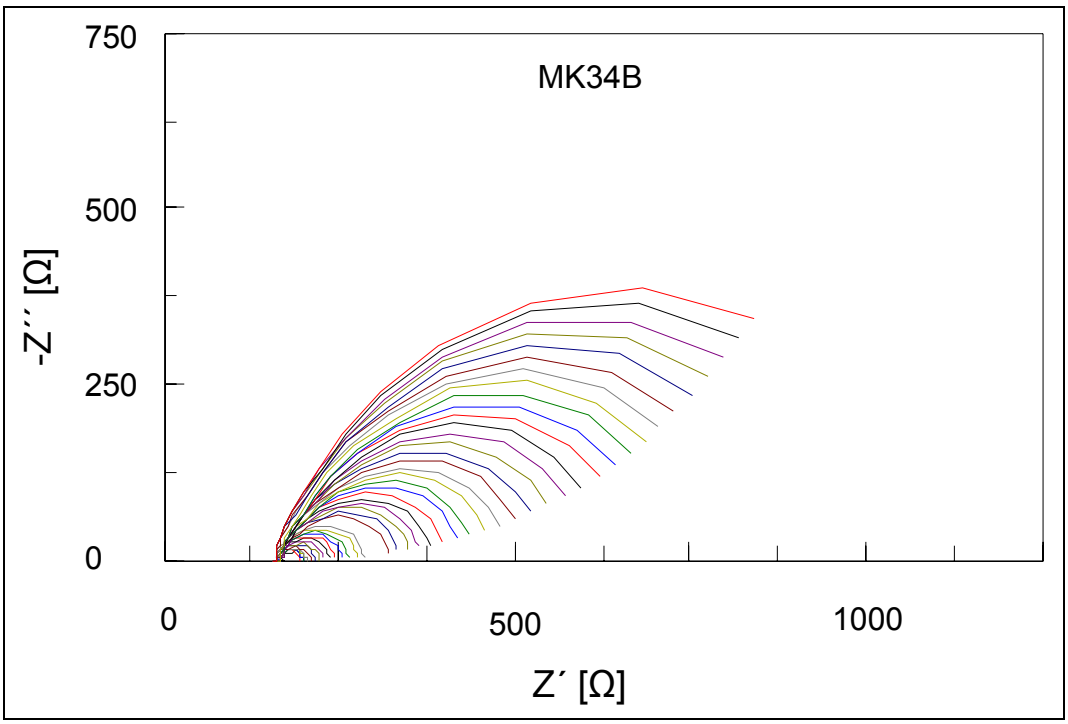


Abbildung 26: Thermische Degradation der Probe MK34B über 20 h, Messung an 5 x 5 mm Makroelektroden an Luft bei 600°C.

Probe	Widerstand t=0	Widerstand t=20 h
MK34A	0,5 Ωcm²	5,6 Ωcm²
MK34B	3,7 Ωcm²	123 Ωcm²
MK34C	0,6 Ωcm²	252 Ωcm²
MK35A	2,9 Ωcm²	487 Ωcm²
MK35B	11,4 Ωcm²	840 Ωcm²
MK35C	1,4 Ωcm²	378 Ωcm²

Tabelle 9: Polarisationswiderstände nach der SIMS-Untersuchung der Proben MK34-35.

7.2.4 Regeneration durch Ätzen der Oberfläche

Da aus den Messungen zur Degradation ersichtlich ist, dass fast ausschließlich Phänomene an der Oberfläche für die Vergrößerung des Polarisationswiderstandes mit der Zeit verantwortlich sind, wurde überprüft, ob dieser Widerstandsbeitrag durch chemisches Wegätzen der degradierten Oberfläche und Freilegen von „frischer“ Oberfläche

beeinflussbar ist. Es wurde eine deutliche Verringerung des Polarisationswiderstandes bei degradierten Elektroden erreicht.

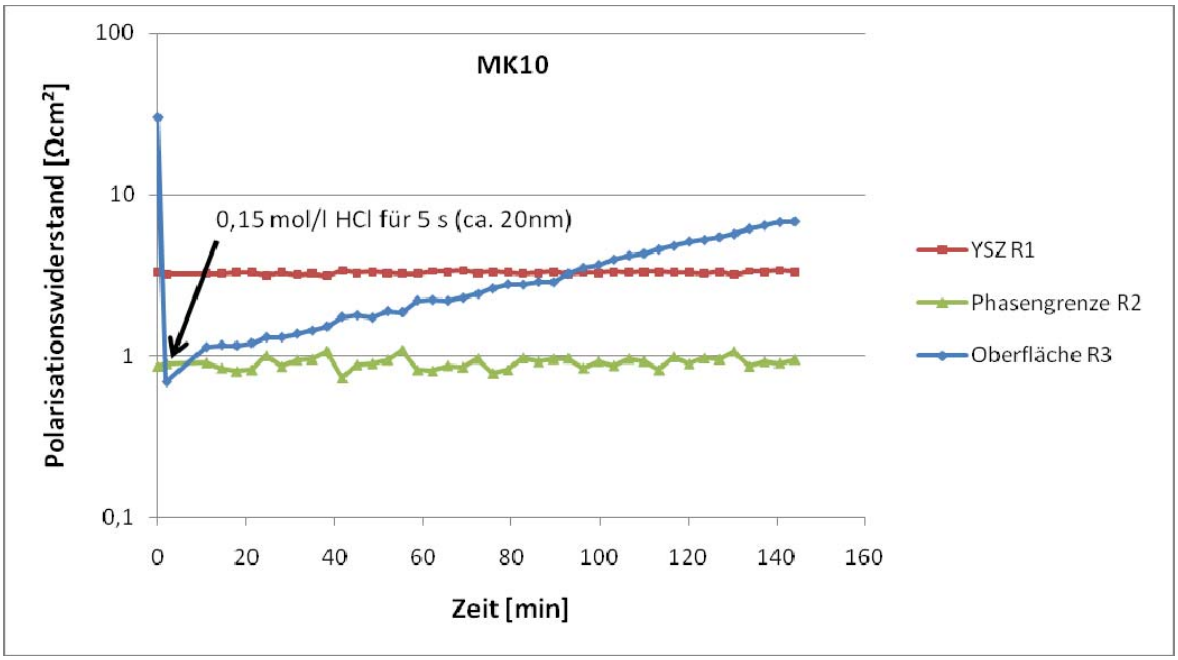


Abbildung 27: Polarisationswiderstände der degradierten Probe MK10 (650°C Abscheidetemperaur, 24h/600°C), und deren Veränderung nach Ätzen der Oberfläche mit HCl (0,15 mol/l für 5 s). Messung an 200 µm Mikroelektroden an Luft bei 600°C.

In Abb. 27 ist erkennbar dass ausschließlich der Anteil des Widerstands, der von der Oberfläche der Elektrode herrührt vom HCl-Ätzen der Probe betroffen ist. In diesem Fall konnte der Oberflächenwiderstand der degradierten Probe MK10 (650°C Abscheidetemperaur, 24 h bei 600°C) von 30 Ωcm^2 bis auf 0,65 Ωcm^2 gesenkt werden. In Folge zeigt die Elektrode jedoch eine sehr starke Degradation, in 2 Stunden steigt der Widerstand bereits bis auf 5 Ωcm^2.

LSC-Elektroden mit sehr kleinen Polarisationswiderständen (<0,5 Ωcm^2), wie Probe MK24 (450°C Abscheidetemperatur) konnten durch Ätzen der Oberfläche nicht weiter verbessert werden. Abb. 28 zeigt das Impedanzspektrum der Probe MK24 vor und nach dem Ätzen der Oberfläche mit 0,15 mol/l HCl für 5 Sekunden. Der Polarisationswiderstand bleibt nahezu identisch und liegt bei etwa 0,25 Ωcm^2.

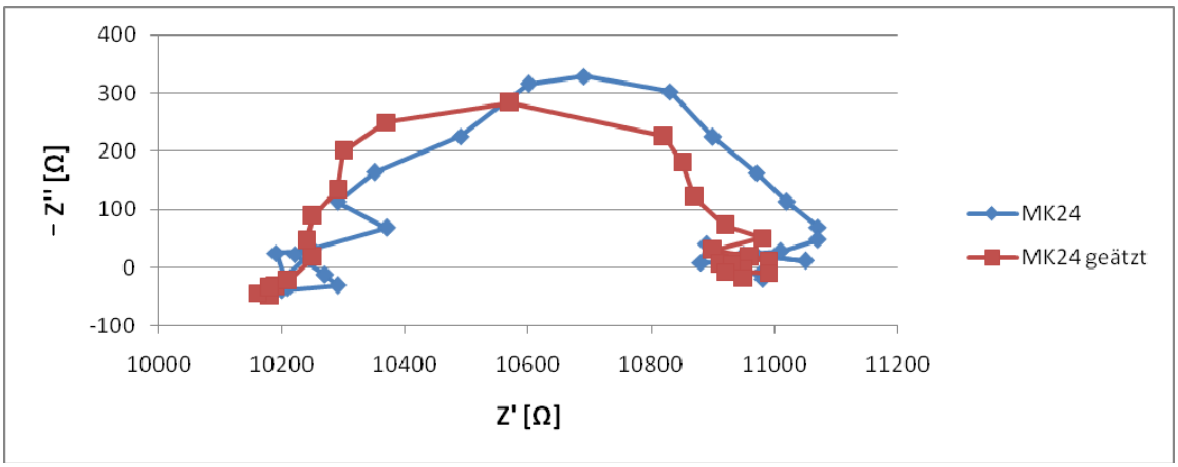


Abbildung 28: EIS-Messung der undegradierten Probe MK24 (450°C Abscheidetemperatur) und Veränderung nach Ätzen der Oberfläche mit HCl (0,15 mol/l für 5 s). Messung an 200 µm Mikroelektroden an Luft bei 600°C.

7.2.5 Rolle des PLD-Prozesses

Das Problem bei der Laserintensität, das während des PLD-Prozesses zu dünneren Schichten als erwartet geführt hat, bringt natürlich einige Folgen für diese Arbeit mit sich. Die Polarisationswiderstände liegen durchwegs etwas höher als bei früheren Messungen an 200 nm dicken Schichten in unserer Arbeitsgruppe [1], wobei die Unterschiede etwa im zweistelligen Prozentbereich lagen. Es trat eine deutlich stärkere Degradation der Elektroden auf, was in früheren Messungen in unserer Arbeitsgruppe an 40 nm dicken Schichten bereits beobachtet worden war [1]. Dementsprechend sind besonders Vergleiche zwischen bei tiefen Temperaturen abgeschiedenen Proben nach Degradation und bei hohen Temperaturen abgeschiedenen Proben vor der Degradation schwierig und besonders stark von der Dicke der Proben abhängig.

7.3 SIMS

7.3.1 Vorversuche

7.3.1.1 Bi-Cluster

Zur Ermittlung der idealen Messparameter für LSC-Schichten wurden im HCBU-Modus mehrere Bi-Cluster als Primärionen getestet. Es konnten geringe Unterschiede in den Sekundärionensignalen bei verschiedenen Tiefenprofilen jeweils einer Probe festgestellt werden. Die Abbildungen 29 a und b zeigen die Tiefenprofile aus zwei Messungen an der Probe P08 (450°C Abscheidetemperatur) mit Bi^+ und Bi_3^+.

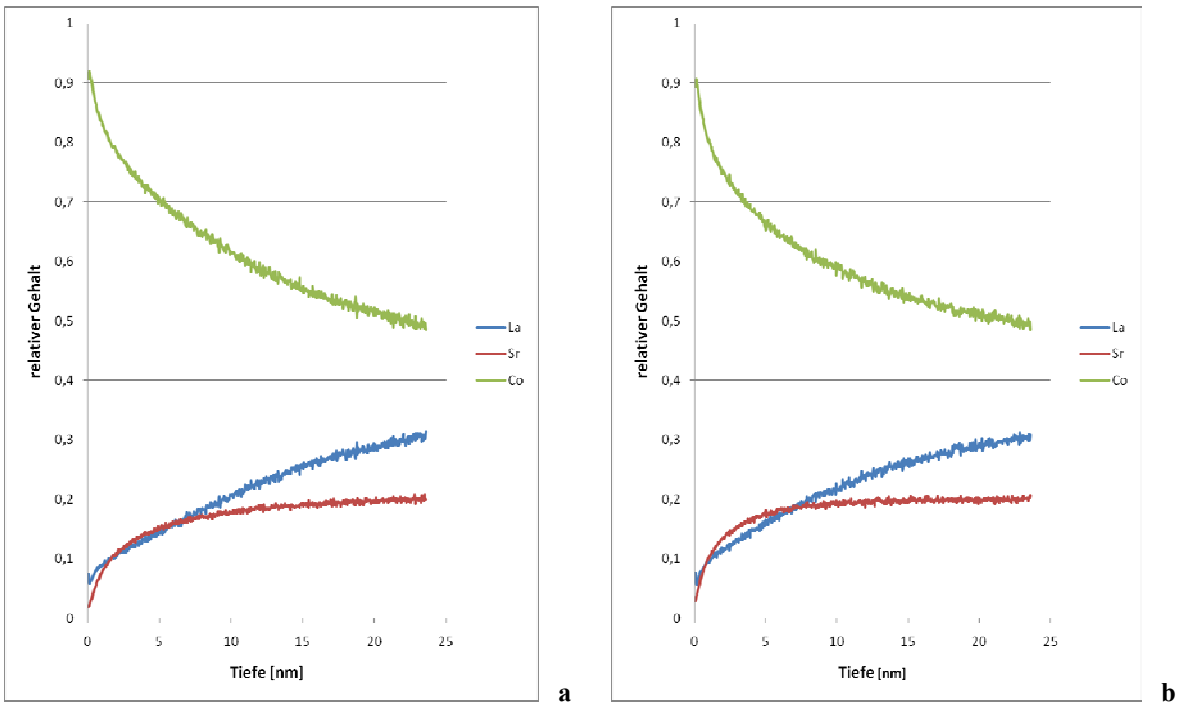


Abbildung 29: SIMS-Tiefenprofil der Probe P08(450°C) mit Bi^+(a) sowie mit Bi_3^+(b) als Primärionen.

Es sind die relativen Signale von Co, La und Sr aufgetragen, wobei die Summe dieser Sekundärionen auf 100% normiert wurde, und die Zusammensetzung ab Auftreten eines konstanten Signal als identisch mit der nominellen Zusammensetzung der $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$

Schichten angenommen wurde. Es sind nur sehr kleine Unterschiede zwischen den Tiefenprofilen der beiden Messungen erkennbar. Da in Folge besonders die ersten Nanometer direkt an der Oberfläche einer Probe von Bedeutung waren, wurden wenn möglich Bi_3^+ Cluster verwendet, da diese eine höhere Signalintensität ermöglichen als höhere Cluster wie Bi_5^+ oder Bi_7^+ aber eine geringere Eindringtiefe in die Probe als Bi^+ Ionen besitzen.

7.3.1.2 Cooling-stage

Die Probe MK17 (450°C abgeschieden, 5 min bei 600°C) wurde zur Messung in den kühlbaren und beheizbaren SIMS-Probenhalter (cooling stage) eingebaut. Es handelte sich um eine 10 x 10 mm große Probe, diese wurde verwendet, um möglichst viel Platz für mehrere Messungen zur Verfügung zu haben. Die Messungen wurden im HCBU-Modus mit Bi_3^+ und 0,5 kV O_2^+ als Sputtergun im positive-Mode durchgeführt. 50 Sekunden Sputterzeit entsprachen 4 nm der LSC-Schicht.
Es wurde im Tiefenprofil besonderes Augenmerk auf die Veränderungen des Signals nahe der Oberfläche gelegt. Das Einschwingverhalten für die drei Kationen Co, La, Sr wurde in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht (Abb. 30-34). Zusätzlich wurde auch das O-Signal genau beobachtet (Abb. 35), da bei den erhöhten Temperaturen im Hochvakuum der SIMS-Kammer (10^{-8} mbar) Änderungen der Probenzusammensetzung durch Sauerstoffausbau und Reaktion zu (La, Sr)$CoO_{2,5}$ möglich sind.
Es wurden fünf Messungen bei -130°C, 20°C, 150°C, 300°C und 450°C durchgeführt. Die größten Änderungen im Einschwingverhalten der einzelnen Sekundärionensignale wurden zwischen -130°C und 20°C, sowie zwischen 300°C und 450°C beobachtet.

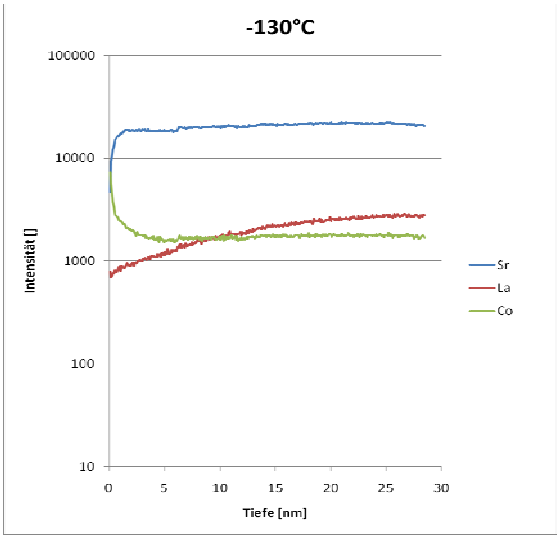


Abbildung 30: SIMS-Messung bei -130°C

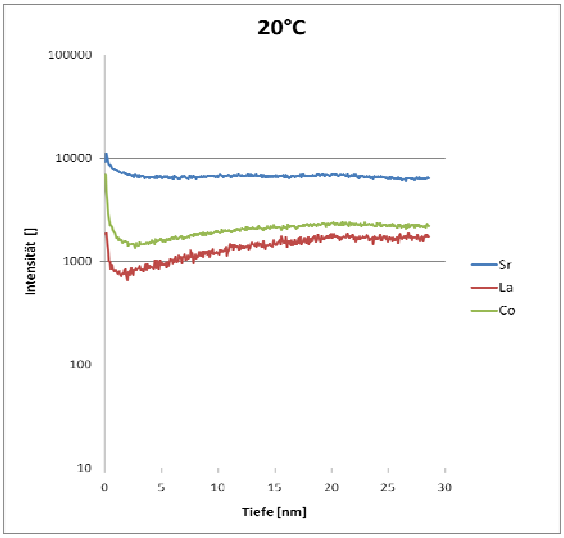


Abbildung 31: SIMS-Messung bei 20°C

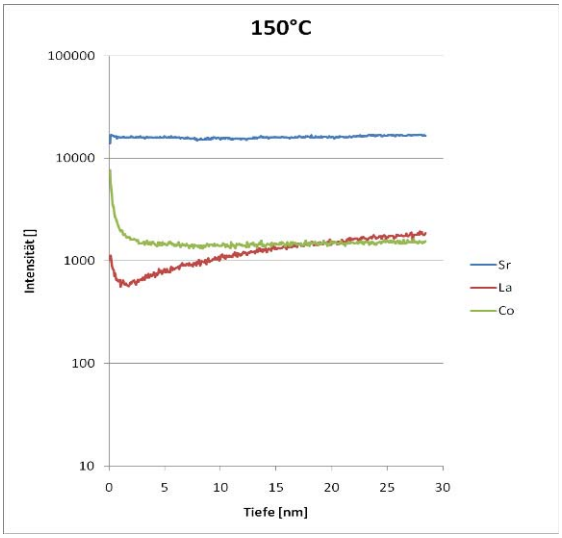


Abbildung 32: SIMS-Messung bei 150°C

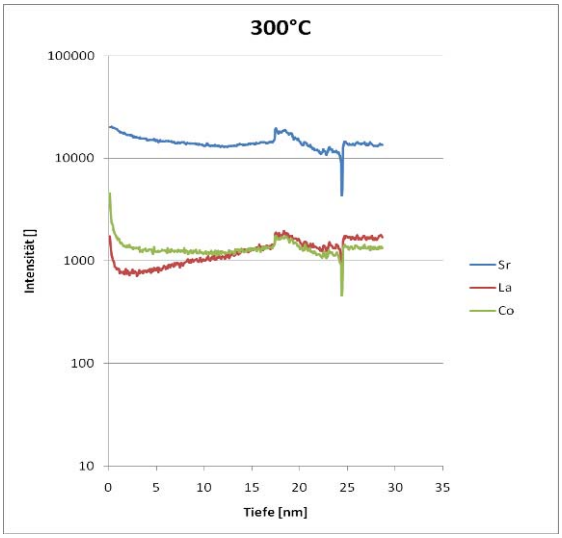


Abbildung 33: SIMS-Messung bei 300°C

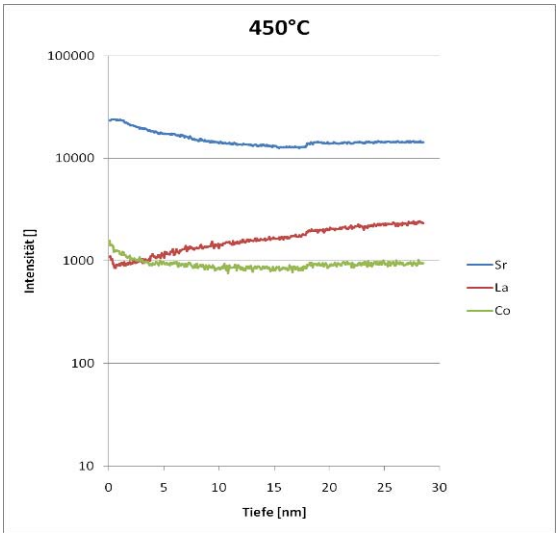


Abbildung 34: SIMS-Messung bei 450°C

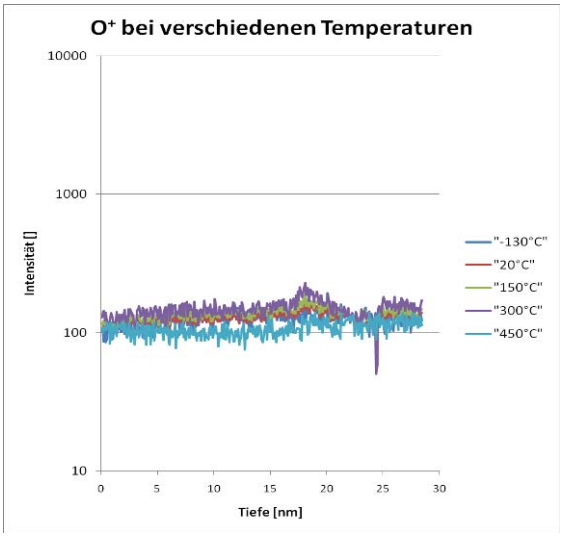


Abbildung 35: O-Signal der Messungen Abb. 28-32

Das Signal der Co^+ Sekundärionen zeigt ein ähnliches Verhalten in allen Messungen. Von extrem hohen Intensitäten in den ersten Messpunkten fällt das Signal bereits nach etwa wenigen Nanometern auf einen konstanten Wert. Mit steigender Temperatur wird dieses Einschwingverhalten schwächer.

La^+ zeigt ein ähnliches Verhalten: direkt an der Oberfläche ist das Signal intensiv, dann folgt jedoch eine breite Zone, in der das Signal schwächer ist, bis es nach etwa 10-20 nm konstant bleibt. In der Messung bei -130°C fehlt das kurze Einschwingen von oben, es ist nur die breite Zone mit schwächerem Signal sichtbar. Mit höherer Temperatur wird die Gesamtintensität des La^+ Signals höher.

Sr^+ zeigt die meisten Variationen, bei -130°C schwingt das Signal von unten ein, bei 150°C scheint es von Beginn an konstant zu sein, bei den anderen Temperaturen ist ein Einschwingen von oben sichtbar. Das Signal ist jeweils nach etwa 5 nm konstant. Die Gesamtintensität des Sr^+ Signals wird mit steigender Temperatur geringer.

O^+ zeigt keine merklichen Variationen für Raumtemperatur und erhöhte Temperaturen. Das Signal scheint von Beginn an konstant zu sein. Mögliche Änderungen der Sauerstoffleerstellen in Oberflächennähe konnten nicht beobachtet werden. Auch die relative Intensität des Signals mit steigender Temperatur scheint unverändert zu bleiben.

Die Veränderungen zwischen Raumtemperatur und -130°C sind zunächst erstaunlich, da ja für so tiefe Temperaturen aufgrund der geringen Beweglichkeit der Ionen keine Veränderungen im LSC-Kristall zu erwarten sind. Wahrscheinlichster Grund für die großen Änderungen ist ein magnetischer Übergang der LSC-Schicht, der Curiepunkt liegt in der Nähe von 200 K. LSC sollte bei -130°C bereits ferromagnetisch als Spin-Glas vorliegen [17]. Bei einem solchen Übergang können sich natürlich auch die chemischen Eigenschaften ändern, aufgrund der Änderungen der Matrix wäre auch ein anderes SIMS-Signal für die Probe zu erwarten.

7.3.1.3 Target

Das ToF-SIMS Signal des PLD-Targets wurde untersucht, um einen Referenzwert für die exakte Zusammensetzung der LSC-Schichten zu erhalten, da das Target ja die korrekte Zusammensetzung $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ aufweisen sollte. Das Target wurde in mehreren Schritten glatt geschliffen, damit es mit ToF-SIMS untersucht werden konnte. Zu raue Probenoberflächen können aufgrund der Anordnung der LMIG und der Sputtergun mit jeweils 45° zur Probe aber in der anderen Richtung dazu führen, dass kein realistisches Tiefenprofil erstellt werden kann. Es kann zu Abschattungseffekten kommen, wobei an manchen Stellen der Probe durch die Sputtergun kein Material abgetragen wird, aber dort dennoch gemessen wird (Schema Abb. 36). Es entsteht daher bei Messungen ein Tiefenprofil, das nicht der realen Zusammensetzung der Probe entspricht.

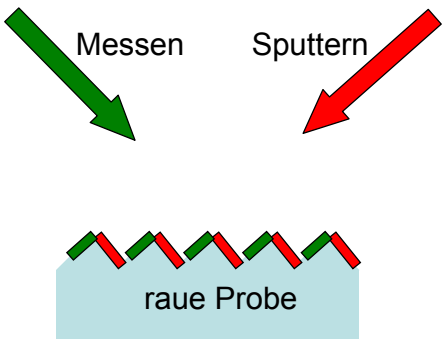


Abbildung 36: Abschattungseffekte bei rauen Proben in ToF-SIMS können zu Messfehlern führen

Es wurden drei Messungen an verschiedenen Stellen des Targets durchgeführt (Abb. 37). Das Signal ähnelt sehr stark den Messungen in Abb. 29. Das Einschwingverhalten das in LSC-Schichten festgestellt wurde, wurde auch für das PLD-Target beobachtet. Das Einschwingen des Signals dauert jedoch viel länger an, was auf eine zu hohe Rauheit der Oberfläche des Targets schließen lässt. Da die Rauheiten der LSC-Schichten bei wenigen Nanometern liegen, gelang es nicht, das polykristalline Target zu vergleichbaren Rauheiten zu polieren. Aufgrund der unterschiedlichen Rauheit von Target und PLD-Schichten konnte keine genaue Quantifizierung der Kationenzusammensetzung unternommen werden.

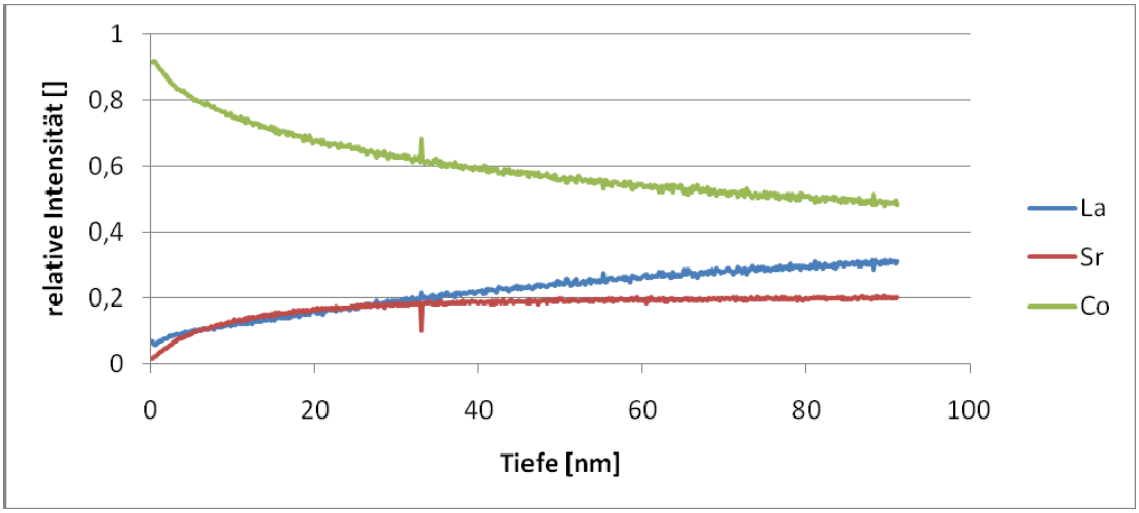


Abbildung 37: Relative Intensität der Kationensignale La^+, Sr^+ und Co^+ bei einer Messung am PLD-Target, bis in große Tiefen wird kein konstantes Signal gemessen.

7.3.1.4 Oxide, Cluster und Cäside

Im Laufe der SIMS-Messungen wurden auch die Signale der Oxide CoO^+, SrO^+ und LaO^+ untersucht. Während LaO^+ (m=155) die höchste Intensität aller detektierten Ionen besitzt, ist die Intensität von SrO^+ (m=104) und CoO^+ (m=75) sehr gering. Im Verlauf eines Tiefenprofils ähneln sich die Signale der Kationen und der Oxide stark, es konnten keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden.

Es wurde bei der Messung von LSC auch eine Reihe von höheren Clustern beobachtet. Die stärksten Signale sind nach fallender Intensität in Tab. 10 angegeben. Auch bei den Clustern konnte aufgrund der meist relativ schwachen Signale keine zusätzlichen Informationen über die Schicht gewonnen werden.

Cluster	Masse [u]
$SrLaO_2^+$	259
Sr_2O^+	192
$SrCoO^+$	163
$SrCoO_2^+$	179
SrO_2^+	120
$Sr_2CoO_3^+$	283
$Sr_2CoO_2^+$	267
$SrLaO^+$	243

Tabelle 10: Cluster im Sekundärionensignal von LSC

Cäsium neigt dazu, mit anderen Elementen X Sekundärionen der Form XCs^+ zu bilden, welche relativ unabhängig von der chemischen Matrix gebildet werden und daher oft ein gutes Abbild der Zusammensetzung der Hauptkomponenten liefern. Für Elemente in geringerer Konzentration ist das Signal der Cäside XCs^+ meist zu schwach.

Es wurde Cäsium als Sputtergun verwendet und im positive-mode gemessen. Wie aufgrund der geringen Elektronegativität von Cs zu erwarten war, wurde eine relativ geringe gesamte Sekundärionenintensität erzielt. Die Cäside von Cobalt und Strontium konnten dennoch als ausreichend starke Signale (über 500 bzw. über 200 counts pro Messpunkt) nachgewiesen werden. Das Signal bei der Masse von $CsLa^+$ war so schwach (1-15 counts pro Messpunkt), dass es nicht zu einer Auswertung herangezogen werden konnte.

7.3.2 Sr:La Verhältnis

In ToF-SIMS Messungen lagen die Unterschiede der Oberflächenzusammensetzung verschiedener Elektroden im Fokus. Es wurde ein Parameter gesucht, der mit den elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden korreliert. Als besonders aussagekräftig

haben sich die Signale von Strontium (bei m = 88) und Lanthan (m = 139) bzw. deren Verhältnis Sr:La erwiesen.
Unabhängig von der Probe zeigt Sr^+ ein deutlich stärkeres Signal als La^+. Für $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ beträgt das Verhältnis der Signale im Inneren der LSC-Schicht etwa 11:1. Direkt an der Oberfläche sind die Verhältnisse aufgrund des Einschwingverhaltens in SIMS-Messungen anders. Strontium erreicht das Gleichgewicht schneller, La braucht länger um eine gleichmäßige Signalintensität zu erreichen. Abgesehen von diesen Schwankungen im Sr:La, die bei allen Messungen beobachtet wurden, wurden auch deutliche Unterschiede zwischen den Proben festgestellt.

In einer Messserie wurden folgende Proben auf ihr Sr:La Verhältnis an der Oberfläche hin untersucht. Die Messungen wurden mit Bi_3^+ als Primärionen, sowie O_2^+ bei 0,5 kV als Sputterionen im positive-mode durchgeführt.

Name	Abscheidetemperatur	Temperaturbehandlung
P09	650°C	5 min 600°C
P10	650°C	3 Tage 600°C
P11	450°C	5 min 600°C
P12	450°C	3 Tage 600°C
P14	350°C	5 min 600°C
P15	350°C	3 Tage 600°C

Tabelle 11: Probenübersicht für die Bestimmung des Sr:La Verhältnisses

Die beiden Proben für deren LSC-Schicht der geringste Polarisationswiderstand zu erwarten war, P11 und P14 zeigten auch den geringsten Anstieg im Sr:La Verhältnis an der Oberfläche. An allen Proben mit längerer Temperaturbehandlung wurde eine deutliche Erhöhung des Sr:La Verhältnisses festgestellt. Das höchste Sr:La Verhältnis wurde für die Probe P10 gefunden, für die aufgrund der hohen Abscheidetemperatur und der anschließenden Degradation auch der höchste Polarisationswiderstand zu erwarten war. Unterschiede des Sr:La Verhältnisses zwischen den Proben wurden nur in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche festgestellt, ab etwa 5 - 10 nm Tiefe war das Sr:La Verhältnis aller Proben bereits nahezu identisch (Abb. 38).

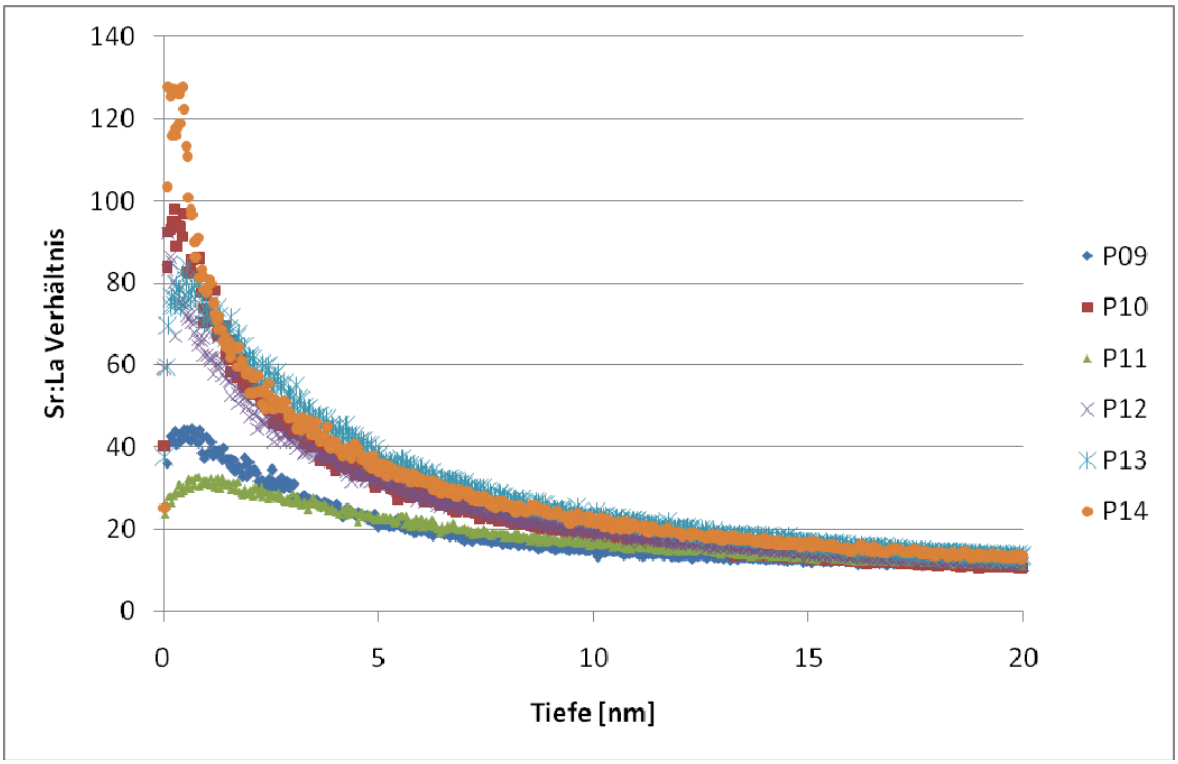


Abbildung 38: Sr:La Verhältnis der Proben P09-P14 im Tiefenprofil. P09 (350°C, 5 min 600°C), P10 (350°C, 3 d 600°C), P11(450°C, 5 min 600°C), P12 (450°C, 3 d 600°C), P13 (650°C, 5 min 600°C), P14 (650°C, 3 d 600°C)

In weiteren Messserien wurden auch geätzte Proben auf ihr La:Sr Verhältnis an der Oberfläche hin untersucht. Jeweils vier Proben wurden in einem PLD-Abscheidungs-Prozess bei 450°C und äquivalent bei 650°C hergestellt und vor der SIMS-Messung den in Tab. 12 zusammengefassten Nachbehandlungsschritten unterzogen. Es wurde sowohl chemisch mit verdünnter HCl, als auch durch Ar^+-Ionenbeschuss geätzt.

Probe	Abscheidetemperatur	Temperaturbehandlung	Ätzschritt
MK36A	450°C	5 min 600°C	-
MK36B	450°C	3 Tage 600°C	-
MK36C	450°C	3 Tage 600°C	5 s HCl (20nm)
MK36D	450°C	3 Tage 600°C	5 min Ar^+ (20nm)
MK37A	650°C	5 min 600°C	-
MK37B	650°C	3 Tage 600°C	-
MK37C	650°C	3 Tage 600°C	5 s HCl (20nm)
MK37D	650°C	3 Tage 600°C	5 min Ar^+ (20nm)

Tabelle 12: Probenübersicht für die Bestimmung des Sr:La Verhältnisses

Ein erster Überblick über das Sr:La Verhältnis der Proben ist in Abb. 39 dargestellt. Man erkennt drei Gruppen von Proben. Das geringste La:Sr Verhältnis an der Oberfläche weisen die beiden mittels Ionenstrahl geätzten Proben 36D und 37D auf. Es folgen die beiden geätzten Proben 36C und 37C zusammen mit der nicht degradierten Probe 36A. Sehr hohe Sr:La Verhältnisse an der Oberfläche weisen die degradierten Proben 36B und 37B sowie die bei 650°C abgeschiedene Probe 37A auf. In größerer Tiefe weisen alle Proben das gleiche Sr:La Verhältnis auf.

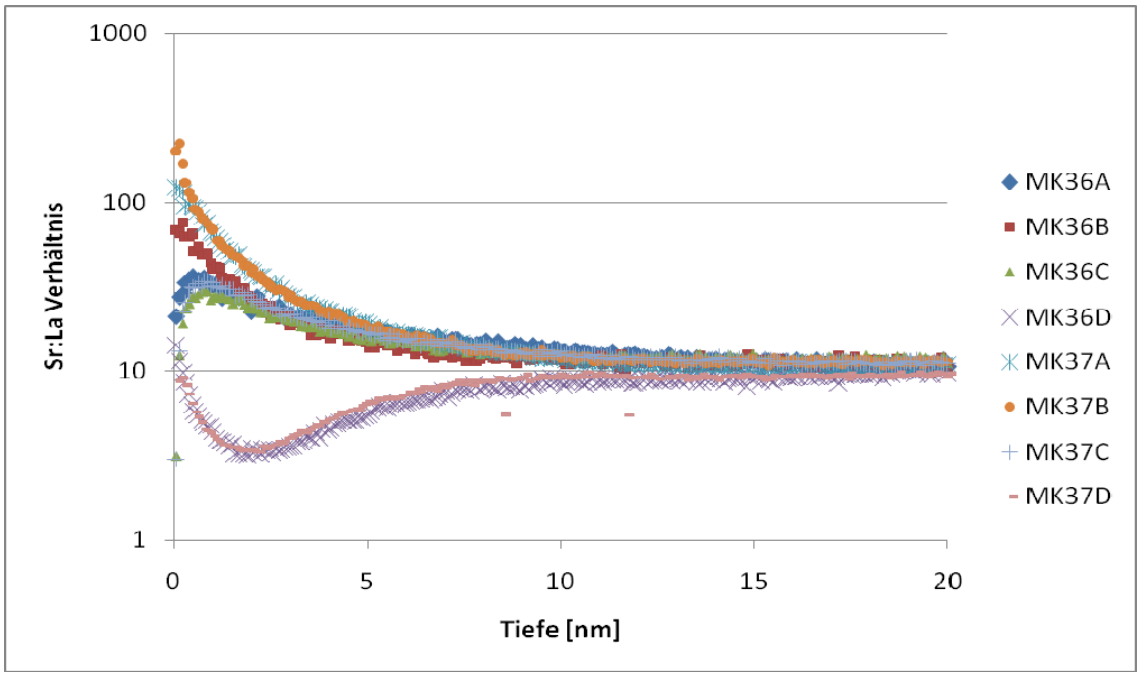


Abbildung 39: Überblicksdarstellung der Sr:La Verhältnisse der Proben MK 36a-d und MK37a-d.

Ionenstrahlätzen mit Argon-Ionen führt zu einer großen Veränderung der Zusammensetzung der LSC-Schicht bis zu einer großen Tiefe von über 15 nm. Diese Schädigung der LSC-Schichten geht Hand in Hand mit einer extrem schlechten Sauerstoffaustauschkinetik, die für LSC-Elektroden deren Oberfläche mittels Ionenstrahl geätzt worden waren, festgestellt wurden.

Chemisches Ätzen führt hingegen dazu, dass der Bereich mit hohem Sr:La Verhältnis an der Oberfläche entfernt wird, ohne die Probe darunter stark zu verändern. Interessant ist, dass die Proben 36C und 37C sehr ähnliche Signale liefern (Abb. 40). Durch das chemische Ätzen wird ein Bereich aus dem Inneren der LSC-Schicht freigelegt, die Zusammensetzung ist dort also unabhängig von den Abscheidetemperaturen. Das Einschwingen des Sr:La Verhältnisses für die frisch geätzten Proben 36C und 37C ist vermutlich ein Artefakt aus dem SIMS-Prozess. Eine Abweichung von diesem Einschwingprofil stellt eine reale Veränderung der Kationenzusammensetzung an der Probenoberfläche dar.

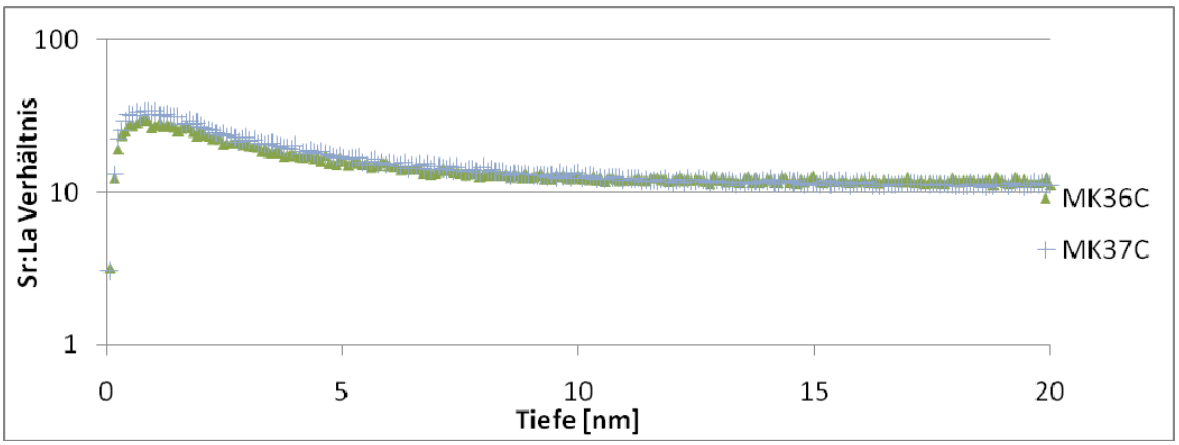


Abbildung 40: Sr:La Verhältnis der beiden chemisch geätzten Proben MK36C und MK37C. Die Ähnlichkeit der Profile weist auf eine einheitliche Zusammensetzung im Inneren von LSC-Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden, hin.

Ein Vergleich der bei 450°C abgeschiedenen Proben (Abb. 41) zeigt, dass Probe 36A, die nur 5 min bei 600°C getempert wurde ein ähnliches La:Sr Tiefenprofil, wie die chemisch geätzte Probe 36C aufweist. Für die Probe nach der längeren Temperaturbehandlung 36B wird ein deutlicher Anstieg des Sr:La Verhältnisses sichtbar. Auch in ihren

elektrochemischen Eigenschaften sind nicht degradierte und geätzte Proben ähnlich, während degradierte Proben wie MK36B einen höheren Polarisationswiderstand aufweisen.

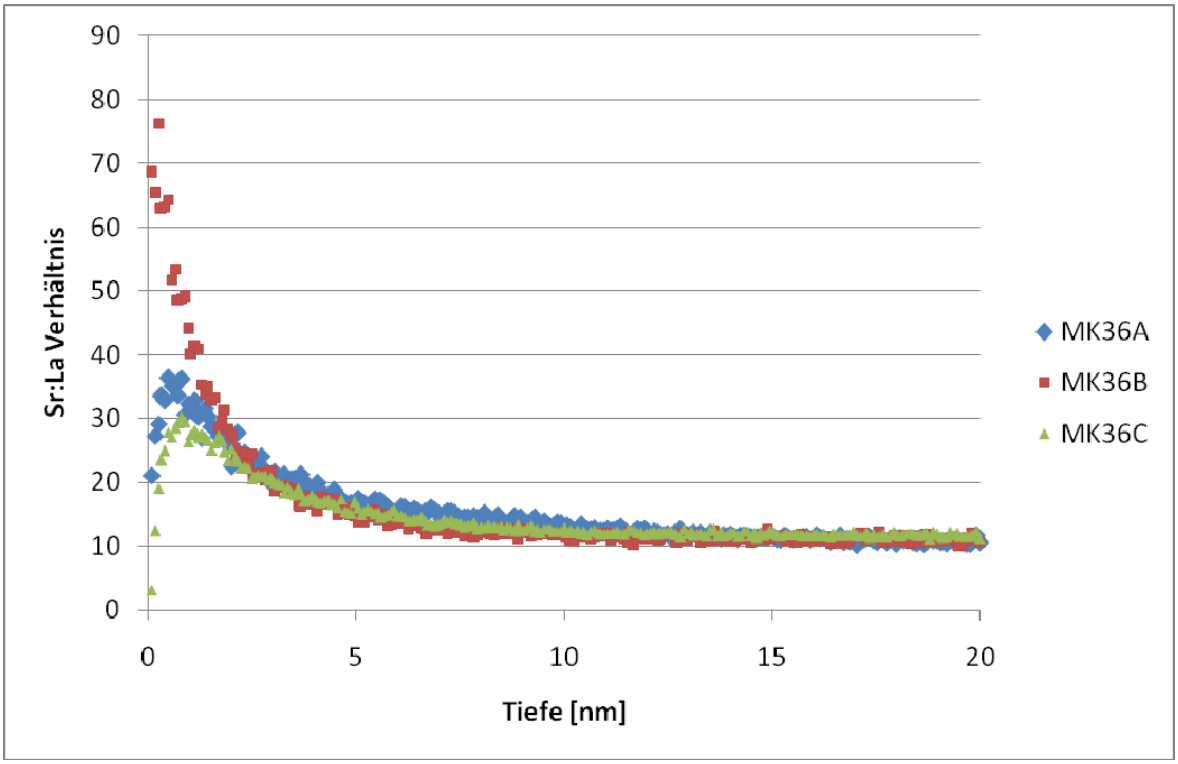


Abbildung 41: Vergleich des Sr:La Verhältnisses der Proben 36A-C. Der Bereich mit erhöhtem Sr:La Verhältnis an der Oberfläche thermisch degradierter LSC-Schichten kann durch chemisches Ätzen wieder entfernt werden.

Ein Vergleich der bei 650°C abgeschiedenen Proben (Abb. 42) zeigt ein ähnliches Bild. Hier weist bereits die nicht degradierte Probe 37A ein erhöhtes Sr:La Verhältnis an der Oberfläche auf. Im Laufe der thermischen Degradation steigt das Sr:La Verhältnis immer weiter. Durch chemisches Ätzen kann wieder unverbrauchte Oberfläche freigelegt werden.

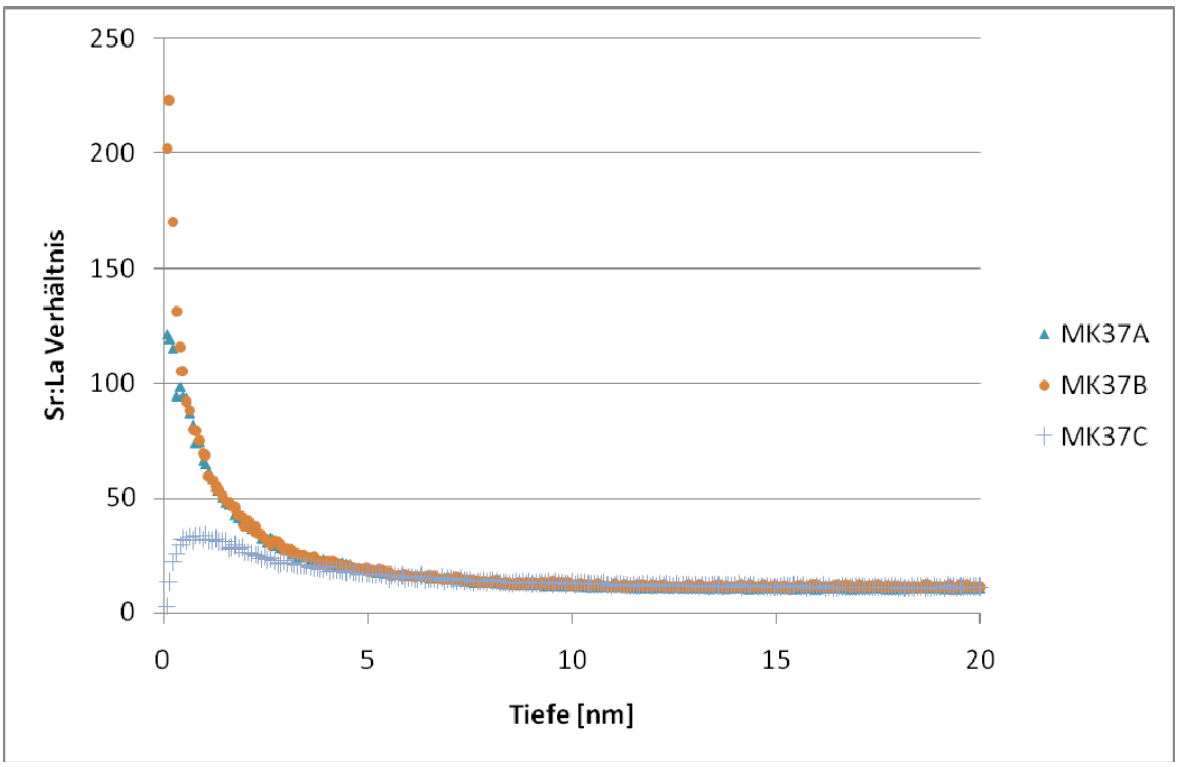


Abbildung 42: Vergleich des Sr:La Verhältnisses der Proben 37A-C. Bereits die nicht degradierte Probe MK37A weist ein hohes Sr:La Verhältnis auf, das bei der degradierten Probe MK37B noch ansteigt. Durch chemisches Ätzen kann dieser Bereich an der Oberflächewieder entfernt werden.

7.3.3 Sauerstoffaustausch mit ^{18}O

An einer ähnlichen Probenserie wie im vorangehenden Kapitel wurde das Potential von ^{18}O Austausch und anschließender SIMS-Messung zur Ermittlung von Informationen zur Einbaukinetik untersucht (Abb. 43). Da die SIMS-Messungen im BA-Modus durchgeführt wurden, konnte neben dem Tiefenprofil auch das laterale Profil der Schichten untersucht werden. Es wurden bei 256 x 256 Messpunkten in einem Messbereich von 150 x 150 µm keine Anzeichen für Inhomogenitäten wie Körner, Poren oder Fremdphasen in den Schichten gefunden. In dieser Messserie wurden folgende sechs LSC-Schichten auf YSZ untersucht (Tab. 13).

Probe	Abscheidetemperatur	Temperaturbehandlung	Ätzschritt
MK21	450°C	5 min 600°C	-
MK22	450°C	3 Tage 600°C	-
MK23	450°C	3 Tage 600°C	5 s HCl
MK24	650°C	5 min 600°C	-
MK25	650°C	3 Tage 600°C	-
MK26	650°C	3 Tage 600°C	5 s HCl

Tabelle 13: Probenübersicht bei ^{18}O Austauschexperimenten

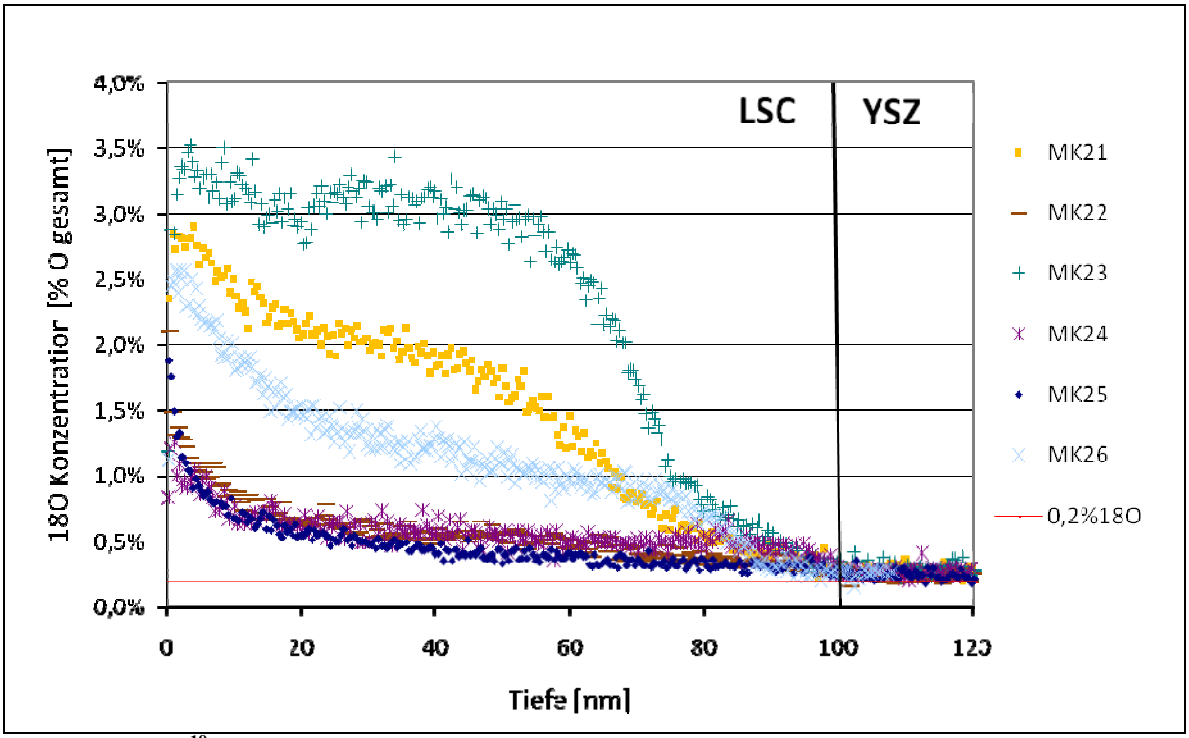


Abbildung 43: ^{18}O Konzentrationsprofile nach Sauerstoffaustausch (200 mbar bei 200°C für 15 Minuten).

Zur Auswertung wurde die ^{18}O Konzentration aus den detektierten Signalen von $I(^{16}O^-)$ und $I(^{18}O^-)$ berechnet.

$$c^{18}O = \frac{I(^{18}O)}{I(^{18}O) + I(^{16}O)} \cdot 100\% \qquad \textbf{Gleichung 19}$$

In Abbildung 43 ist neben den ermittelten Werten auch die natürliche Konzentration von ^{18}O bei 0,2% ist als rote Linie eingezeichnet. Für die verschiedenen Proben erkennt man deutliche Unterschiede in den ^{18}O Profilen. Für einige Proben ergeben sich eher typische Diffusionsprofile mit einer starken Abnahme der ^{18}O Konzentration nahe an der Oberfläche und einem flachen aber stetig sinkenden Verlauf der Konzentration bis zur Phasengrenze zu YSZ. Abweichend davon ist die Form des Tiefenprofils der Proben MK21, MK23 und MK26. Es handelt sich dabei um die bei 450°C hergestellte Probe ohne Degradation, sowie die beiden Proben, die bei 450°C und 650°C hergestellt worden waren und nach Degradation geätzt worden waren. Dies bedeutet, dass Proben, die in EIS-Messungen bei 600°C einen kleinen Einbauwiderstand für Sauerstoff zeigen, auch bei ^{18}O Tracerexperimenten viel mehr Tracer aufnehmen.

Außerdem scheinen bei diesen hoch einbauaktiven Proben zumindest zwei, vielleicht sogar drei Bereiche im Tiefenprofil vorhanden zu sein, in denen ein unterschiedlich großer Diffusionskoeffizient für Sauerstoff vorliegt. Nahe an der Oberfläche bis etwa 20 nm fällt die ^{18}O Konzentration zunächst ab. Im folgenden Bereich bleibt das ^{18}O Profil nahezu konstant, während die ^{18}O Konzentration dann in der tiefer liegenden Hälfte der Schicht bis zur Phasengrenze mit YSZ steil auf das natürliche Niveau von etwa 0,2% abfällt.

Eine genaue Ermittlung des Austauschkoeffizienten k und des Diffusionskoeffizienten D von Sauerstoff ist aus den Tiefenprofilen im Prinzip möglich. Die Form der Profile wirft aber noch einige Fragen nach der Homogenität der Schichten sowie deren exakten Aufbau auf. Die Form des Konzentrationsprofils im ersten Teil der Schicht könnte auf Poren in der Schicht hindeuten. Dem wurde aber widersprechen dass auf SEM-Bildern einer geätzten Probe eher eine einheitlichere Oberfläche als ein stärkeres Herausätzen von Strukturen beobachtet wurde. Messungen am AFM könnten Klarheit in diese offenen Fragen bringen.

7.4 LEIS

Bei den Messungen mit 3 kV $^4He^+$ (Abb. 44) wurden neben den zu erwartenden Elementen O, Co, Sr und La auch noch die Verunreinigungen F, Na, K und Pb gefunden. Bereits aus diesen Messungen wurde ersichtlich, dass das Signal von Co nur extrem schwach oder gar nicht nachzuweisen ist. Falls die Oberfläche noch perowskitische Struktur aufweist (keine zweite Phase an der Oberfläche), scheinen diese $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ Schichten an der Oberfläche A-terminiert zu sein. Das würde bedeuten, dass die oberste Monolage ausschließlich aus (La, Sr) als A-Platz Kation des Perowskits ABO_3 beziehungsweise Sauerstoff besteht.

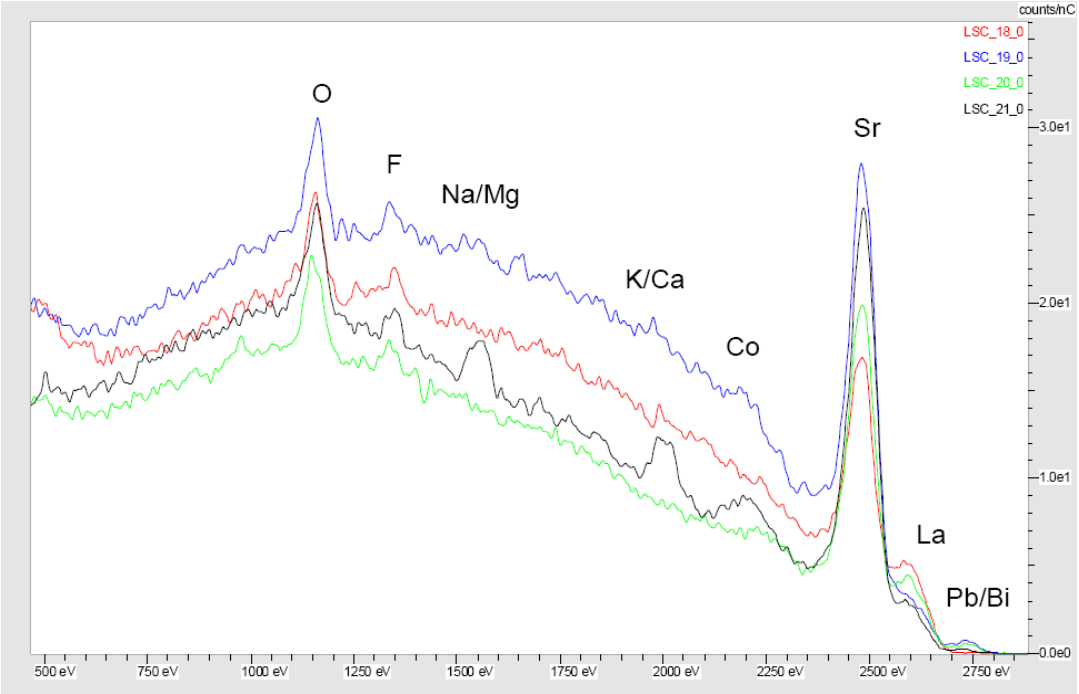


Abbildung 44: LEIS-Messung mit 3 kV $^4He^+$ als Streuionen zum Nachweis von leichteren Elementen. LSC_18 = M1(450°C, 5 min 600°C) LSC_19 = M2(450°C, 3 Tage 600°C) LSC_20 = M3(650°C, 5 min 600°C) LSC_21 = M4(650°C, 3 Tage 600°C)

Die Messung mit 5 kV $^{10}Ne^{+}$ (Abb. 45) bestätigt dieses Ergebnis. Nur bei den Proben, die für drei Tage bei 600°C getempert worden waren, konnte ein schwaches Co-Signal festgestellt werden.

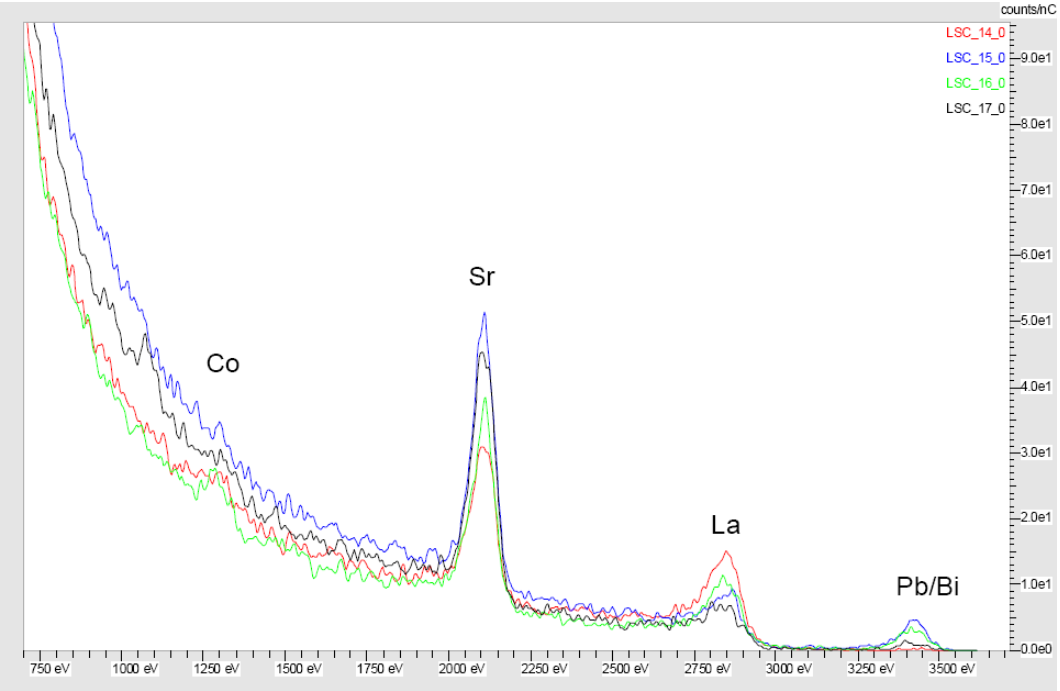


Abbildung 45: LEIS-Messung mit 5 kV $^{10}Ne^{+}$ als Streuionen zur Ermittlung des Sr:La Verhältnisses. LSC_14 = M1(450°C, 5 min 600°C) LSC_15 = M2(450°C, 3 Tage 600°C) LSC_16 = M3(650°C, 5 min 600°C) LSC_17 = M4(650°C, 3 Tage 600°C)

7.4.1 Sr:La Verhältnis

In einer vorläufigen Auswertung wurden die Peakintegrale der Signale von Sr und La zur Bestimmung des Sr:La Verhältnisses herangezogen (Tab. 14). Eine genaue Quantifizierung ist schwierig, müsste man die höhere Selektivität von LEIS für schwerere Elemente berücksichtigen. Die Signalstärke korreliert in etwa mit der Ordnungszahl der untersuchten Elemente (Sr=38, La=57). Lanthan sollte daher bei gleicher Konzentration an der Probenoberfläche ein intensiveres Signal als Strontium liefern. Das Sr:La Verhältnis bei exakt homogener Zusammensetzung beträgt bei $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ 2:3, unter Berücksichtigung der höheren Selektivität der Messmethode zu Lanthan wäre ein Verhältnis im Bereich von 0,4 bis 0,5 zu erwarten.

Probe	Abscheidetemperatur	Nachbehandlung	Peakintegral counts / nC		Sr : La
1	450°C	5 min / 600°C	1202	712	1,7
2	450°C	3 Tage / 600°C	2021	378	5,3
3	650°C	5 min / 600°C	1530	580	2,6
4	650°C	3 Tage / 600°C	1792	260	6,9

Tabelle 14: Sr:La-Verhältnis aus den LEIS-Messungen

Bei allen Proben wurde deutlich mehr Strontium gefunden als aus der Stöchiometrie zu erwarten wäre. Jene Proben die bei 450°C abgeschieden wurden zeigen ein kleineres Sr:La Verhältnis als jene die bei 650° abgeschieden wurden. Durch die Temperaturbehandlung steigt ebenfalls das Sr:La Verhältnis. Selbst elektrochemisch gute Elektroden mit geringem Polarisationswiderstand zeigen mehr Strontium als erwartet, mit weiter steigendem Strontiumgehalt an der Oberfläche scheint auch der Polarisationswiderstand zu wachsen. Degradierte Proben zeigen ein Sr:La Verhältnis von über fünf, unter Berücksichtigung der höheren Selektivität zu Lanthan entspricht das formal etwa 90% Sr auf den A-Plätzen des Perowskits an der Oberfläche im Vergleich zu 40% Sr in idealer Zusammensetzung.
Wie oben erwähnt ist nicht auszuschließen, dass Strontium nicht mehr im Perowskitgitter vorliegt, sondern winzige Ausscheidungen, beispielsweise von SrO an der Oberfläche bildet. Die elektrochemische Degradation der Elektrode wäre dann über die zunehmende Bildung einer isolierenden Deckschicht an der Oberfläche erklärbar. Solche detaillierte Informationen über die ersten Atomlagen zu gewinnen ist mit LEIS aber nicht möglich.

7.4.2 Verunreinigungen

In den Proben wurden vier Verunreinigungen, F, Na, K und Pb gefunden. Fluor wurde in gleichmäßig geringen Mengen in allen Proben nachgewiesen. Die Ursache für diese Verunreinigung ist unklar. Möglicherweise ist bereits das Target in geringen Mengen mit Fluor verunreinigt. Natrium und Kalium wurde in den Proben 2 und 4 gefunden, also jenen Proben die für 3 Tage bei 600°C getempert worden waren. Natrium und Kalium scheinen in Spuren in den LSC-Schichten vorhanden zu sein. Bei erhöhten Temperaturen könnten

sie beweglich genug sei, um in der Elektrode an die Oberfläche zu wandern, und sich dort anzureichern. Ein anderer möglicher Kontaminationsweg wäre beim Tempern über Abdampfung dieser Elemente aus dem Ofenraum denkbar. Natrium und Kalium sowie deren Anreicherung an der Oberfläche wurden auch in SIMS-Messungen beobachtet. Es ist nicht auszuschließen, dass die Segregation von Natrium und Kalium an die Oberfläche einen Beitrag zur elektrochemischen Aktivität bzw. Degradation von $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ Elektroden leisten. Die Verunreinigungen von Blei stammen wahrscheinlich aus dem PLD-Prozess. Da in der gleichen Anlage unter anderem auch Proben mit Pb(Zr, Ti)O_3 beschichtet werden, scheint es aufgrund der Flüchtigkeit von PbO in der PLD-Kammer zu einer Kontamination mit Blei gekommen zu sein. Dieses Problem war vorher nicht bekannt und auch aus SIMS-Messungen nicht ersichtlich. Blei scheint sich also insbesondere an der Oberfläche der LSC-Schicht abzuscheiden. Da es sich nur um Spuren von Blei handelt und die wachsende Schicht in der PLD-Kammer wesentlich kürzer der Umgebung ausgesetzt ist als die Oberfläche der Schicht während des gesamten Abkühlprozesses.

7.5 XPS

Um auch chemische Information über die Oberfläche der Proben wurde eine zu den LEIS-Proben äquivalente Probenserie in einer Kooperation mittels XPS untersucht. Eine vollständige Auswertung der Daten durch die Kooperationspartnerin Dr. Merkle, MPI Stuttgart liegt noch nicht vor. Erste Ergebnisse [29] zeigen jedoch die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Vor allem die obersten Bereiche der LSC-Schichten unterscheiden sich deutlich in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen sowie der anschließenden Temperaturbehandlung.

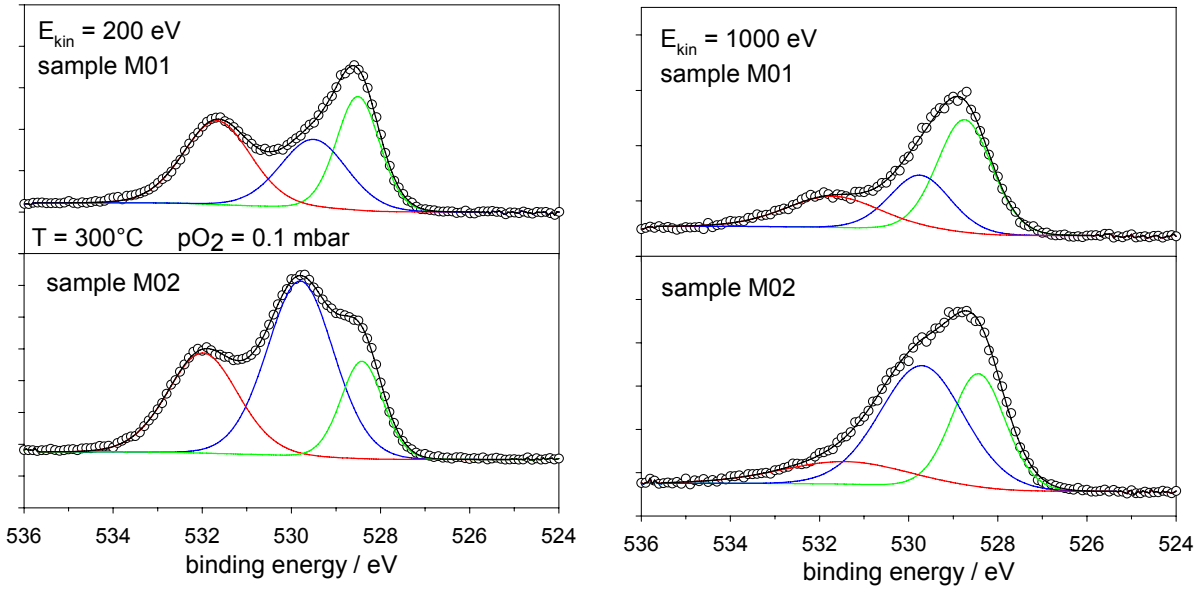


Abbildung 46: O 1s Spektren der Proben M01(450°C, 5 min 600°C) und M02 (450°C, 3 Tage 600°C), Signaltiefe links 0,7 nm, rechts 2,0 nm

Abb. 46 zeigt die O 1s XPS-Spektren der Proben M01 (oben) und M02 (unten). Die Messungen links wurden bei einer kinetischen Energie von 200 eV entsprechend einer Signaltiefe von 0,7 nm aufgezeichnet, die Spektren rechts stammen bei 1000 eV aus einer durchschnittlichen Tiefe von 2 nm. Bei längerer Temperaturbehandlung (M02, 450°C, 3 Tage 600°C) ist in Oberflächennähe ein starkes Signal bei 530 eV erkennbar, das bei der Probe M01 (450°C, 5 min 600°C) deutlich schwächer ist. In größerer Tiefe nähern sich die Signale für beide Proben an.

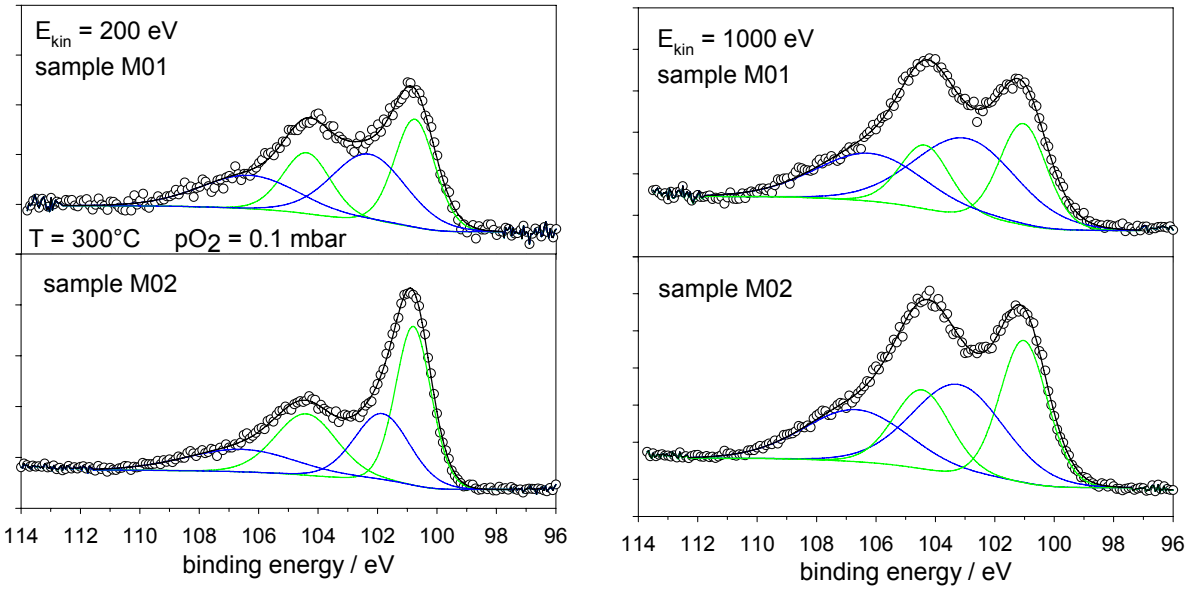


Abbildung 47: La 4d Spektren der Proben M01(450°C, 5 min 600°C) und M02 (450°C, 3 Tage 600°C), Signaltiefe links 0,7 nm, rechts 2,0 nm

Auch für andere Photoelektronen, wie solche aus der La 4d-Schale (Abb. 47) wurden Messungen durchgeführt. Ebenso wie beim O 1s Signal zeigen sich deutliche Unterschiede in Oberflächennähe (0,7nm), während die Spektren aus 2 nm Tiefe sich sehr ähneln. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den ToF-SIMS- und LEIS-Messungen scheinen die Veränderungen, die die Degradation der Elektroden auslösen in den ersten Nanometern der Oberfläche stattzufinden.

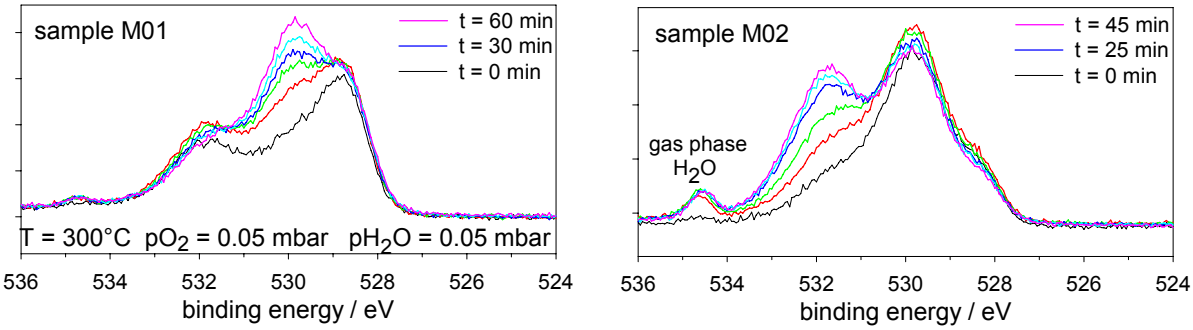


Abbildung 48: O 1s Spektren der Proben M01 (450°C, 5 min 600°C) und M02 (450°C, 3 Tage 600°C) unter Beimischung von Wasserdampf, Signaltiefe links 0,7 nm, rechts 2,0 nm

Auch die Messungen im Gasgemisch 0,05 mbar O_2, 0,05 mbar H_2O (Abb. 48) zeigen hier in den O 1s Spektren bereits im Ausgangssignal deutliche Unterschiede. Besonders

interessant ist jedoch auch die Änderung des Signals mit Fortdauer der H_2O Exposition. Bei der Probe M01 steigt ein Signal bei etwa 530 eV, bei der thermisch degradierten Probe bildet sich ein Peak bei etwa 532 eV aus. Die komplette Auswertung, auch für die Signale von Cobalt und Strontium ist derzeit noch nicht abgeschlossen, insbesondere das Strontium-Signal ist besonders schwer zu interpretieren, da es an der Oberfläche einheitlicher als in tieferen Schichten ist. Eigentlich wäre für eine Veränderung an der Oberfläche der umgekehrte Fall zu erwarten.

7.6 Spannungsaktivierung von LSC-Elektroden

7.6.1 Impedanzspektroskopische Messungen

Es wurde in EIS-Messungen überprüft, ob die hier hergestellten LSC-Schichten eine ähnlich starke Aktivierbarkeit durch Spannungspulse aufweisen wie die von F. Baumann untersuchten LSCF-Schichten [2][39]. Während der beste Wert für den Oberflächenwiderstand von LSCF-Elektroden von Baumann mit 0,065 Ωcm² bei 700°C beschrieben wird, und der Wert für nicht aktivierte Elektroden etwa drei Größenordnungen höher liegt, weisen die besten LSC-Schichten unserer Arbeitsgruppe Werte im Polarisationswiderstand von etwa 0,1 Ωcm² bei 600°C auf [1]. Nicht-aktivierte LSC-Elektroden haben also bereits Polarisationswiderstände im Bereich von den von F. Baumann beschriebenen, stark aktivierten LSCF-Elektroden. Die in Tabelle 15 angegebenen Proben wurden auf das Phänomen der Spannungsaktivierung hin untersucht.

Probe	Abscheidetemperatur	Schichtdicke
MK01	678°C	40 nm
MK02	445°C	200 nm
MK03	448°C	200 nm
MK04	600°C	200 nm
MK06	600°C	200 nm
MK07	500°C	200 nm
MK08	400°C	200 nm
MK12	450°C	200 nm
MK15	650°C	200 nm

Tabelle 15: Überblick der Proben, die auf das Phänomen der Spannungsaktivierung hin untersucht wurden.

Es wurden sowohl negative als auch positive Spannungspulse an Mikroelektroden mit Durchmessern von 200 µm und 100 µm untersucht. Zunächst wurde qualitativ überprüft, ob überhaupt ein vergleichbarer Aktivierungseffekt bei unseren LSC-Elektroden auftritt.

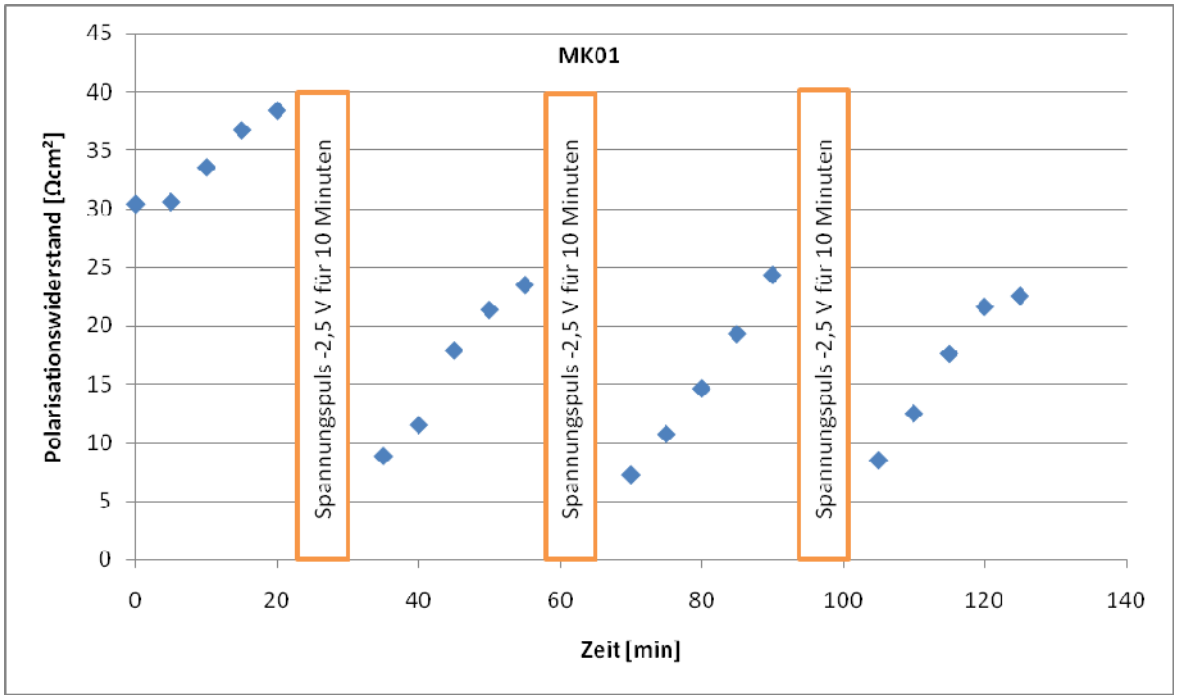


Abbildung 49: Verkleinerung des Polarisationswiderstandes der Probe MK01 durch eine Spannung von -2,5 V an einer Mikroelektrode mit 200 µm Durchmesser.

Anhand von impedanzspektroskopischen Messungen der bereits degradierten Probe MK01 (680°C Abscheidetemperatur, nur 40 nm Schichtdicke, 2 h bei 600°C) konnte auch für LSC ein vergleichbarer Aktivierungseffekt der Elektroden festgestellt werden (Abb.49). Es wurde der Effekt von kathodischen Spannungspulsen von -2,5 V für 10 Minuten bei 600°C und untersucht. Probe MK01 besitzt LSC-Mikroelektroden, die aufgrund der Abscheideparameter eine schlechte Einbaukinetik und hohe Degradation zeigen. Der Widerstand konnte mittels Spannungsaktivierung von etwa 40 Ωcm² bei 600°C auf Minimalwerte von 8,5 Ωcm² bei 600°C gesenkt werden. Bereits in Minuten verschlechterte sich jedoch die Einbaukinetik der LSC-Elektrode wieder.

In Folge wurde sowohl der Einfluss von kathodischen (-) als auch anodischen (+) Spannungspulsen untersucht. Es wurde beobachtet, dass nur kathodische Spannungspulse zur Aktivierung der Elektroden führen, während anodische Spannungspulse eher zu einer

Vergrößerung des Widerstandes führen. Die aktivierende Wirkung von kathodischen Spannungspulsen tritt auch nur bei Elektroden mit sehr hohem Polarisationswiderstand auf. Probe MK06 (600°C Abscheidetemperatur, 8h bei 600°C) mit einem Startwiderstand von etwa 9 Ωcm² lässt sich durch kathodische Spannungen nur schwach aktivieren (Abb. 50). Es wurden jeweils unterschiedliche Spannungen für 5 Minuten angelegt und dann zwei Impedanzspektren aufgenommen. Mit kathodischen Spannungspulsen über 1 V lässt sich diese Probe am stärksten aktivieren, bis zu einem Widerstand von 6 Ωcm².

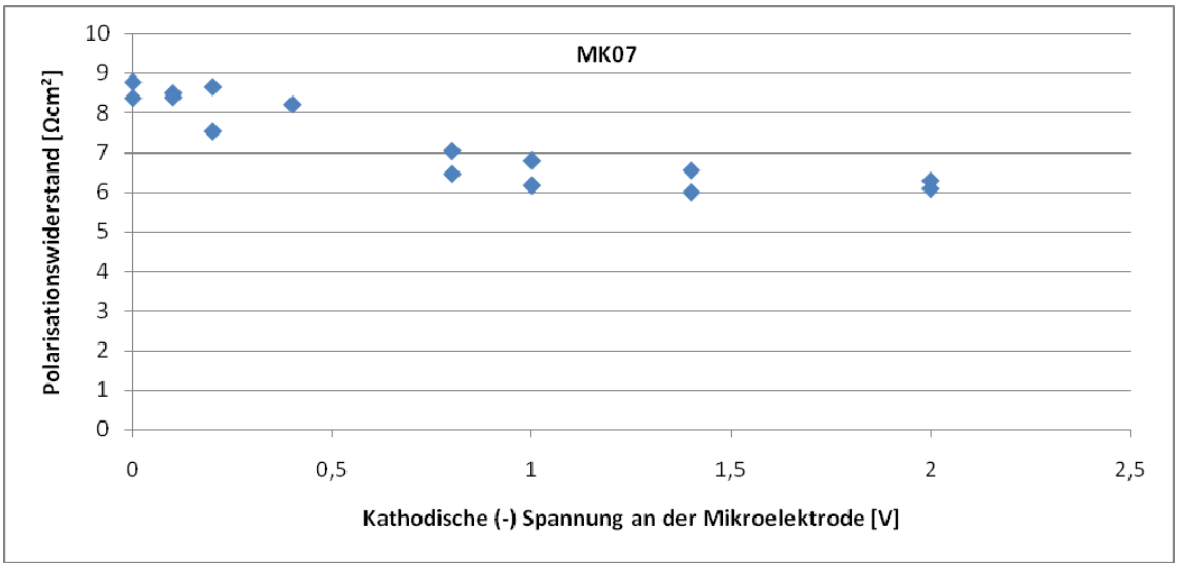


Abbildung 50: Kathodische Spannung an 200 µm Mikroelektroden der Probe MK07(500°C).

Eine andere Elektrode der gleichen Probe wurde herangezogen, um den Effekt von anodischen Spannungspulsen zu untersuchen. Hier konnte kein aktivierender Effekt festgestellt werden, im Gegenteil. Der Widerstand, der am Beginn bei 9 Ωcm² lag vergrößerte sich mit der Amplitude des Spannungspulses bis etwa 14-15 Ωcm² (Abb. 51).

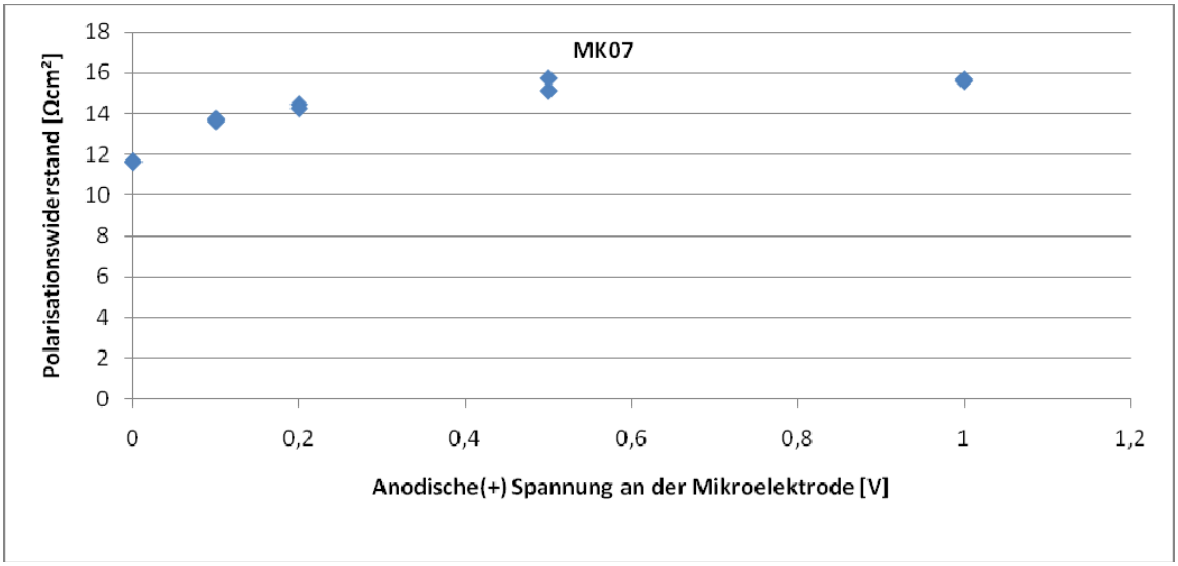


Abbildung 51: Anodische Spannung an 200 µm Mikroelektroden der Probe MK07(500°C).

Bei Elektroden mit Widerständen unter etwa 5 Ωcm^2, also bei allen Proben die nicht thermisch degradiert waren, konnte überhaupt keine Verbesserung der Einbaukinetik festgestellt werden (Abb. 52). Sowohl bei kathodischen und noch vermehrt bei anodischen Spannungspulsen kommt es zu einer Erhöhung des Polarisationswiderstandes. Für sehr kleine Spannungspulse unter 0,2 V kommt es nur zu einem minimalen Effekt, der mit steigender Spannung stark zunimmt. Es wurden jeweils Spannungspulse von 10 Minuten angebracht und danach ein Impedanzspektrum aufgezeichnet.

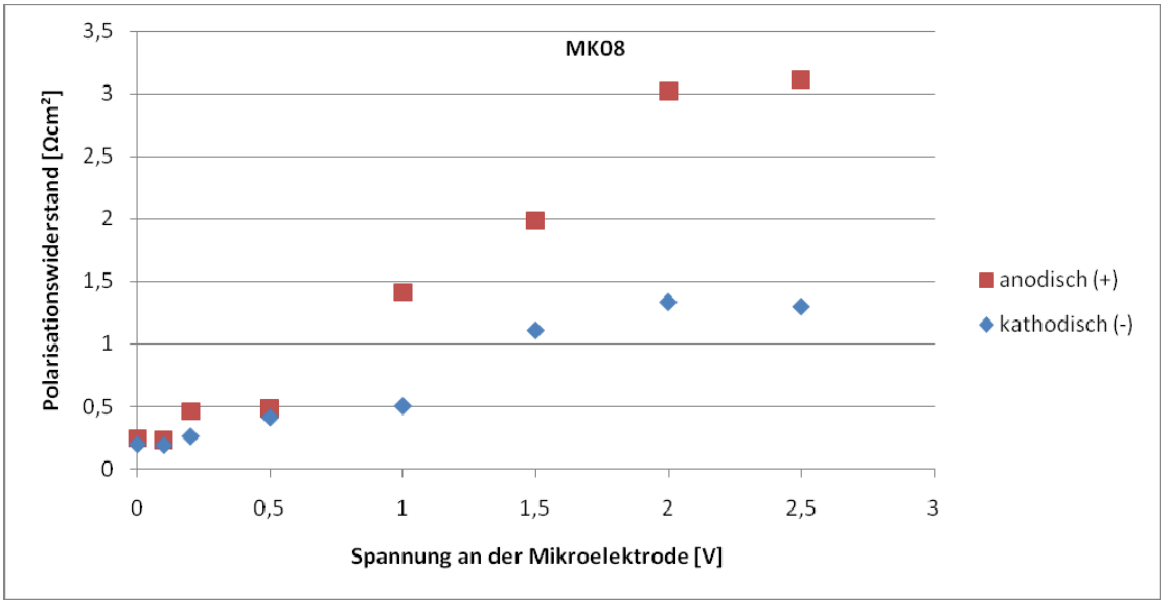


Abbildung 52: Effekt von kathodischen und anodischen Spannungspulsen auf die Probe MK08.

7.6.1.1 Optische Veränderungen von LSC unter elektrischer Spannung

Bei einigen Proben kam es während des Anlegens der Spannung an die Mikroelektroden zu optischen Veränderungen. Bei Schalten der Mikroelektrode als Kathode kam es teilweise zu einer Dunkelfärbung der Elektrode. Der Effekt war ab Spannungen von -0,5 V beobachtbar, die Dunkelfärbung verstärkte sich bis -1 V und blieb dann konstant stark. Bei Entfernen der Spannung verschwand die Färbung wieder. Es konnte wiederholt Spannung angelegt und entfernt werden, die Dunkelfärbung erschien und verschwand ohne Verzögerung im Moment des Anlegens der Spannung. Dieser Effekt konnte nicht bei allen Elektroden beobachtet werden. Er trat bei den Proben MK02, MK04, MK06 und MK07 auf. Beim Anlegen höherer kathodischer Spannungen kam es bei allen Proben ab etwa -4 V zu irreversiblen Veränderungen am Rand und später auch an der Oberfläche der Mikroelektroden. Bei Schaltung der Mikroelektrode als Anode wurde bis 10 V keine optische Veränderung der Mikroelektroden beobachtet.

7.6.2 SIMS Messungen

Es wurde untersucht, inwieweit sich Elektroden nach Spannungspulsen voneinander und von nicht spannungsaktivierten Elektroden auf derselben Probe bei einer ToF-SIMS-Messung unterscheiden. Zu diesem Zweck wurden zwei Proben von LSC auf YSZ bei 450°C und 650°C abgeschieden. Die Elektroden wurden mittels Photolithographie mikrostrukturiert. Es wurden zunächst Impedanzmessungen an der Probe durchgeführt, dann wurden jeweils drei Elektroden ausgewählt, die in Folge mit ToF-SIMS untersucht wurden (Abb. 53 und Abb. 54). Eine dieser Elektroden wurde unverändert untersucht, die anderen wurden jeweils für 10 Minuten mit +3 V bzw. -3 V Gleichstrom behandelt. Diese hohen Potentialdifferenzen wurden gewählt, um zunächst qualitativ zu untersuchen, ob sich überhaupt messbare Unterschiede in den SIMS-Spektren ergeben. Es wurden alle relevanten Ionen untersucht, insbesondere das Verhältnis La:Sr, da ja aus den XPS-Daten[2] für die LSCF-Elektroden eine Strontium-Anreicherung und eine Lanthan-Abnahme an der Oberfläche registriert wurde.

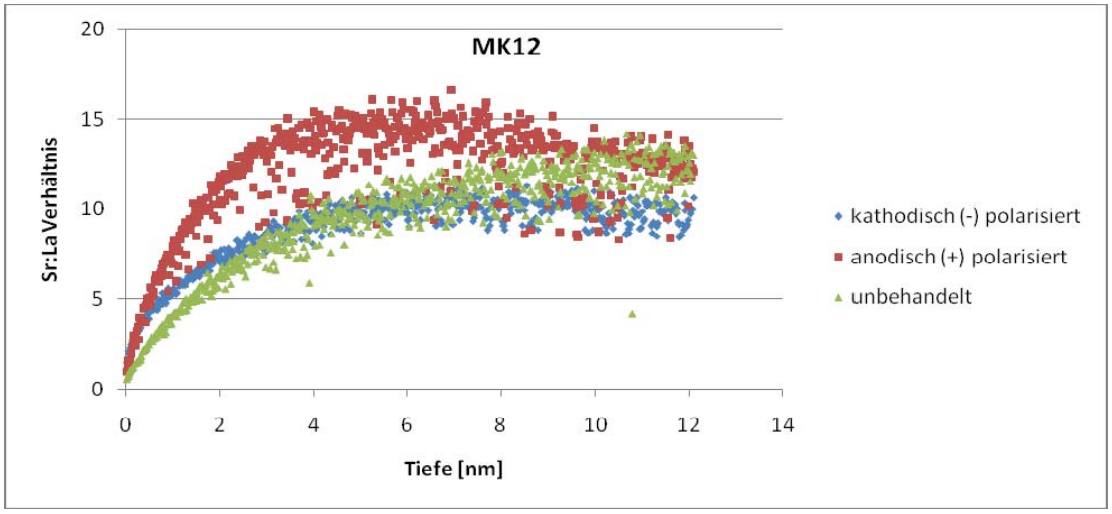


Abbildung 53: Sr:La Verhältnis nahe an der Oberfläche der Probe MK12(450°C). Es wurde je eine kathodisch polarisierte, eine anodisch polarisierte und eine unbehandelte 200 µm Mikroelektrode der Probe untersucht.

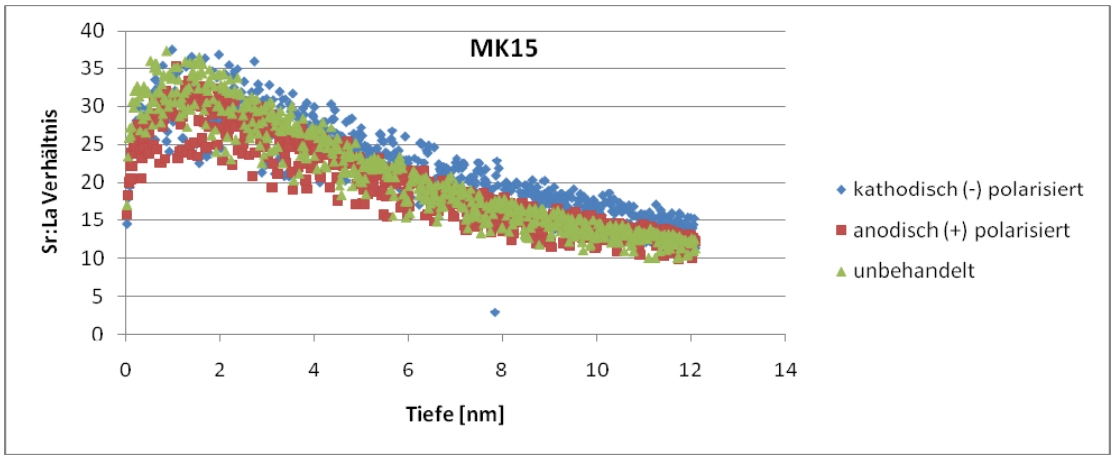


Abbildung 54: Sr:La Verhältnis nahe an der Oberfläche der Probe MK15(650°C). Es wurde je eine kathodisch polarisierte, eine anodisch polarisierte und eine unbehandelte 200 µm Mikroelektrode der Probe untersucht.

Aus den Abbildungen 51 und 52 ist für beide Proben keine einheitliche Tendenz einer Veränderung des Sr:La Verhältnisses erkennbar. Die Unterschiede im Signal sind nur sehr schwach und es ist keine einheitliche Tendenz erkennbar. Mögliche Unterschiede sind deutlich geringer als die Veränderungen die für LSCF-Elektroden berichtet wurden [2], wo eine Strontium-Anreicherung bei aktivierten Elektroden beobachtet wurde.

Während im Zusammenhang mit Spannungspulsen keine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung beobachtet wurde, so trat eine Strontium-Anreicherung sogar immer gemeinsam mit einer Vergrößerung des Polarisationswiderstandes ein. Die Ursachen für diese unterschiedlichen Beobachtungen können vielfältig sein. Einerseits wurde mit $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ eine andere Verbindung untersucht, die Unterschiede zu $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ sind jedoch relativ gering. Andererseits wurden andere Abscheidungsbedingungen im PLD-Prozess gewählt, was auch zu Unterschieden in der Schicht führen kann. Es wäre auch vorstellbar, dass ein gewisses Maß an Strontium-Anreicherung an der Oberfläche, wie es für alle LSC-Elektroden beobachtet wurde, zu geringeren Polarisationswiderständen führt, während eine weitere Strontium-Anreicherung wieder zu höheren Widerständen führt. Die scheinbar widersprüchlichen Aussagen könnten also ihre Ursache auch in der Betrachtung eines unterschiedlichen Bereichs der Strontium-Anreicherung haben. Weiters könnte auch die von Baumann beobachtete Cobalt-Anreicherung durch Aktivierung mögliche widerstandserhöhende Effekte einer Sr-Anreicherung überkompensieren, sodass die Spannungsaktivierung eher Veränderungen der B-Platz-Kationen zuzuordnen sind.

7.6.3 AFM Messungen

Es wurden auch AFM-Messungen an zwei Elektroden, die als Anode bzw. Kathode geschaltet waren, durchgeführt (Abb. 55). Hierfür wurden vor der AFM-Messung 3 V für 10 Minuten an Mikroelektroden der die Probe MK09 (500°C) angelegt.

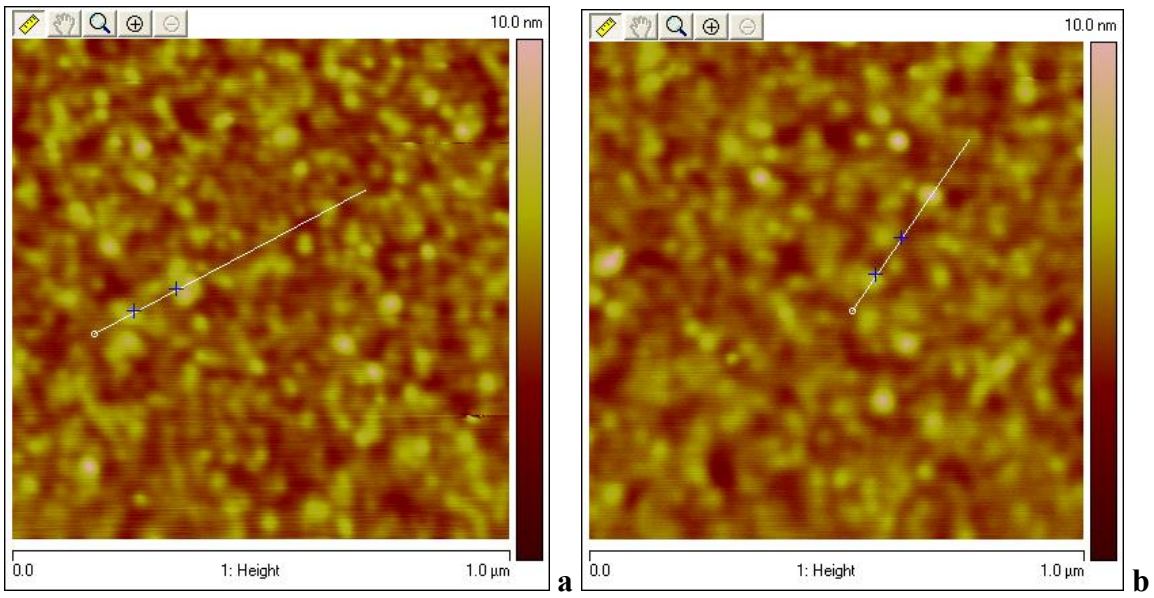


Abbildung 55: AFM-Messung der Probe MK09 an (a) einer 200 m Mikroelektrode, die kathodisch polarisiert wurde und (b) einer 200 m Mikroelektrode, die anodisch polarisiert wurde. Die unpolarisierte Vergleichsprobe ist in Abb. 19 (S. 54) zu sehen.

Die beiden Proben zeigen eine sehr ähnliche Oberflächenbeschaffenheit, die Rauheiten R_a wurden zu 3,1 nm für die als Kathode geschaltete Probe und 3,0 nm für die als Anode geschaltete Probe bestimmt. Auch hier konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den polarisierten Proben und auch zu den unbehandelten Elektroden festgestellt werden (Kapitel 7.1.2, R_a=2,9 nm, 3,0 nm).

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von dichten $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$-Elektroden auf YSZ untersucht. Übereinstimmend mit vorangegangenen Studien[1] zeigten die mittels PLD hergestellten Schichten in Impedanz-Spektren extrem niedrige Polarisationswiderstände von bis zu 0,15 Ωcm^2 bei Abscheidetemperaturen um 350-500°C und deutlich höhere Widerstände bei hohen Abscheidetemperaturen über 600°C. Diese bei hohen Temperaturen abgeschiedenen Schichten zeigten auch ein größeres Maß an Degradation, also einen Anstieg des Polarisationswiderstandes mit der Zeit. Analog hergestellte Schichten wurden deshalb mit mehreren Oberflächenanalyseverfahren wie SIMS, LEIS oder Synchrotron-XPS untersucht, um mögliche Unterschiede zwischen den elektrochemisch verschiedenen $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$-Schichten aufzufinden.

Es wurde eine Korrelation zwischen den elektrochemischen Eigenschaften der Proben und Veränderungen der Kationenzusammensetzung an der Oberfläche festgestellt. In LEIS Messungen wurde beobachtet, dass sich an der Oberfläche der $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$-Schichten Strontium und Lanthan, die sogenannten A-Platz-Kationen (allg. Summenformel eines Perowskits ABX_3) sowie Sauerstoff befinden, jedoch kein oder kaum Cobalt. Bei allen LSC-Schichten trat an der Oberfläche eine Strontiumanreicherung von dem aus der Stöchiometrie der Verbindung zu erwartendem Wert auf. Eine starke Strontiumanreicherung trat bei Elektroden mit hohem Polarisationswiderstand an der Oberfläche auf, während Elektroden mit extrem niedrigen Polarisationswiderständen eine geringere Strontiumanreicherung aufwiesen. Besonders interessant ist, dass sich sowohl Unterschiede in der Abscheidetemperatur während des PLD-Prozesses als auch die thermische Degradation nach der Herstellung im Sr:La Verhältnis widerspiegeln. Die Strontiumanreicherung konnte in SIMS- und LEIS-Messungen übereinstimmend beobachtet werden.

Durch chemisches Ätzen von LSC-Schichten mit verdünnter HCl konnte bestätigt werden, dass die Oberfläche in den meisten Fällen ausschlaggebend für die elektrochemische Aktivität der LSC-Schichten als Elektroden ist. Durch das Wegätzen der inaktiven

Oberfläche von degradierten LSC-Schichten konnte der Polarisationswiderstand der Elektroden stark gesenkt werden, in SIMS-Messungen wurde in Folge des Ätzens ein deutlich niedrigeres Sr:La Verhältnis gemessen. Das Verhältnis von Sr:La an der frisch geätzten Oberfläche von LSC-Schichten war praktisch unabhängig von den Abscheidungstemperaturen, was auf die gleiche Stöchiometrie in den unterschiedlich abgeschiedenen Schichten hindeutet. Dennoch war die Degradation der Proben bei 600°C unterschiedlich schnell, die Degradationskinetik wird also noch durch weitere wichtige Parameter wie Morphologie und Kristallinität [1] mitbestimmt. Möglicherweise spielen auch Verunreinigungen wie Na, K, Ca, F, Cl, die in SIMS und LEIS-Messungen beobachtet wurden, eine Rolle. Insbesondere Natrium und Kalium scheinen bevorzugt an die Probenoberfläche zu segregieren.

Nicht nur durch chemisches Ätzen, sondern auch durch Spannungspulse konnte der Widerstand degradierter LSC-Elektroden verringert werden. Es konnten jedoch nicht alle Proben mit Spannungspulsen aktiviert werden. Vielmehr scheinen die Proben nach Spannungpulsen zu einem bestimmten Widerstandswert zu tendieren. Während der Widerstand von Elektroden mit hohem Polarisationswiderstand abnahm, erhöhte sich der Widerstand von Elektroden mit niedrigem Polarisationswiderstand nach einem Spannungspuls. Im Unterschied zu Untersuchungen an LSCF [2] konnte keine weitere Strontiumanreicherung in Folge von kathodischen Spannungspulsen beobachtet werden. In Untersuchungen mit SIMS und AFM wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen unbehandelten und kathodisch oder anodisch polarisierten Elektroden festgestellt.

Durch Sauerstoffaustauschexperimente bei 200°C konnten Informationen über die Aktivität von Elektroden bei diesen niedrigen Temperaturen gewonnen werden. Mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie ist dies aufgrund des hohen Gesamtwiderstands erst bei höheren Temperaturen möglich. Neben den Elektroden, die bei moderaten Temperaturen abgeschieden worden waren, zeigten insbesondere frisch geätzte Elektroden, auch jene die bei höherer Abscheidetemperatur hergestellt worden waren, schon bei 200°C eine schnelle Sauerstoffaustauschkinetik. Aufgrund des Verlaufs des ^{18}O Profils wurden in den Tiefenprofilen mindestens zwei Bereiche der LSC-Schichten ausgemacht, die einen unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten aufwiesen. Diese Vorversuche zeigen, dass mit

dem ^{18}O-Austausch eine weitere Methode neben der Impedanzspektroskopie zur Verfügung steht, um Informationen zu kinetischen Eigenschaften von LSC-Elektroden insbesondere bei niedrigen Temperaturen zu liefern.

9. Literaturverzeichnis

[1] J. Januschewsky, M. Ahrens, A. Opitz, F. Kubel, J. Fleig, Advanced Functional Materials Vol.19, 19, 3151 – 3156 (2009)

[2] F. S. Baumann, J. Fleig, M. Konuma, U. Starke, H. U. Habermeier, J. Maier, J. Electrochem. Soc. 152 (10) A2074-A2079 (2005).

[3] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4. Auflage (Wiley-VCH, 1997).

[4] C. H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, 3. Auflage (Wiley-VCH, 1998).

[5] J. Fleig, Habilitationsschrift der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm (2002).

[6] H. Marx, Die Naturwissenschaften (1926) 14 Heft 27 50-67.

[7] R. H. E. van Doorn, A. J. Burggraf, Solid State Ionics 128(2000) 65-78.

[8] J. Mastin, M. Einarsrud, T. Grande, Chem. Mater. (2006) 18, 6047-6053.

[9] S. Wang, R. Zheng, A. Suzuki, T. Hashimoto, Solid State Ionics, 174 (2004) 157-162.

[10] V. G. Sathe, A. V. Pimpale, V. Siriguri and S. K. Paranjpe, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 3889-3896.

[11] J. B. Goodenough, J. S. Zhou, Chem. Mater. (1998) 10 (10) 2980-2993.

[12] P. M. Woodward, H. Mizoguchi, Y. I. Kim, M. W. Stoltzfus, Chemical Industries (2006) 108, 133-193.

[13] A. Chainani, M. Mathew, D. D. Sarma, Phys. Rev. B 46 Nr. 16 (1992) 9976-9983.

[14] T. Saitoh, T. Mizokawa and A. Fujimori, Physical Review B 56 Nr.3 (1997) 1290-1295.

[15] H. Ullmann, N. Trofimenko , F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, Solid State Ionics 138 (2000) 79-90.

[16] D. D. Sarma, A. Chainani, R. Cimino, P. Sen, C. Carbone, M. Mathew and W. Gudat, Europhys. Lett. 19 (6) 513-518 (1992).

[17] M. Kriener, C. Zobel, A. Reischl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, and T. Lorenz, Physical Review B 69, 094417 (2004).

[18] A. N. Petrov, O. F. Konochuk, A. V. Andreev, V. A. Cherepanov, P. Kofstad, Solid State Ionics 80 (1995) 189-199.

[19] G. Demazeau, Z. Anorg. Allg. Chem. (2005) 631, 556-563.

[20] M. Sase, D. Ueno, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, J. of Phys. and Chem. of Solids 66 (2005) 343-348.

[21] Wikipedia – Die freie Enzyklopädie, Artikel: Zirkonium(IV)-oxid (abgerufen am 17.09.2009 11:12 UTC) http://de.wikipedia.org/wiki/Zirconiumdioxid.

[22] A. Opitz Diplomarbeit an der TU Wien 2008.

[23] D. S. McPhail, J. Mater. Sci. 41 (2006) 873-903.

[24] S. Fearn, J. Rossiny, J. Kilner, Solid State Ionics 179 (2008) 811-815.

[25] M. Pecchini, US Patent 1967, No. 3.330.697

[26] F. S. Baumann, Dissertation an der Universität Stuttgart 2006.

[27] J. Januschewsky, M. Kubicek, M. Stöger-Pollach, J. Bernardi, and J. Fleig, ECS Transactions, 25 (2) 2397-2402 (2009).

[28] H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, R. Schlögl, J. Phys. Chem. B (2004) 108, 14340-14347.

[29] J. Joo, R. Merkle, J. Maier, M. Kubicek, J. Januschewsky, J. Fleig, A. Knop-Gericke, diffusion-fundamentals in press.

[30] Wikipedia – Die freie Enzyklopädie, Artikel: Sauerstoff (abgerufen am 23.09.2009 16:29 UTC) http://de.wikipedia.org/wiki/Sauerstoff.

[31] F.Baumann, J. Fleig, H-U. Habermeier, J. Maier, Solid State Ionics 177 (2006) 1071-1081

[32] J. Jamnik, J. Maier, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 1668-1678.

[33] J. Fleig, F. Baumann, F. Baumann, V. Brichzin, J. Jamnik, G. Cristiani, H-U. Habermeier, and J. Maier, Fuel Cellc 06, 2006, No. 3-4, 284-292

[34] Wikipedia – Die freie Enzyklopädie, Artikel: Perowskit (abgerufen am 17.09.2009 11:31 UTC) http://de.wikipedia.org/wiki/ Perowskit

[35] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, Solid State Ionics 22, 2-3 (1987) 241-246

[36] Kroger, F. A. and H. J. Vink, Relations between concentrations of imperfections in crystalline solids. Solid State Physics, 1956, 3, 307-435

[37] Adler S. B. Chem. Rev. 2004, 104, 4791-4843

[38] Brese N. E and DiSalvo F. J., Journal of Solid State Chemistry, 120, 378-380 (1995)

[39] F. S. Baumann, J. Maier, J. Fleig, Solid State Ionics 179 (2008) 1198-1204

[40] J. Fleig, Solid State Ionics 150 (2002) 181-193