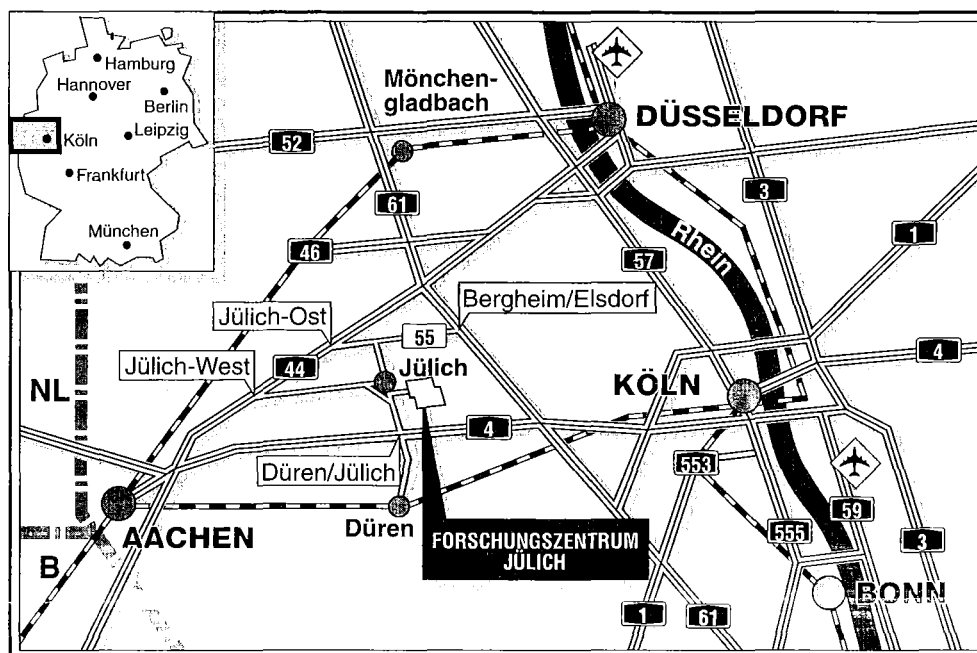


Institut für Festkörperforschung

**Elektronische und ionische Leitfähigkeit
von SrCeO_3 in reduzierender Atmosphäre**

Uwe Frank Reichel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3318

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-3318

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833556-70 kfa d

Elektronische und ionische Leitfähigkeit von SrCeO_3 in reduzierender Atmosphäre

Uwe Frank Reichel

Abstract

The cerates, doped with trivalent rare earth ions, exhibits remarkable high protonic conductivity in wet and hydrogen containing atmospheres and at temperatures between 600°C-900°C, which are interesting for various applications like fuel cells and gas sensors. The generation of electronic defects under high and very low oxygen partial pressures leads to an increase of the electronic conductivity under this conditions and limit the performance of technical devices.

The main attention was therefore focused on the investigation and separation of the partial conductivities. In order to characterise the electronic conduction, measurements using selective blocking electrodes to separate the ionic and the electronic partial conductivity has been applied. The used technique equals a Hebb-Wagner polarisation experiment.

The aim of our investigation was the analysis of the conditions in dry and wet hydrogen and oxygen atmospheres in the temperature range of 700-900°C, corresponding to the extreme requirements by operating a fuel cell.

The main results can be summarised as follow:

In hydrogen containing atmospheres, corresponding to low oxygen partial pressures, the ionic and electronic conductivities are of the same magnitude and show a similar dependence only on the equilibrium hydrogen partial pressure. The results can be explained by applying a simple defect model with $H^\bullet$ and e' as the dominant defects.

On the other side, at high oxygen partial pressure the hole conductivity increase and overwhelms the nearly constant ionic conductivity. Also in this case, applying a simple defect model for the water incorporation and the oxygen-loss/incorporation explain the results. In addition, the chemical diffusion coefficients of hydrogen and oxygen vacancies are determined from the polarisation and depolarisation process.

With magnetic measurements and from infrared absorption spectroscopy the defect concentration of e' and $H^\bullet$ is estimated, enable us to calculate the mobilities of the involved defects.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Protonenleiter	5
2.2 Anwendungen	6
2.3 Hoch-Temperatur Brennstoffzellen	7
2.4 Modell der Defektchemie von Protonenleitern	9
2.4.1 Struktur	9
2.4.2 Defektchemie und Protoneneinbau	10
3. Probenpräparation und Charakterisierung	17
3.1 Probenpräparation	17
3.1.1 Pulverherstellung nach dem Karbonat/Oxid-Verfahren	17
3.1.2 Der Sinterprozeß	19
3.2 Probencharakterisierung	19
3.2.1 Röntgendiffraktometrie	20
3.2.2 Chemische Analyse	20
3.2.3 Rasterkraftmikroskopie	22
3.2.4 Transmissions-Elektronenmikroskopie	23
3.2.5 Thermogravimetrie	25
4. Gleichstrom-Leitfähigkeitsmessungen mit selektiv-blockierender Elektrode	29
4.1 Einleitung	29
4.2 Bisherige Arbeiten	32
4.3 Theoretische Betrachtungen	33
4.4 Probengeometrie und Präparation	40
4.5 Experimentelles	42
4.5.1 Gaszusammenstellung und Ofen	42
4.5.2 Probenhalter	45
4.5.3 Elektronik	45
4.5.4 Meßablauf und Datenauswertung	46
4.6 Ergebnisse	48
4.6.1 Trockene-Atmosphären	48
4.6.1.1 Ar/O ₂ -Atmosphäre, trocken	48
4.6.1.2 Literaturvergleich	50
4.6.1.3 Diskussion	52
4.6.1.4 CO/CO ₂ -Atmosphäre	53
4.6.1.5 Literaturvergleich	56
4.6.1.6 Diskussion	57
4.6.1.7 Zusammenfassende Diskussion	59
4.6.2 Feuchte Atmosphäre	61
4.6.2.1 Ar/O ₂ -Atmosphäre, feucht	62
4.6.2.2 Diskussion	64
4.6.2.3 H ₂ /H ₂ O-Atmosphäre	67

Inhaltsverzeichnis

4.6.2.4 Literaturvergleich	73
4.6.2.5 Diskussion	74
4.6.2.6 Zusammenfassende Diskussion	76
5. Magnetisierungsmessungen	83
5.1 Einleitung	83
5.2 Theoretische Betrachtungen	84
5.3 Experimentelles und Probenvorbereitung	87
5.4 Dotierung mit unmagnetischen Ionen der Lanthaniden	88
5.4.1 Ergebnisse	88
5.4.2 Diskussion	92
5.5 Dotierung mit magnetischen Ionen der Lanthaniden	97
5.5.1 Ergebnisse	97
5.5.2 Diskussion	100
6. Diffusionskoeffizienten	103
6.1 Einleitung	103
6.2 Diffusionskoeffizienten	104
6.2.1 Trockene Atmosphäre	104
6.2.2 Feuchte Atmosphäre	106
7. Impedanzspektroskopie	109
7.1 Einleitung	109
7.2 Theorie	109
7.2.1 Impedanzspektroskopie	109
7.2.2 Dielektrische Relaxation	111
7.3 Experimenteller Aufbau und Datenauswertung	112
7.4 Ergebnisse und Diskussion	114
8. Infrarot- und Ramanspektroskopie	121
8.1 Einleitung	121
8.2 Infrarotspektroskopie	123
8.2.1 Theorie und Probenpräparation	123
8.2.2 Ergebnisse und Diskussion	124
8.3 Ramanspektroskopie	128
8.3.1 Einleitung	128
8.3.2 Experimenteller Aufbau und Probengeometrie	128
8.3.3 Ergebnisse und Diskussion	129
9. Zusammenfassung	133
Literatur	137
Danksagung	141

Kapitel 1

Einleitung

Die Elektrochemie als interdisziplinäres Forschungsgebiet hat in den letzten Jahren zunehmendes Interesse gefunden. Das Verständnis der Vorgänge und Zusammenhänge gemischt leitender Materialien ist von grundlegender Bedeutung für deren Anwendung. Die Problematik besteht meist darin, die Beschränkungen der unterschiedlichen Konzepte und Modellvorstellungen der einzelnen Disziplinen zu überwinden und zu einer fachübergreifenden Betrachtung zu gelangen. Deshalb ist es notwendig, Konzepte der Thermodynamik, der Defekt-Chemie und der Halbleiterphysik unter dem Dach einer "Festkörper-Elektrochemie" zu vereinen. Ein wichtiger Teilaspekt dieser Disziplin ist seit einiger Zeit die Erforschung und Entwicklung von Ionenleitern, da man sich durch deren Einsatz in Brennstoffzellen eine effektivere Ausnutzung bestehender, fossiler Energieträger erhofft. Daß es zu einem Umdenken in der Energieversorgung kommen muß, wird allein schon durch Nennung bekannter Schlagworte wie "starker Anstieg der Weltbevölkerung, Ozonloch, globale Erwärmung der Erdatmosphäre" deutlich.

Die bisherige Energieerzeugung beruht zu einem wesentlichen Teil auf der Verbrennung fossiler Energieträger in Kraftwerken, basierend auf dem Prinzip des Carnot'schen Prozesses. Ihr Wirkungsgrad der Umwandlung von chemischer Energie in elektrische ist auf weit unter 100% begrenzt, derzeit unter Einberechnung aller anderen Verluste etwa 50%. Der "Rest" der in Form von Kohle oder Öl eingesetzten chemischen Energie bleibt als "Abwärme" größtenteils ungenutzt. Weiterhin entstehen bei der konventionellen Verbrennung hohe Schadstoffemissionen an CO_2 , NO_x und SO_x mit ihren negativen Auswirkungen auf Menschen und Umwelt.

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, die unter Umgehung des Carnot'schen Prozesses eine effektivere Nutzung fossiler Energieträger gestatten. Das

Kapitel 1: Einleitung

Prinzip ist schon älter, jedoch durch die aktuellen Umweltprobleme wieder in das Licht der Forschung gerückt. Unterschiedliche Konzepte von Brennstoffzellen für die verschiedenen Anwendungen werden dabei diskutiert. Es soll an dieser Stelle nicht näher auf die Vielzahl der Brennstoffzellentypen eingegangen werden, eine grobe Einteilung läßt sich anhand der Betriebstemperaturen und Elektrolyten geben. Man unterscheidet Nieder- ($\sim 200^\circ\text{C}$), Mittel- ($\sim 600^\circ\text{C}$) und Hochtemperatur-Brennstoffzellen ($\sim 1000^\circ\text{C}$), wobei im Nieder- und Mitteltemperaturbereich meist Flüssigelektrolyte (Säuren, Salzschnmelzen) und im Hochtemperaturbereich Festelektrolyte (Oxide) zum Einsatz gelangen. Die zuletzt genannte Variante ist vor allem für den Einsatz in großen stationären Kraftwerken geplant. Eine kurze Beschreibung der Funktionsweise einer Brennstoffzelle wird in Abschnitt 2.3 gegeben.

Die zur Zeit am weitesten verbreitete Hochtemperatur-Brennstoffzelle benutzt Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid als Sauerstoff-Ionen leitenden Festelektrolyten. Entscheidende technologische Nachteile dieser Konzeption sind jedoch die für eine ausreichende Mindestleitfähigkeit notwendige hohe Temperatur von $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ mit den daraus resultierenden Stabilitätsproblemen der Oxidkeramik und der Elektroden. Ein weiterer Nachteil eines Sauerstoff-Ionen leitenden Festelektrolyten ist der Umstand, daß das Verbrennungsprodukt Wasser an der wasserstoffhaltigen Brenngasseite entsteht und besonders bei Reihenschaltung von mehreren Brennstoffzellen, abgetrennt werden muß. Es ist also sinnvoll, nach alternativen Festelektrolyten mit hoher protonischer Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich weit unterhalb von 1000°C zu forschen. Einen entscheidenden Schritt machte Iwahara et al. [1] im Jahr 1981 mit der Entdeckung signifikanter Protonenleitung in Keramiken mit Perowskitstruktur ABO_3 , den Bariumceraten, Strontiumceraten und Strontiumzirkonaten in einem Temperaturbereich von $500\text{--}1000^\circ\text{C}$. Das Besondere ist die Dotierung mit trivalenten, meist Selten-Erd-Ionen auf dem B-Platz. Diese Substitution führt aufgrund der Ladungsneutralität zu Leerstellen auf dem Sauerstoffuntergitter in die dissoziativ OH^- -Gruppen aus einer umgebenden wasserdampfhaltigen Atmosphäre eingebaut werden können. Die so in den Elektrolyten eingebrachten Protonen sind die Ladungsträger für die Protonenleitung. Im Experiment konnten mit diesem Elektrolytmaterial zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in Gassensoren und Brennstoffzellen demonstriert werden. Entsprechend der großen technologischen Bedeutung dieser neuen Protonenleiter wurde in den letzten Jahren ein großer Forschungsaufwand betrieben. Zahlreiche Erkenntnisse im Verständnis der Protonenleitung, des Wassereinbaus und auch der

Kapitel 1: Einleitung

Elektrodenreaktionen konnten gewonnen werden, jedoch gibt es auch noch viele unverständene, zum Teil kontrovers diskutierte Aspekte.

Die hier vorliegende Arbeit möchte zur weiteren Aufklärung beitragen und gliedert sich in folgende Punkte: In Kapitel 2 werden kurz allgemeine Grundlagen zu Protonenleitern, Brennstoffzellen und zur Defektchemie von Oxiden gegeben. Im darauffolgenden Kapitel 3 wird die Präparation und Charakterisierung der Keramiken behandelt. Die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen mit selektiv blockierender Elektrode zur Separierung der elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten erfolgt in Kapitel 4. Magnetische Untersuchungen, die zum Teil in engem Zusammenhang zu den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels stehen, sind Inhalt von Kapitel 5. Thema des 6. Kapitels sind die aus den Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Diffusionskoeffizienten. In Kapitel 7 liegt der Schwerpunkt auf der Impedanzspektroskopie. Das letzte Kapitel 8 berichtet über die Methoden der Infrarot- und Ramanspektroskopie. Zum Abschluß der Arbeit erfolgt eine zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Protonenleiter

Seit langer Zeit haben feste Ionenleiter, die sich durch gute Teilleitfähigkeit einzelner oder mehrerer ionischer Spezies auszeichnen, großes Interesse in Forschung und Anwendungen gefunden [2]. Neben Kationen-Leitern wie zum Beispiel α -AgI [3], β - Al_2O_3 (allgemeine Form $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$) [4] und Anionen-Leitern (als Beispiel sei der F^- -Ionenleiter CaF_2 genannt [5]) sind vor allem O^{2-} -Ionenleiter wegen ihrer vielseitigen Einsatzmöglichkeiten gut untersucht worden. Speziell die phasenstabilisierten ZrO_2 - und CeO_2 -Systeme seien hier erwähnt [6]. Ein ebenso breites Einsatzgebiet kann für H^+ -Ionenleiter erwartet werden [7].

Zunächst sollen die Grundlagen und Mechanismen der Protonenleitung aufgezeigt werden [8].

Grundsätzlich sind verschiedene Mechanismen des Protonentransports im Festkörper möglich. Das Modell des wasserähnlichen Transports geht von einem Austausch von Protonen zwischen benachbarten Wassermolekülen und H_3O^+ -Ionen aus. Dazu bedarf es Bereiche innerhalb der Kristallstruktur mit ausreichend hoher Dichte der Wassermoleküle entlang dieser Transportketten. Ist der Abstand benachbarter Moleküle genügend klein, erfolgt ein Tunneln der Protonen durch die Energiebarriere zum nächsten Wassermolekül. Dieser Mechanismus ist als Spezialfall des "Grotthus-Mechanismus" anzusehen. Bei diesem Modell erfolgt der Transport ebenfalls durch Einzelsprünge von Protonen, jedoch über fest in der Gitterstruktur positionierte Säure/Base-Paare. Beispiele sind $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$. Dieses Modell wird zur Erklärung der Protonenleitung in den hier diskutierten Perowskiten verwandt. Dagegen ist beim "Vehikel-Mechanismus" der Protonentransport an ein

Kapitel 2: Grundlagen

Trägermolekül gekoppelt, an dem das Proton gebunden bleibt und sich zusammen mit diesem durch den Kristall bewegt.

Zum Abschluß dieser Betrachtungen soll noch eine kurze Einteilung der protonenleitenden Materialien gegeben werden.

Zu nennen sind Hydrate, bei denen die Ionenleitung von der Konzentration an Kristallwasser in der Elementarzelle abhängt. Als Beispiele seien genannt $\text{SnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9] und $\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [10]. Bei hohen Temperaturen entweicht das Wasser irreversibel aus der Kristallstruktur. Diese Substanzen sind dann nicht mehr als Protonenleiter einsetzbar.

Bei der zweiten Stoffklasse handelt es sich um Polymere, die ebenso wie die Hydrate nur bei geringen Temperaturen zu verwenden sind. Deren native geringe protonische Leitfähigkeit kann durch Dotierung mit Säuren wie z.B. H_3PO_4 vergrößert werden. Als Beispiele für diese Stoffklasse seien die typischen Polymere des Ionenaustauschertyps wie dotiertes Polyvinylacetat (PVA) und Nafion (Handelsname) genannt [11].

Als letzte Gruppe sind die Oxide zu nennen, deren Vertreter SrCeO_3 Thema dieser Arbeit ist. Protonenleitende Oxide zeigen erst bei höheren Temperaturen gute Leitfähigkeiten. Der Protonentransport geht in der Regel auf zum Ladungsausgleich eingelagerte Hydroniumionen zurück, wie zum Beispiel bei HNbO_3 [12]. Ebenso ist Protonenleitung in Kristallen auf Basis der Pyrochlor-Struktur [13] bekannt. Eine weitere Möglichkeit ist die dissoziative Einlagerung von Wassermolekülen in ein Oxid durch Bildung von OH^- -Gruppen. Als typische Vertreter gelten die dotierten Cerate und Zirkonate.

2.2 Anwendungen

Die Möglichkeiten für einen kommerziellen Einsatz von Ionenleitern sind vielseitig. Neben den klassischen Bereichen der Batterieentwicklung konzentrieren sich die Bemühungen in jüngster Zeit vor allem auf die Erforschung von Ionenleitern für den Einsatz in Brennstoffzellen, Gassensoren, Gaspumpen und Gasseparatoren. Diese Möglichkeiten des Einsatzes von Ionenleitern sind natürlich nicht unabhängig zu betrachten. Vereinfacht ausgedrückt kann davon ausgegangen werden, daß ein guter, für eine ionische Spezies leitender Elektrolyt in all den aufgeführten Anwendungen zu gebrauchen ist. So ist eine Brennstoffzelle prinzipiell auch als Sensor für das entsprechende Ion einsetzbar. Ein guter Überblick der verschiedensten

Einsatzmöglichkeiten findet sich bei Kudo [23]. Da die Brennstoffzelle wohl das wichtigste Gebiet für ionenleitende Substanzen darstellt, soll deren Funktionsweise im nächsten Abschnitt etwas näher beleuchtet werden.

2.3 Hoch-Temperatur Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, in denen ein zugeführter Brennstoff kontinuierlich mit einem Oxidationsmittel reagiert und in einen Gleichstrom gewandelt wird. Die Brennstoffoxidation und die Reduktion des Oxidationsmittels (z.B. Sauerstoff) erfolgen dabei räumlich getrennt an der Anode (Brennstoff-Oxidation) und Kathode (Oxidationsmittel-Reduktion). Über den durch äußere Leitungen geschlossenen Stromkreis können die bei der Reaktion umgesetzten Elektronen Nutzarbeit leisten. Die Triebkraft der Reaktion ist die Differenz im chemischen Potential des Sauerstoffs zwischen Kathode und Anode, das durch einen Gradienten der Sauerstoffaktivität zwischen den Elektroden verursacht wird.

Im Gegensatz zu einem Carnot'schen Prozeß gestattet eine Brennstoffzelle die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad $\eta_{\max}$ ist durch das Verhältnis der bei der chemischen Reaktion gegebenen Änderung der freien Enthalpie ΔG zur Gesamtenthalpieänderung ΔH bestimmt.

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Unter Berücksichtigung der bekannten Beziehung zwischen ΔG und ΔH ,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

ergibt sich sofort ein Wirkungsgrad von kleiner, gleich oder größer 100%, je nach Vorzeichen der Reaktionsentropie. Man kann daran erkennen, daß Brennstoffzellen nicht der Beschränkung des Carnot'schen Faktors unterliegen. So beträgt z.B. der Wirkungsgrad der Wasserstoffoxidation unter Standardbedingungen bei der Temperatur 25°C etwa 83% [14].

Der prinzipielle Aufbau von Brennstoffzellen ist sehr ähnlich. Hauptbauteile sind der Ionenleiter, Anode (Brennstoff-Elektrode) und Kathode (Oxidationsmittel-Elektrode)

die meist planar in Form dünner Schichten zusammengefügt werden. Die Bedingungen, die diese Komponenten, im besonderen in Hoch-Temperatur-Zellen mit Festelektrolyten wie dotiertem SrCeO_3 oder dem schon gebräuchlichen Zirkondioxid, erfüllen müssen, sind sehr vielfältig. Anhand einiger weniger Erläuterungen soll die Problematik kurz diskutiert werden.

Die erhöhten Betriebstemperaturen stellen strenge Anforderungen an die thermische Stabilität von Elektrolyt, Anode und Kathode. Die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Komponenten sollten gering sein um guten mechanischen und elektrischen Kontakt über die gesamte Betriebsdauer zu gewährleisten. Der Elektrolyt muß eine hohe ionische (protonische oder über Sauerstoff-Ionen) Leitfähigkeit besitzen bei gleichzeitiger geringer elektronischer Leitfähigkeit um die Verluste durch einen internen Kurzschluß zu minimieren. Das Elektrolytmaterial sollte sich außerdem zu dünnen, gasdichten Folien verarbeiten lassen um die ohm'schen Verluste des Elektrolyten zu begrenzen. Eine ausreichende chemische Stabilität, also Redoxstabilität gegenüber den eingesetzten Arbeitsgasen sollten Elektrolyt und Elektroden ebenfalls aufweisen.

Die Elektroden selbst dienen als Katalysator für die Redoxreaktionen und müssen elektronisch oder mischleitend sein, zusätzlich gegenüber eventuell im Arbeitsgas enthaltenen Katalysatorgiften wie z.B. CO einen großen Toleranzbereich aufweisen bzw. inert sein.

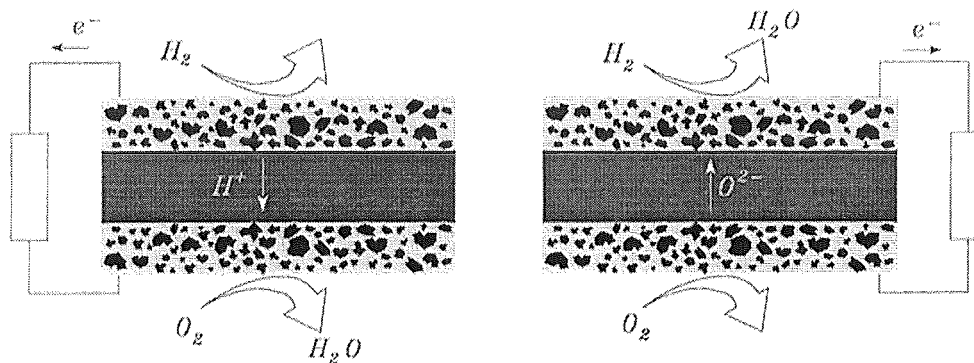


Abb. 1.1

Funktionsprinzip eines Protonenleiters (linke Seite) und eines Sauerstoff-Ionenleiters (rechte Seite) in einer Brennstoffzelle. In beiden Anordnungen ist die obere Elektrode die Anode, die untere die Kathode.

Neben den schon erwähnten thermischen Eigenschaften sollten die Elektroden außerdem eine große Porösität und somit eine große effektive Oberfläche, besitzen.

Dieses ist wichtig für einen schnellen, ausreichenden Ladungsumsatz, die Elektronenaufnahme bzw. -abgabe. Der Vorteil von mischleitenden, also elektronisch und ionisch leitenden Elektroden besteht darin, daß die gesamte Elektrodenoberfläche als Reaktionszone dienen kann, da die Ionen durch die Elektrode zum Elektrolyten wandern können. Im Falle rein elektronisch leitender Elektroden beschränken sich die Reaktionszonen auf die Tripelpunkte Elektrolyt/Elektrode/Gasphase und können dadurch beim Gasumsatz limitierend wirken.

Die abgegebene Gleichspannung einer einzelnen Brennstoffzelle beträgt etwa 1V. Für technische Anwendungen müssen eine Vielzahl Zellen in Reihe geschaltet werden. Eine solche Anordnung bezeichnet man als Stack. Die Verbindungen der einzelnen Zellen werden durch Interkonnektoren hergestellt, die eine elektronisch leitende Verbindung zwischen einzelnen Zellen bilden und die Gasräume separieren.

Anhand dieser kurzen Ausführungen wird schon deutlich, daß die Elektrochemie sich nicht nur auf die Erforschung von einzelnen Komponenten wie z.B. ionenleitenden Elektrolytmaterialien beschränken kann, sondern daß unter dem Aspekt der Entwicklung neuer Systeme dem Zusammenspiel der einzelnen Elemente besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muß.

Das Grundprinzip der Brennstoffzelle mit protonen- und sauerstoffionenleitendem Festelektrolyten ist in Abbildung 1.1 noch einmal schematisch dargestellt.

2.4 Modell der Defektchemie von Protonenleitern

2.4.1 Struktur

Die Strontium-Cerate und -Zirkonate gehören zur großen Klasse der Perowskite mit der allgemeinen Formel ABO_3 deren Idealstruktur eine kubische Elementarzelle besitzt [Abb. 1.2]. Viele Perowskite weichen von der idealen kubischen Struktur ab, auch die Cerate und Zirkonate deren Struktur orthorhombisch ist. Die Elementarzelle der Idealstruktur ist vorstellbar als "Würfel", bei dem die größeren A-Kationen in den Würfecken, die kleineren B-Kationen in den Würfelzentren und die Sauerstoffionen auf den Flächenmitten sitzen. Die hier diskutierten Perowskite haben alle A-Kationen mit Oxidationsstufe zwei und B-Kationen mit Oxidationsstufe vier, die von den drei zweiwertigen Sauerstoffionen elektrisch kompensiert werden, so daß der Kristall als ganzes elektrisch neutral ist.

Bei der, den Ceraten und Zirkonaten eigenen, verzerrten orthorhombischen Perowskitstruktur kommt es zu Abweichungen der 90° - "Würfel"-winkel und zu einer Verkipfung der das zentrale B-Kation umschließenden Sauerstoffoktaeder. Die primitive Zelle enthält vier Formeleinheiten.

Die Abweichungen der SrZrO_3 -Struktur von der idealen kubischen Struktur sind kleiner als bei SrCeO_3 [82]. Dotierungen der Ausgangssubstanzen mit trivalenten Ionen wie Yttrium sowie Beladungen mit Wasser haben nur einen sehr kleinen Einfluß auf die Struktur.

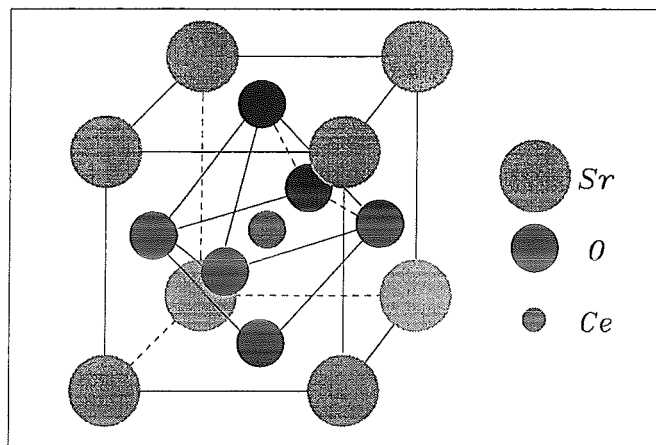


Abb. 1.2

Ideale (kubische) Perowskitstruktur ABO_3

2.4.2 Defektchemie und Protoneneinbau

Die Defektchemie beschäftigt sich mit der Bestimmung der Defektkonzentrationen des Kristalls im thermodynamischen Gleichgewicht.

Bei den hier behandelten protonenleitenden Oxiden handelt es sich um ionische Festkörper. Der Gesamtkristall ist elektrisch neutral. Wird ein Ion mit absoluter Ladung q aus dem Festkörper entfernt, hinterläßt es eine Leerstelle mit einer relativ zum verbleibenden Kristall gleich großen entgegengesetzten Ladung $-q$. Es ist daher wichtig, bei der Defektnotation zwischen realen und relativen Ladungen zu unterscheiden. Eine Beschreibung, die dieses leistet, ist die Kröger-Vink-Notation [17]. Die Ionen werden mit oberen und unteren Indizes versehen, der obere kennzeichnet die relativen Ladungen in Bezug auf die perfekte Struktur ((X') für relative negative Ladung, $(X^\times)$ für einen neutralen Defekt und $(X^\bullet)$ für einen positiven) und der untere Index die Position des Defekts. Ist der Defekt kein Element sondern eine Leerstelle, so bezeichnet man diese mit V ("V"acancy). Ein Beispiel soll

die Bezeichnungsweise verdeutlichen. Dreiwertige Yttriumionen werden bei der Dotierung der Strontiumcerate auf den Cer-Plätzen eingebaut. Die beim "Herausnehmen" des vierwertigen Cer-Ions verbleibende relative negative Ladung kann durch das Yttrium-Ion nicht voll kompensiert werden, es verbleibt ein relativ negativ geladener Defekt. Die Bezeichnung ist daher (Y'_{Ce}). Analog gilt für eine Leerstelle auf dem Sauerstoffuntergitter (V_O'').

Aus den sehr kleinen Diffusionskoeffizienten der Metall-Kationen ergibt sich eine nur verschwindend geringe Anzahl an Leerstellen auf deren Untergittern. Aus diesem Grund kann von einer Fehlordnung der Metall-Kationen abgesehen werden.

Unter den Aspekten der Defektchemie sind nun alle möglichen Defekte in Form von Gleichgewichtsreaktionen zu berücksichtigen. Bei Annahme kleiner Konzentrationen an Defekten kann das Massenwirkungsgesetz auf die Gleichgewichte angewandt werden, wobei die Konzentration der regulären Sauerstoffionen des Gitters als konstant vorausgesetzt wird und wegen der hohen Verdünnung anstelle von Aktivitäten näherungsweise die Konzentrationen bzw. Partialdrücke eingesetzt werden können.

Die Kombination aller Bilanzen liefert dann die Konzentrationen an elektronischen und ionischen Defekten in Abhängigkeit von der Temperatur, der umgebenden Gasatmosphäre mit der das Oxid im thermodynamischen Gleichgewicht steht und der Dotierung.

Wie bereits erwähnt, werden die Oxide auf dem B-Platz akzeptordotiert. Für die Erfüllung der Elektroneutralitätsbedingung müssen die entstehenden Ladungen durch andere Defekte kompensiert werden. Bei Oxiden erfolgt dies durch Bildung von Sauerstoff-Leerstellen. Deren Konzentration ist für Perowskite des Typs $A^{2+}B_{1-x}^{4+}D_x^{3+}O_{3-\delta}^{2-}$ wegen

$$(1)(+2) + (1-x)(+4) + (x)(+3) + (3-\delta)(-2) = 0 \quad 2.1$$

genau der halben Dotierkonzentration, d.h. $\delta = x / 2$.

$$2[V_O''] = [D'] \quad 2.2$$

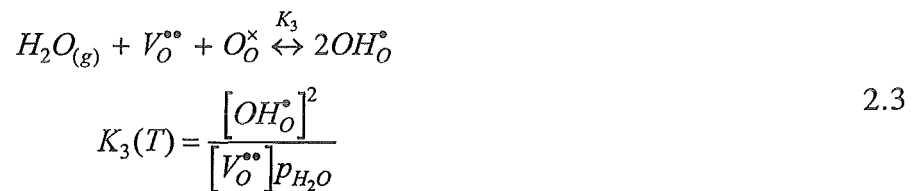
D' kennzeichnet ein dreiwertiges Dotieratom auf dem Platz eines vierwertigen Ions.

Bei der Behandlung der in dieser Arbeit untersuchten dotierten Perowskite unter den Gesichtspunkten der Defektchemie sind für $SrCeO_3$ als Beispiel im einfachsten Modell folgende Defekte zu berücksichtigen:

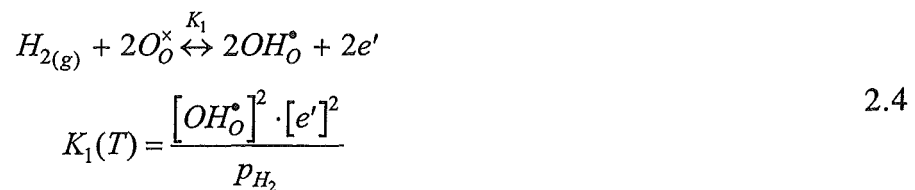
Kapitel 2: Grundlagen

D'_{Ce}	dreiwertiges Dotieratom auf einem Cer-Platz (B-Platz)
$V_O^{\bullet\bullet}$	Sauerstoff-Leerstelle
e'	Elektron
$h^\bullet$	Defekt-Elektron (Elektronen-Loch)
$OH_O^\bullet$	Hydroxyl-Gruppe (Proton gebunden an einem Sauerstoff des Gitters)

In einer feuchten Atmosphäre können unter Zuhilfenahme eines regulären Gittersauerstoffs $OH_O^\bullet$ -Gruppen eingebaut werden die durch Sprünge des Wasserstoffions zwischen benachbarten Sauerstoffionen zu einer Protonenleitung führen. Die Bildungsgleichung für den Wassereinbau aus der umgebenden Atmosphäre lautet



K_3 ist die in der Literatur weit verbreitete Bezeichnungsweise der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion und geht ursprünglich auf Iwahara zurück [18]. Alternativ ist auch ein Protoneneinbau aus einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre unter Bildung von zwei Elektronen denkbar.



Die beim Einbau entstehenden Protonen lagern sich jeweils an ein reguläres Sauerstoffion des Gitters zur Formation zweier Hydroxylgruppen an.

Zu berücksichtigen ist noch das Gleichgewicht des Oxids mit der Sauerstoff-Atmosphäre. Bei hohen Partialdrücken wird Sauerstoff aus der Gasphase in bestehende Leerstellen unter Bildung von Elektronenlöchern gemäß



eingebaut. Es ist sofort ersichtlich, daß die letzten drei Gleichungen miteinander verknüpft sind. Die erste ergibt sich als "Summe" der beiden letzten. Für die Gleichgewichtskonstanten gilt deshalb

$$K_1 \cdot K_2 = K_3 \cdot K_e^2 \cdot K_W \quad 2.6$$

K_e und K_W sind die weiter unten eingeführten Konstanten des elektronischen und des Wassergleichgewichtes.

Bei hinreichend niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken ist die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes mit einer Abgabe von Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Elektronen verbunden.



Die Konzentration an Elektronen und Löchern (Defektelektronen) wird durch das intrinsische Gleichgewicht der Valenzband-Leitungsband-Übergänge bestimmt und läßt sich schreiben als

$$0 = e' + h^{\bullet}$$

$$K_e = [e'] \cdot [h^{\bullet}] \quad 2.8$$

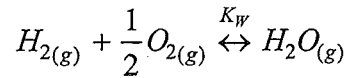
Nach Beachtung aller möglichen Defektsorten folgt sofort die Elektroneutralitätsbedingung.

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + [H^{\bullet}] + [h^{\bullet}] = [D'] + [e'] \quad 2.9$$

Negativ geladene Defekte werden durch eine gleich große Zahl positiver Defekte kompensiert, so daß das Oxid makroskopisch neutral ist.

Für die Situation, daß das Oxid mit einer wasserstoffhaltigen, einer wasserdampfhaltigen und einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre im Gleichgewicht steht,

ist noch zu berücksichtigen, daß die jeweiligen Partialdrücke nicht unabhängig voneinander sind. Über das "Wassergleichgewicht" erfolgt eine Kopplung.



$$K_W = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}$$

2.10

Die Vorgabe der Partialdrücke zweier Gase führt bei gegebener Temperatur zu einem eindeutigen Druck des dritten Gases.

Zur anschaulichen Darstellung empfehlen sich Brouwer-Diagramme [19], in denen qualitativ die Konzentrationen der Defekte als Funktion eines äußeren Parameters, also zum Beispiel des Sauerstoff-Partialdruckes, aufgezeigt werden [20,84].

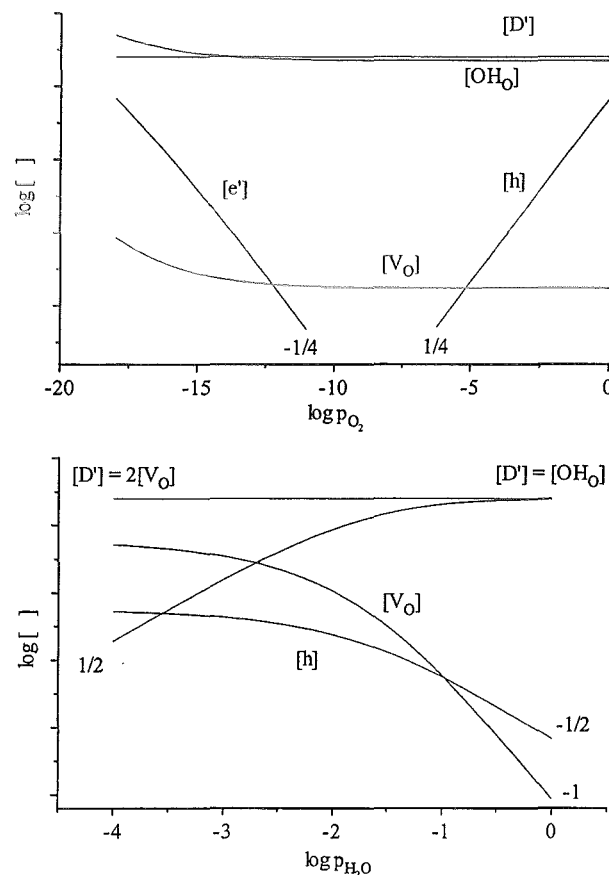


Abb. 1.3 Brouwer-Diagramme. Qualitative Darstellung der Defektkonzentrationen als Funktion des Sauerstoff- (oberes Bild) und Wasserdampf- (unteres Bild) Partialdruckes. Alle anderen Parameter sind jeweils konstant.

Als Beispiel sei Abbildung 1.3 herangezogen, in der qualitativ die Konzentrationen der einzelnen Defekte als Funktion eines äußeren Parameters entsprechend den zuvor diskutierten Defektgleichgewichten wiedergegeben wird. Im oberen Teil der Abbildung ist sehr schön die Abhängigkeit der Elektronen und Elektronen-Löcher vom Sauerstoff-Partialdruck zu erkennen, sowie die in einem weiten Bereich konstante Hydroxyl-Ionen-Konzentration. Im unteren Bild ist bei festem Sauerstoff-Partialdruck (für die Simulation wurden $2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ angenommen) die Abhängigkeit vom Wasserdampf-Partialdruck aufgetragen. Von einer bei niedrigem Druck dominierenden Leerstellen-Konzentration erfolgt mit zunehmendem Wasserdampf-Partialdruck der Übergang zu einem Gleichgewicht, bei dem die Hydroxyl-Ionen die Majoritätsdefekte darstellen.

Eine sehr elegante Darstellung der ganzen Abhängigkeiten ist von Schilling [21] für das System $\text{SrCeO}_3/5\% \text{ Yb}$ gegeben worden, wobei die zur Berechnung der einzelnen Dominanzbereiche einer Defektspezies nötigen Gleichgewichtskonstanten der Literatur entnommen sind [22] (Abbildung 1.4).

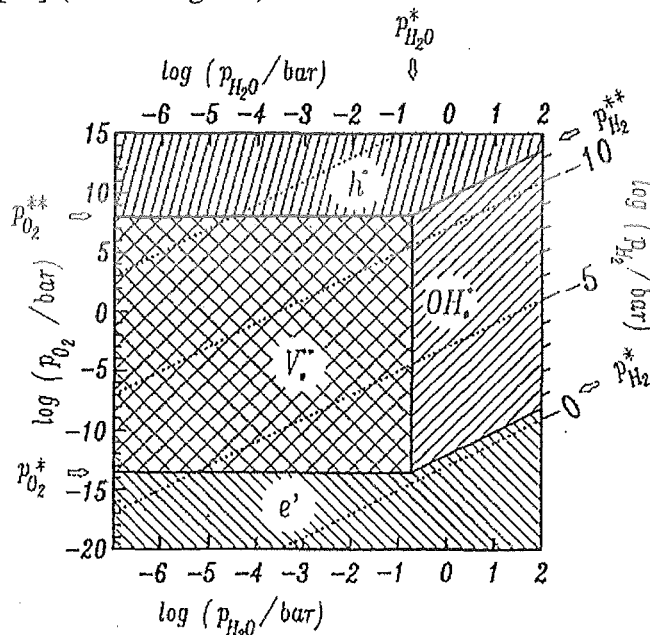


Abb. 1.4

Dominanzbereiche einzelner Defekttypen in Abhängigkeit des Partialdruckes der äußeren Gasatmosphären bei 1000°C . Durchgezogene Linien markieren die Bereiche gleicher Konzentrationen der angrenzenden Defekte. In der Abbildung ist die Kopplung der einzelnen Partialdrücke durch das Wassergleichgewicht berücksichtigt.

Für Anwendungen der in diesem Abschnitt dargelegten Gleichungen sei auf die jeweiligen Meßergebnisse in späteren Kapiteln hingewiesen.

Kapitel 3

Probenpräparation und Charakterisierung

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Pulverherstellung nach dem Karbonat/Oxid-Verfahren

Die in dieser Arbeit untersuchten Perowskit-Proben sind alle nach dem weit verbreiteten Karbonat/Oxid-Verfahren hergestellt, bei dem eine Festkörper-Reaktion zwischen den entsprechenden Metalloxiden und Karbonaten stattfindet. Dieser Präparationsweg ist auch der am häufigsten in der Literatur dargestellte [81]. Zur Synthese guter Proben ist jedoch eine sinnvolle Abstimmung der einzelnen Arbeitsschritte notwendig. Im Folgenden wird der allgemeine Weg unter Hinweis auf die verwendeten Apparaturen und Chemikalien verdeutlicht.

Als Ausgangssubstanzen wurden die Oxid- und Carbonatpulver der Firmen *Merck*, *Strem Chemicals* und *Heraeus* mit einer Reinheit von mindestens 99.9% verwendet. Die Einwaage der einzelnen Komponenten im richtigen stöchiometrischen Verhältnis erfolgte nacheinander in ein und dasselbe PVC-Gefäß um unnötige Fehler, die durch Verluste beim Zussammenfügen einzeln abgewogener Komponenten unvermeidlich entstehen würden, zu vermeiden. Die Ansatzgröße lag zwischen 50 und 200g. Im Anschluß wurde das Gemenge auf einer Rollermahlbank mit Drehzahlregelung gut durchmischt. Es war darauf zu achten, daß ein Ankleben des Pulvers an der Gefäßwandung vermieden wurde. Alternativ erfolgte auch eine Mischung in Alkohol und unter Zugabe von Mahlkugeln.

Nach der Durchmischung (und eventuellen Trocknung) des Pulvers wurde anschließend in Aluminiumoxidbechern kalziniert. Unter Kalzinierung ist die Umsetzung der Karbonate in Oxide unter Austreibung von Kohlendioxid zu verstehen. Der zweite dabei ablaufende Prozeß ist die diffusionskontrollierte Festkörperreaktion der einzelnen Oxide zum Perowskit. Die Glühtemperaturen für Cerate und Zirkonate

differieren leicht. Die angegebenen Werte in Abbildung 3.1 sind von daher als Richtwerte anzusehen.

Nach dem ersten Kalzinierungsvorgang lag meist noch keine 100%-ige Umsetzung des Gemisches vor. Daher wurde ein zweiter Kalzinierungsschritt durchgeführt mit einer etwa 50°C höheren Kalzinierungstemperatur. Zwischen den einzelnen Kalzinierungsschritten erfolgte ein umfangreiches Mahl- und Siebprogramm.

In einer Planetenkugelmühle der Firma *Retsch* wurde das aus dem ersten Kalzinierungsvorgang erhaltene rieselfähige Pulver in Ethanol gemahlen. Mahl-Becher und -Kugeln waren aus Zirkonoxid. Die Mahlzeit betrug in der Regel 6h. Da bei verschiedenen Chargen zum Teil erhebliche Zirkon-Verunreinigungen auftraten, erfolgte der Mahlprozeß alternativ auf der oben genannten Rollermahlbank. In Ethanol und ZrO₂-Kugeln konnte mit dieser Methode nach Mahlzeiten von bis zu 48h ein feinkörniges Mahlgut erhalten werden. Der Zirkon-Abrieb war aufgrund der wesentlich geringeren Drehzahl der Rollermahlbank zu vernachlässigen.

Nach dem Mahlen wurde die erhaltene Suspension mit einer Rüttelsiebmaschine der Firma *Retsch* gesiebt. Das feinste verwendete Sieb hatte eine Maschenweite von 32µm (zur Abtrennung größerer Partikel). Im anschließenden Trocknungsprozeß verdampfte das Ethanol knapp unter der Siedetemperatur bei etwa 70°C im Trockenschrank. Das erhaltene feinkörnige Pulver wurde nochmal bei etwa 140°C mehrere Stunden getrocknet, um letzte Reste des Ethanols auszutreiben.

Dieser gesamte Mahl- und Siebprozeß erfolgte ebenfalls nach dem zweiten Kalzinierungsschritt. Die so erhaltenen Pulver hatten Korngrößen von einigen µm.

Der gesamte Syntheseweg ist in Abbildung 3.1 nochmal schematisch veranschaulicht.

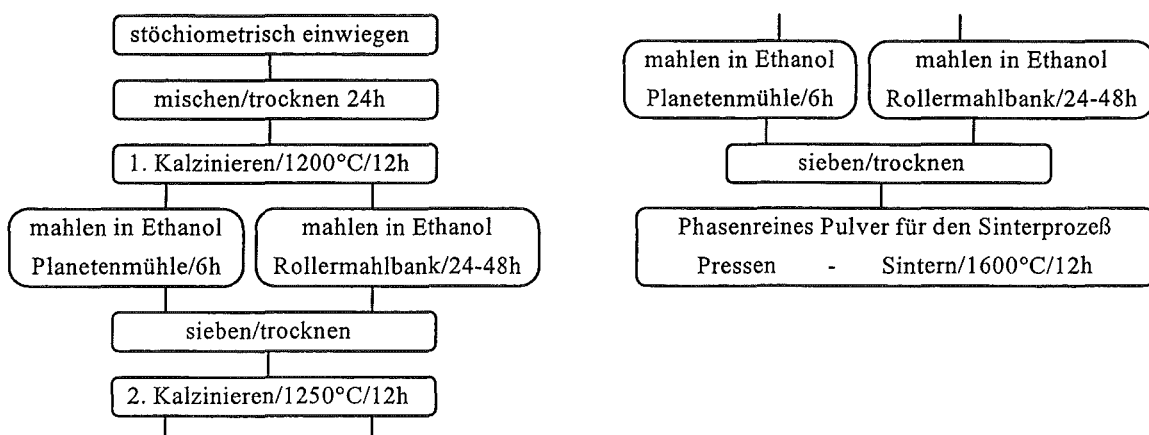


Abb.3.1

Syntheseweg für Cerate und Zirkonate

3.1.2 Der Sinterprozeß

Um für die verschiedenen Meßmethoden geeignete Proben zu erhalten, wurde das aus dem Kalzinierungsprozeß gewonnene Perowskit-Pulver in geeignete Formen gepreßt und anschließend gesintert.

Beim überwiegend angewandten uniaxialen Pressen erfolgte die Formgebung in einem aus gehärtetem Stahl bestehenden Preßwerkzeug. In der zylinderförmigen Matritze bewegen sich zwei Preßstempel zwischen die das Pulver gleichmäßig verteilt wird. Mittels einer hydraulischen Handpresse wurde das Pulver einige Minuten bei Drücken in der Größenordnung von 10^8Pa gepreßt. Die so hergestellten Tabletten (Pellets) besaßen einen Durchmesser von 6, 10 und 30mm, sowie eine Dicke von etwa 1mm.

Beim isostatischen Pressen wurde das Pulver in Silikonschläuche verpackt und in einer speziellen Ölpresse mehrere Minuten bei einem Druck von $4 \cdot 10^8\text{Pa}$ gehalten.

Die so erzeugten Grünlinge konnten jetzt in einem abschließenden Schritt gesintert werden. Nach einer Aufheizrate von 300°C/h fand der Sinterprozeß bei einer Temperatur zwischen 1550 und 1650°C , abhängig vom Material, statt. Als ausreichende Sinterzeit erwiesen sich maximal 10h. Danach war keine weitere Schrumpfung des Grünlings zu beobachten, was auf einen abgeschlossenen Sinterprozeß schließen ließ. Da bei den Temperaturen des Sinterprozesses an der Grenzfläche zwischen Sinterkörper und Aluminiumoxid eine heftige Reaktion stattfand, wurden Platinbleche als Unterlage benutzt.

3.2 Probencharakterisierung

Die durchgeführten Analysen an Pulvern und Keramiken sollten einen Aufschluß über die Phasenzusammensetzung, Kristallstruktur und Morphologie der Proben liefern. Die wichtigste Methode war die röntgenographische Analyse, die eine schnelle qualitative und quantitative Phasenidentifizierung erlaubte. Daneben wurden zur Multielementanalyse die Funkenquellen-Massenspektroskopie (SSMS) und die Massenspektroskopie mit induktiv-gekoppelter Plasmaionisation (ICP-MS) angewandt. Aussagen über die Anteile der Hauptkomponenten und eventuelle Verunreinigungen waren damit möglich. Die Durchführung all dieser Untersuchungen erfolgte in der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrum Jülich GmbH.

Zusätzlich wurden Untersuchungen der Morphologie des keramischen Gefüges mit der Rasterkraftmikroskopie und der Transmissions-Elektronenmikroskopie durchgeführt. Mit der Thermogravimetrie konnte die Wasseraufnahme in situ bestimmt werden.

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Bei dem Gerät zur Röntgenbeugungsanalyse handelte es sich um ein *Fast Powder Diffractometer System* der Firma *Stoe* mit einer Wellenlänge der Röntgenstrahlung von $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$ (CO-K $_{\alpha}$). Das zu untersuchende fein zermörserte Pulver wurde in Form einer dünnen Schicht zwischen zwei Kunststoffolien fixiert, die wiederum in einem rotierenden Probenhalter zur Vermeidung von Inhomogenitäten, montiert waren. Die Registrierung der Streustrahlung erfolgte mit einem ortsauflösenden Detektor (45°). Die Phasenidentifizierung geschah anschließend mit Hilfe von Standarddateien des *JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Mit der Röntgenbeugung wurden alle Pulver nach der Herstellung auf Phasenreinheit hin untersucht. Fremdphasen konnten nur nach dem ersten Kalzinieren detektiert werden. Daher wurden grundsätzlich zwei Kalzinierschritte durchgeführt. Die so erhaltenen Pulver waren alle phasenrein. Es ist zu beachten, daß die Nachweisgrenze für Fremdphasen bei etwa 2-3 % lag.

3.2.2 Chemische Analysen

Die Hauptfragestellungen, die durch chemische Analysen geklärt werden sollten, waren die, inwieweit im Zuge der Präparation Verunreinigungen in die Proben eingebracht wurden und ob die Hauptbestandteile, dabei speziell die Dotierkonzentration, der Einwaage entsprach.

Bei der Funkenquellen-Massenspektroskopie (SSMS) wurde das Probenmaterial mit Reinstgraphit gemischt und zu Elektroden verpreßt.

Für die Massenspektroskopie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation (ICP-MS) mußte das Probenmaterial aufgeschlossen und in Lösung gebracht werden. Bei der anschließenden Zerstäubung in einem Argonplasma konnte die Intensität der Spektrallinien der einzelnen angeregten Ionen gemessen werden. Über den Vergleich mit Standardlösungen war eine quantitative Bestimmung möglich.

Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit der Nachweismethoden (0.2ppm bei SSMS) waren sowohl in den Ausgangsmaterialien als auch in den Produkten nahezu sämtliche

Metalle in geringen Konzentrationen nachweisbar. Interessant ist hier der Vergleich zwischen Edukten und synthetisierten Perowskiten. Die Ergebnisse werden kurz, nach den in Betracht zu ziehenden Elementen sortiert, diskutiert.

Aluminium:

Mögliche Aluminium Verunreinigungen durch Abdampfen aus den Al_2O_3 -Tiegeln beim Kalzinieren konnten nicht gemessen werden.

Platin:

Der Sinterprozeß auf Platinblechen führte zu einer Färbung der Auflagefläche, was auf mögliche Platindiffusion in die Keramik schließen ließ. Da die Pelletoberflächen vor der weiteren Behandlung abgeschliffen wurden, hatte diese Verunreinigung keinen Einfluß.

Molybdän:

Bei Proben, die offen gesintert wurden, konnte ein höherer Anteil an Molybdän bestimmt werden, welcher vermutlich von den MoSi_2 -Heizstäben abdampft. Die Sinterung in geschlossenen Al_2O_3 -Tiegeln ergab keine erhöhte Konzentration.

Eisen:

Bei Verwendung von Preßwerkzeug aus Stahl war ein deutlich dunkler Eisenabrieb an den Stirnseiten der Grünlinge erkennbar. Durch Abschmiegeln vor dem Sinterprozeß konnten Eisenverunreinigungen vermieden werden.

Zirkon:

Es gab deutliche Probleme mit Zirkonverunreinigungen nach langem Mahlen. Dabei ist zu beachten, daß nicht nur die absolute Mahlzeit sondern auch das Verhältnis von Mahlgutmasse zu Mahlkugelanzahl eine entscheidende Rolle spielt. Bei der Präparation mußte großer Wert auf die Homogenität und Dichtheit der Proben gelegt werden, was möglichst feines Pulver wünschenswert machte. Schwierigkeiten bereiteten in dieser Hinsicht dotierte Cerate. Nach anfänglichen Erfolgen mit längeren Mahlzeiten ergab sich jedoch, daß parrallel zu den dichteren Proben der Zirkongehalt

drastisch anstieg und schließlich mehrere Molprozent betrug. Die so präparierten Proben waren optisch außerordentlich homogen, sehr stabil sowie dicht und ergaben auch bei der röntgenographischen Untersuchung ein für SrCeO_3 charakteristisches Beugungsspektrum. Allerdings erfolgte kein Einbau von Wasser in feuchter Atmosphäre. Denkbar ist in diesem Zusammenhang die Bildung von Substitutionsmischkristallen, bei denen sich Cer-Ionen und Zirkon-Ionen statistisch auf die B-Plätze verteilen, Yttrium teilweise A-Plätze besetzt. Die dann entsprechend der Ladungsbilanz zu erwartende Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration kann sehr klein werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden diese Proben mit $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}/5\% \text{Zr}$ bezeichnet.

Es wurde schließlich auf die Mahlprozesse in der Planetenkugelmühle komplett verzichtet und statt dessen in PVC-Flaschen mit ZrO_2 -Mahlkugeln auf der sich langsam drehenden Rollerbank gemahlen (in Ethanol). Die Mahldauer konnte dabei bis zu 48h betragen. So präparierte Proben nahmen in feuchter Atmosphäre Wasser auf bei gleichzeitiger Dichte und Homogenität. Diese Proben werden im weiteren mit $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ bezeichnet. Der Zirkongehalt lag unterhalb von 0.2 mol %.

Zur Klarstellung möglicher Irritationen sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die hier eingeführte Probenbezeichnung in keinem Zusammenhang zu den wahren Stöchiometrieverhältnissen steht. So erfolgte z.B. bei der Präparation einer 5% B-Platz dotierten Probe die Einwaage Sr zu Ce im Verhältnis 100:95 und nicht 100:100, wie es vielleicht die Bezeichnung $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ suggeriert.

3.2.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie wurde eingesetzt, um die Kornstruktur der Pellets nach dem Sinterprozeß zu untersuchen. Ein typisches Beispiel ist in Bild 3.1 zu sehen. Das Gefüge besteht aus im Durchschnitt 10-20µm großen Körnern.

Es sei darauf hingewiesen, daß es sich um eine Aufnahme der Kornstruktur des Volumens (Bulk) handelt. Dazu wurden etwa 300µm der Pelletoberfläche abgeschliffen und die Schlifffläche zur Restrukturierung anschließend bei 1300°C thermisch geätzt.

Untersuchungen an gesinterten Oberflächen waren aufgrund der Rauigkeit der Proben nicht möglich; die vertikalen Strukturen überstiegen den Dynamikbereich des Mikroskops.

Ein Einfluß des Mahlprozesses auf die Beschaffenheit und Größe der Kornstruktur der Pellets konnte nicht beobachtet werden. Auch war keine Abhängigkeit von der

Sintertemperatur zu beobachten. Die Variationen beschränkten sich allerdings nur auf Temperaturen zwischen 1550°C und 1650°C.

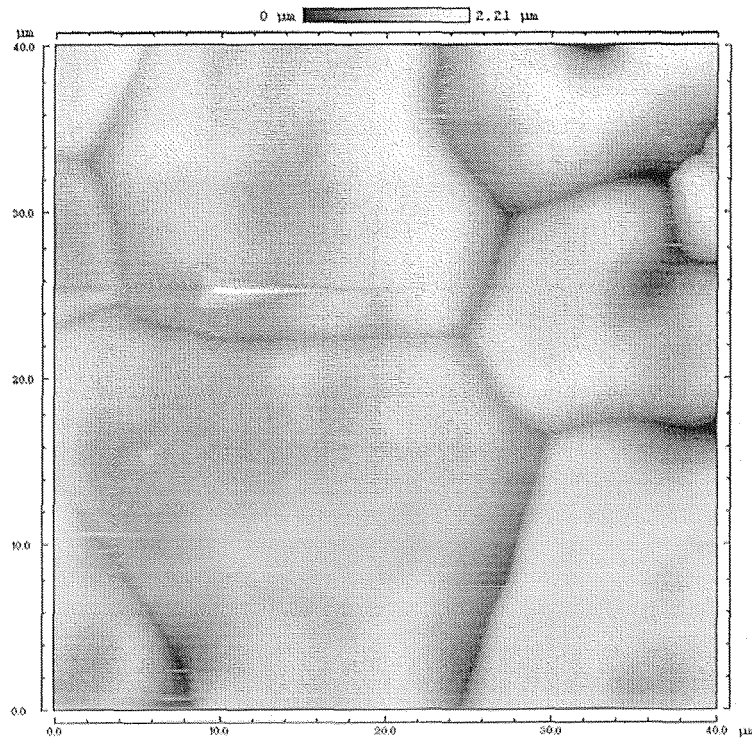


Abb. 3.1

Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ -Probe

3.2.4 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die Untersuchungen mit der Methode der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) dienten zur Charakterisierung des keramischen Gefüges und erfolgten an einem *TEM CM 200* der Firma *Philips*. Gesinterte Pellets wurden in einem umfangreichen Präparationsverfahren durch Schleifen und Ionenätzen auf die zur Durchstrahlung mit Elektronen erforderliche Dicke von weniger als $1\mu\text{m}$ gebracht.

Durch den Herstellungsprozeß bedingt entsteht bei den Proben mittig eine Keilform, an deren Rand die zur Untersuchung brauchbaren, dünnen Bereiche liegen.

Ein typisches Beispiel der innerhalb eines Kornes beobachteten Domänenstruktur ist in der Abbildung 3.2 dargestellt. Die Größe der einzelnen Domänen kann zu etwa $0.5\mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Im linken Bild läßt sich vermutlich eine Verzerrung oder ein Fehler der Gitterstruktur innerhalb einer Domäne erkennen. Aufnahmen mit

geringerer Vergrößerung gestatteten die Sichtbarmachung einzelner Körner. Die typische Größe konnte zu etwa $10\mu\text{m}$ ermittelt werden. Zwischen den einzelnen Körnern waren keine Fremdphasen oder Poren zu beobachten.

Aus den Daten der Elektronenbeugung konnten die bekannten Gitterparameter von SrCeO_3 reproduziert werden.

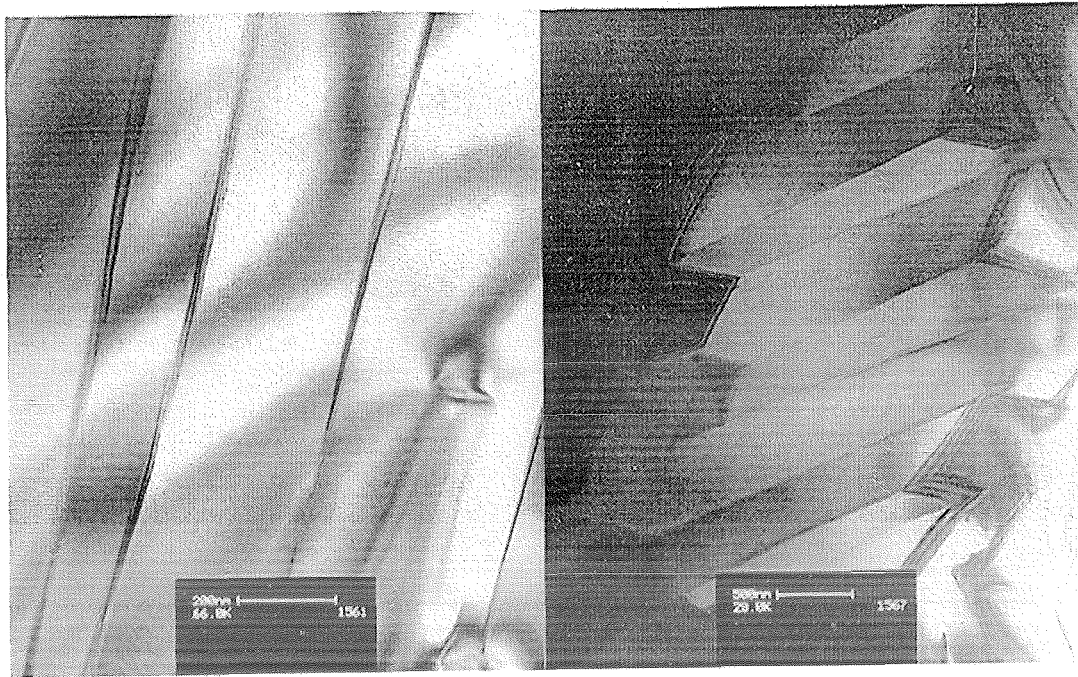


Abb. 3.2

Domänenstruktur innerhalb eines Kornes einer $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}$ -Probe

Untersuchungen an Proben, die in einer reduzierenden, feuchten Wasserstoff-Atmosphäre bei hoher Temperatur getempert waren gestalteten sich sehr schwierig. Die nach der Präparation der Proben vorhandenen sehr dünnen, durchstrahlbaren Bereiche waren nach der Wasserstoff-Behandlung weg, so daß keine Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Der umgekehrte Versuch, das Ionenätzen nach der Wasserstoff-Behandlung durchzuführen, lieferte sehr unregelmäßige Strukturen, die den Eindruck eines inhomogenen, selektiven Ionenätzens hinterließen. Nach der Elektronenbeugung zu urteilen, war das Material kristallin, jedoch mehrphasig, was sich in einer Vielzahl von Reflexen, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, bemerkbar machte.

3.2.5 Thermogravimetrie

Die Bestimmung der aufgenommenen Wassermenge, also des Protonengehaltes erfolgte in verschiedenen thermogravimetrischen Beladungsexperimenten. Bei diesem Meßplatz handelte es sich um eine *Thermowaage TG 439* der Firma *Netzsch*. Die Ausführung der Experimente erfolgte durch Herrn Krug, in dessen Dissertation [24] eine ausführliche Beschreibung der gesamten Apparatur, der Gasversorgung und der experimentellen Besonderheiten bei der Thermogravimetrie nachzulesen sind. Es soll hier nur kurz der Ablauf eines Beladungsexperimentes und die daraus gewonnenen Daten dargelegt werden.

Aus experimentellen Gründen war es sinnvoll, einen Beladungszyklus immer bei einer konstanten Temperatur zu fahren und nur die Gaszusammensetzung zu ändern. Nach dem Aufheizen auf die gewünschte Meßtemperatur wurde die Probe für 4 Stunden in Ar/O₂ (synthetischer Luft) getrocknet, anschließend 4 verschiedene Wasserdampf-Partialdrücke zwischen 5 und 40mbar eingestellt und die Gewichtszunahme registriert. Im letzten Schritt erfolgte zur Kontrolle wieder eine Trocknung über 4 Stunden und anschließender Abkühlphase.

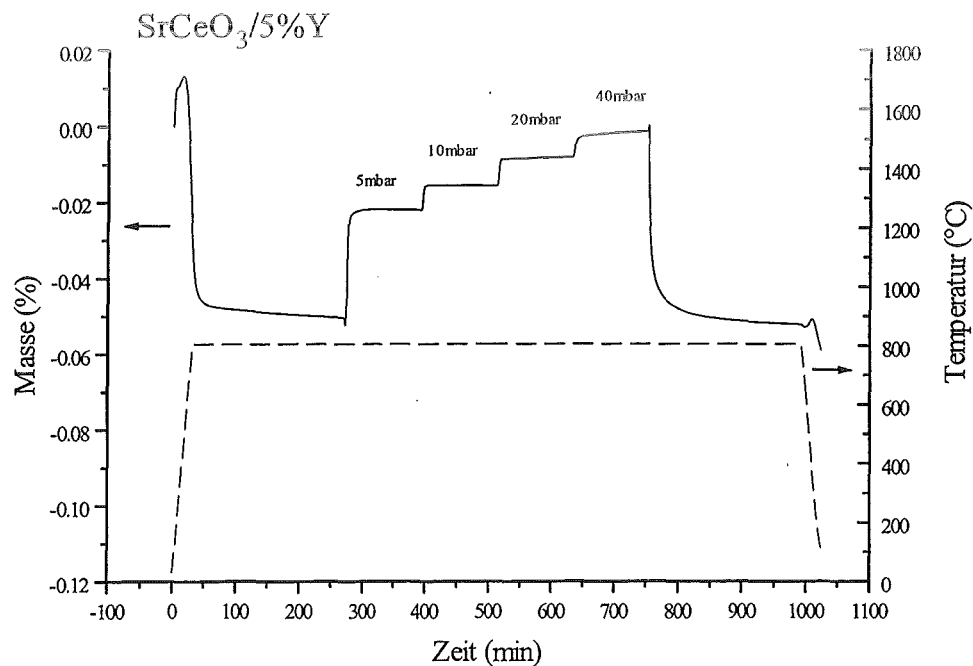


Abb. 3.2

Beladungsexperiment einer $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}$ -Probe bei 800°C mit verschiedenen Wasserdampf-Partialdrücken.

In Abbildung 3.2 ist der Beladungszyklus einer $\text{SrCeO}_3/5\%$ -Probe gezeigt. Die gestrichelte Linie in der unteren Bildhälfte gibt den Temperaturverlauf wieder. Man erkennt das schnelle Heizen auf 800°C und die konstante Temperatur während des Experimentes. Die obere Kurve gibt das Massensignal normiert auf die Einwaage wieder. Die Masseänderungen sind also Prozentwerte aus denen mit den bekannten SrCeO_3 und H_2O -Molmassen nach folgender Formel die Protonenkonzentration berechnet wird

$$\frac{[\text{H}]}{[\text{SrCeO}_3]} = 2 \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SrCeO}_3]} = 2 \cdot \frac{m(\text{H}_2\text{O}) / 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{m(\text{SrCeO}_3) / 273 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 30.3 \cdot \frac{\Delta m}{m_0} \quad 3.1$$

Bei dieser Berechnung ist angenommen, daß die Massenänderungen allein durch die Wasseraufnahme und -abgabe bestimmt sind. Diese Annahme ist berechtigt, da der Sauerstoff-Partialdruck durch Verwendung von synthetischer Luft während des Experimentes fixiert war und von daher kein Sauerstoffaustausch, und damit eine Gewichtsänderung, zwischen Probe und umgebender Atmosphäre stattfand. Bei oxidischen Materialien mit Fehlstellen auf dem Sauerstoffuntergitter ist die Beachtung dieses Punktes sehr wichtig.

Die Änderung des Massensignals ist nun folgendermaßen zu deuten (siehe Abb. 3.2). Nach dem schnellen Aufheizen in trockener Atmosphäre zu Beginn des Experimentes kommt es zu einem starken Gewichtsverlust der Probe. Dieser resultiert aus der Abgabe von Wasser, welches im Zuge der Probenpräparation aufgenommen wurde. Da der Sinterprozeß und die anschließende Abkühlphase immer an Luft durchgeführt wurden und diese immer eine gewisse Feuchte besitzt, erlangt die Probe bereits eine Vorbeladung nahe der Sättigung. Nach mehrstündiger Trocknung erreicht die Probenmasse (bis auf eine kleine Drift) einen konstanten Wert. Dieser Wert entspricht einer praktisch protonenfreien Probe. Nun wird von trockener Luft umgeschaltet auf feuchte Luft mit einem Wasserdampf-Partialdruck von 5mbar. Deutlich ist ein steiler Anstieg des Massensignals mit anschließender Einmündung in ein Plateau zu erkennen. Die folgenden Stufen im Massensignal entsprechen einer zunehmenden Befeuchtung der synthetischen Luft mit 10mbar, 20mbar und 40mbar. Am Ende des Experimentes wird die Probe wieder getrocknet. Deutlich ist der erneute Gewichtsverlust auf den identischen Wert, wie im ersten Trocknungsschritt erkennbar.

Mit dieser Art Messungen bei verschiedenen Temperaturen läßt sich die Gleichgewichtskonstante K_3 der Wassereinbaureaktion bestimmen.

An dieser Stelle sollen die Daten zur Berechnung einer sogenannten effektiven Dotierung dienen, da diese Größe für die Interpretation der Leitfähigkeitsdaten (Kapitel 4) wichtig ist. Nach den Ausführungen im theoretischen Teil von Kapitel 2 folgt, daß eine feste Dotierkonzentration zu einer genau halb so großen Konzentration an Sauerstoff-Leerstellen führt, die in feuchter Atmosphäre mit Wasser "aufgefüllt" werden können, so daß die maximale Protonenkonzentration der Dotierkonzentration entspricht. Dieser theoretische "Idealfall" ist jedoch selten erfüllt. Der maximal in das Material einzubringende Wassergehalt liegt erfahrungsgemäß weit darunter und differiert auch zwischen Chargen nominell gleicher Komposition. Aus den Beladungskurven der Thermogravimetrie kann durch eine numerische Anpassung die maximale Löslichkeit bestimmt werden [24]. Diese Grenzkonzentration kann dann formal durch eine effektive Dotierung D'_{eff} beschrieben werden. Zur Berechnung dieses Limits für die in dieser Arbeit untersuchten $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ -Proben wurde ein etwas anderer Weg beschritten. Es wird die Größe f eingeführt, wobei gilt

$$f = \frac{[\text{OH}_o^*]}{[D'_{\text{eff}}]} \quad 3.2$$

Diese gibt den prozentualen Gehalt an Protonen unter vorgegebenen Bedingungen an. Die maximale Konzentration an Hydroxyl-Ionen ist durch die effektive Dotierung $[D'_{\text{eff}}]$ bestimmt.

Mit dieser Kenngröße kann die Bildungsgleichung für den Wassereinbau umgeschrieben werden

$$\frac{K_3}{2[D'_{\text{eff}}]} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{f^2}{1-f} \quad 3.3$$

Aus dieser Gleichung ist abzulesen, daß die prozentualen "Füllungen" der Leerstellen verschiedener Proben unter identischen Bedingungen (Temperatur, Wasserdampfdruck) von deren effektiven Dotierungen abhängen.

Sind die effektiven Dotierungen zweier Proben nicht stark verschieden, kann identisches Lösungsverhalten angenommen werden und mit Gleichung 3.3 die effektive Dotierung der unbekannten Probe näherungsweise bestimmt werden, vorausgesetzt $[D'_{\text{eff}}]$ der zweiten Probe ist bekannt.

Als Referenzdaten dienen hier die Werte von Krug [24], der für seine Proben eine effektive Dotierung von 2.33mol% angibt. Ein Vergleich der Beladungskurven ergab

für die $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ -Proben eine effektive Dotierung von 1.7mol%, in Übereinstimmung zu Entgasungsexperimenten.

In Tabelle 3.1 ist für alle Temperaturen nochmal der f-Faktor angegeben. Bei einem konstanten Wasserdampf-Partialdruck von $2 \cdot 10^3 \text{Pa}$ und einem Sauerstoff-Partialdruck von $2 \cdot 10^4 \text{Pa}$, gemäß den Meßbedingungen der in Kapitel 4 diskutierten Ergebnisse, kann daraus die Protonenkonzentration errechnet werden. Diese ist in der dritten Spalte der Tabelle 3.1 angegeben.

Temperatur [K]	f-Faktor	(f-Faktor)·(eff. Dotierung) [mol%] $= [\text{OH}_\text{O}^\bullet]$	$p_{\text{H}_2\text{O}}^* [\text{bar}]$
963	0.95	1.6	$5.4 \cdot 10^{-4}$
1073	0.82	1.4	$1.7 \cdot 10^{-3}$
1173	0.58	1.0	$1.1 \cdot 10^{-2}$

Tab. 3.1

Temperaturabhängigkeit des Protonengehaltes in SrCeO_3 mit einer effektiven Dotierung von 1.7mol%.

Für die spätere Diskussion ist noch die Angabe eines Normierungsfaktors für den Wasserdampf-Partialdruck hilfreich

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = \frac{[D'_{\text{eff}}]}{K_3} \quad 3.4$$

Der durch Gleichung 3.4 definierte Wasserdampf-Partialdruck entspricht gerade einer 50%-igen Füllung der Sauerstoff-Leerstellen mit H_2O . Da absolut wasserfreie und maximal beladene Proben nur schwer erreichbar sind, werden diese Situationen durch folgende Angaben definiert

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2\text{O}} &\gg p_{\text{H}_2\text{O}}^* && \text{maximal beladen} \\ p_{\text{H}_2\text{O}} &\ll p_{\text{H}_2\text{O}}^* && \text{trocken} \end{aligned} \quad 3.5$$

In der Tabelle 3.1 in der vierten Spalte ist $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ für 700°C - 900°C angegeben.

Kapitel 4

Gleichstrom-Leitfähigkeitsmessungen mit selektiv-blockierender Elektrode

4.1 Einleitung

Die Leitfähigkeit eines Oxides ist eine wichtige makroskopische Größe, welche die mikroskopische Defektchemie widerspiegelt. Weil im Festkörper nur bewegliche Defekte zur Leitfähigkeit beitragen (keine regulären Gitterbausteine), reagiert diese so außerordentlich empfindlich auf Veränderungen. Defekte in Form von fehlenden oder überschüssigen Teilchen (Elektronen und Ionen), sowie Fremdatome bestimmen die Leitfähigkeit. Da die Einstellung der Defektgleichgewichte wesentlich von der Temperatur und der Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre bestimmt wird, ist auch eine entsprechende Abhängigkeit der Leitfähigkeit von diesen Parametern gegeben. Im Gegensatz zu Lösungen, ist in Festkörpern die ionische Leitfähigkeit zudem im allgemeinen von einer elektronischen Leitfähigkeit begleitet. Die Größe der elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten ist außerdem durch unterschiedliche Parameter bestimmt. Während die ionische Leitfähigkeit stark durch die Kristallstruktur bestimmt wird, ist die elektronische durch die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband festgelegt, welche wiederum durch die Eigenschaften der das Gitter aufbauenden Ionen dominiert wird. In der Konsequenz bedeutet das, ein Kristall mit einer ausgezeichneten ionischen Leitfähigkeit kann gleichzeitig einen sehr guten oder einen sehr schlechten elektronischen Leiter darstellen. Im ersten Fall wäre es ein aussichtsreiches Elektrodenmaterial, im anderen ist es das, was im allgemeinen als Elektrolyt bezeichnet wird.

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen der hier untersuchten Oxide ist also die Kenntnis der Dominanzbereiche der ionischen und der elektronischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der umgebenden Gasatmosphäre interessant.

Bei polykristallinen Oxiden ist die totale spezifische Leitfähigkeit isotrop und kann als die Summe der ionischen und elektronischen Beiträge geschrieben werden:

$$\sigma = \sum \sigma_{ionisch} + \sum \sigma_{elektronisch} = \sum_i n_i (e z_i) \mu_i \quad 4.1$$

n_i Anzahl der Ladungsträger i [m^{-3}]

$(e z_i)$ Ladung der Spezies i [C]

μ_i Beweglichkeit von i [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]

Aufgrund der näherungsweise nur von der Temperatur abhängigen Beweglichkeit ist die Leitfähigkeit bei fester Temperatur den Konzentrationen der Ladungsträgerspezies proportional, welche wiederum durch die Defektchemie des Oxides festgelegt sind. Eine Messung der einzelnen Teilleitfähigkeiten spiegelt also den Konzentrationsverlauf der Defekte wider.

Umgekehrt kann man aus den in Kapitel 2 beschriebenen Gleichgewichten die Konzentration der Defekte in Abhängigkeit äußerer Parameter berechnen und diese mit den gemessenen Daten vergleichen.

Die hier durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen mit selektiv-blockierender Elektrode gestatten eine Separierung der Gesamtleitfähigkeit in den ionischen und elektronischen Anteil. Gemessen wurde dabei immer bei konstanter Temperatur als Funktion der Atmosphäre mit der das Oxid im Gleichgewicht steht. Neben dem bei allen Oxiden sich einstellenden Gleichgewicht mit dem Sauerstoff-Partialdruck der umgebenden Atmosphäre kommt bei den hier betrachteten Protonenleitern noch das Gleichgewicht mit einer Protonen enthaltenden Atmosphäre hinzu.

Zur Verdeutlichung sei auf Abbildung 4.1 verwiesen. Darin sind tendenziell die Teilleitfähigkeiten und die Gesamtleitfähigkeit eines Oxides als Funktion des Sauerstoff-Partialdruckes dargestellt.

Neben einer in weiten Bereichen nahezu Sauerstoff-Partialdruck unabhängigen ionischen (protonischen) Leitfähigkeit überwiegen bei hohen und sehr niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken die Löcher- bzw. Elektronen-Leitung. Die ionische Leitfähigkeit selbst kann wiederum von mehreren Spezies getragen werden und stark mit der Gleichgewichts-Atmosphäre variieren. So wird bei den Ceraten die ionische Leitfähigkeit bei nicht zu hohen Temperaturen und feuchter Atmosphäre vorwiegend durch Protonenleitung bestimmt. Bei hohen Temperaturen wird die Beweglichkeit der Sauerstoff-Leerstellen so groß daß diese einen signifikanten Beitrag zur Ionenleitfähigkeit liefern.

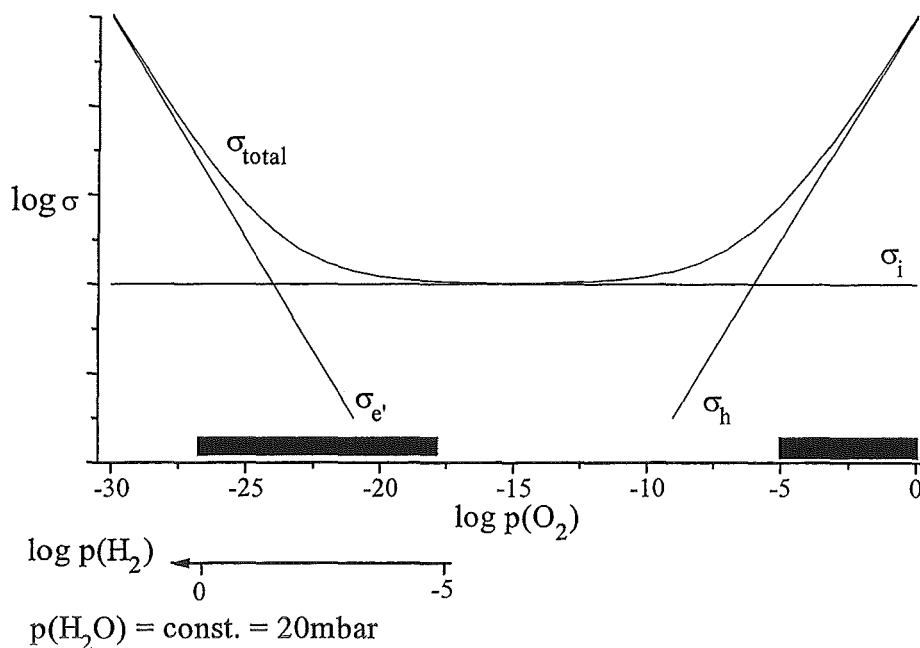


Abb. 4.1

Teilleitfähigkeiten als Funktion des Sauerstoff-Partialdruckes bei festem Wasserdampf-Partialdruck und konstanter Temperatur. Die dunklen Flächen geben ungefähr die durch $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -, CO/CO_2 - (niedrige Sauerstoff-Partialdrücke) und Ar/O_2 -Gasmischungen (hohe Sauerstoff-Partialdrücke) zugänglichen Bereiche des Sauerstoff-Partialdruckes wieder.

Die Einstellung einer definierten Atmosphäre erfolgte für hohe Sauerstoff-Partialdrücke mit Ar/O_2 -Gasmischungen. Die niedrigen Sauerstoff-Partialdrücke im Bereich von etwa 10^{-15}Pa wurden durch $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ - (Wassergleichgewicht) und CO/CO_2 -Mischungen erreicht. Die grauen Flächen in Abb. 4.1 geben den für Messungen zugänglichen Bereich des Sauerstoff-Partialdruckes wieder. Zu beachten ist, daß einer Abnahme des Sauerstoff-Partialdruckes eine Zunahme des Wasserstoff-Partialdruckes (bei konstanter Temperatur und konstantem Wasserdampf-Partialdruck) gegenübersteht und diese Zunahme wiederum Auswirkungen auf das Defektgleichgewicht hat.

In den folgenden Abschnitten wird nach einer Zusammenstellung bisheriger Arbeiten an dem System SrCeO_3 eine Darstellung der Meßmethode und des experimentellen Aufbaus gegeben. Danach erfolgt die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse.

4.2 Bisherige Arbeiten

Leitfähigkeitsmessungen an den Protonenleitern auf Perowskitbasis wie SrCeO_3 , SrZrO_3 und BaCeO_3 , jeweils B-Platz dotiert, befaßten sich in der Vergangenheit fast ausschließlich mit der Untersuchung der protonischen Leitfähigkeit [25]. Viele Messungen wurden in relativ sauerstoffreicher Atmosphäre durchgeführt [26], also mit Argon oder synthetischer Luft als Trägergase. Bei geringem Wasserdampf- und hohem Sauerstoff-Partialdruck konnten von Uchida et al. [22] Elektronen-Lochleitung an Yb-dotiertem SrCeO_3 beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu ist bei sehr niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken der Dominanzbereich der Elektronenleitung zu erwarten.

Untersuchungen über die Leitfähigkeit in Wasserstoff, entsprechend einem sehr niedrigem Sauerstoff-Partialdruck, beschränkten sich jedoch bisher weitgehend auf die Temperaturabhängigkeit und wurden mit Impedanzmessungen durchgeführt. Mit dieser Methode wird die totale Volumenleitfähigkeit gemessen, deshalb sind für weitergehende Aussagen bezüglich der Teilleitfähigkeiten Überführungsexperimente notwendig. An Gd-dotiertem BaCeO_3 konnte von Bonanos [28] Elektronenleitung gemessen werden. Bei Temperaturen über 800°C sind Leitung über Sauerstoff-Leerstellen und Elektronenleitung die dominierenden Beiträge. Ein Anstieg der Gesamtleitfähigkeit zu hohen und niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken wird der zunehmenden Loch- bzw. Elektronenleitung zugeschrieben. Bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-15}Pa beträgt die Gesamtleitfähigkeit bei 800°C $2.5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und bei 1000°C $6 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Kosacki et al. [29] fanden einen starken Anstieg der elektronischen Leitung von $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Yb}$ bei Zunahme des Wasserstoff-Partialdruckes mit einer $\sigma_e \approx p(\text{H}_2)^{1/4}$ Abhängigkeit. Sie erklären diese Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit als das Ergebnis der Reaktion von Wasserstoff mit den Sauerstoffatomen des Gitters unter gleichzeitiger Bildung von Hydroxyl-Gruppen und Elektronen, entsprechend Gleichung 2.4 aus Kapitel 2. Aufgrund der wesentlich größeren Mobilität der Elektronen liegt unter den Bedingungen einer Wasserstoff-Atmosphäre überwiegend Elektronenleitung vor. Bei 800°C und einem Wasserstoff-Partialdruck von 10^5Pa geben Kosacki et al. für die totale Leitfähigkeit (unter diesen Bedingungen praktisch reine Elektronenleitung) $1.1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ an.

Unter ebenfalls trockenen, jedoch protonenfreien Bedingungen konnten Tuller et al. [30] elektronische Leitung für $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Yb}$ unter reduzierenden Bedingungen nachweisen. Der durch CO/CO_2 -Mischungen erzeugte niedrige Sauerstoff-

Partialdruck führt nach deren Angaben zu einem Sauerstoff-Ausbau unter Bildung von Sauerstoff-Leerstellen und Elektronen. Die aus einer Anpassung der gemessenen, totalen Leitfähigkeit bestimmte elektronische Leitfähigkeit ist bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-15} Pa und bei 800°C etwa $1.2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Wen et al. [27] untersuchten die elektronische Leitfähigkeit von $\text{BaCeO}_3/5\% \text{Yb}$ in Wasserstoff-, Sauerstoff- und Argonatmosphären. Aus den Messungen konnte geschlossen werden, daß in Wasserstoff und Sauerstoff überwiegend elektronische Leitung vorliegt und nur in Argon ein signifikanter ionischer (protonischer) Beitrag existiert.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Messungen dienten einer systematischen Untersuchung der elektronischen Leitfähigkeit von Y-dotiertem SrCeO_3 in Abhängigkeit von Sauerstoff, Wasserstoff- und Wasserdampf-Partialdruck. Die Wahl von Yttrium als Dotieratom lag in dessen magnetischen Eigenschaften begründet und wird in Kapitel 5 eingehend diskutiert.

4.3 Theoretische Betrachtungen

Die in dieser Arbeit eingesetzte Meßmethode zur Trennung der ionischen Teilleitfähigkeit von der elektronischen Teilleitfähigkeit beruht auf der Selektivität von Elektroden und geht auf Arbeiten von Wagner [31] und Yokota [32] zurück. Unter Selektivität der Elektroden versteht man dabei deren Eigenschaft, den Strom nur einer Spezies zu tragen. Als Beispiel seien Metalle genannt, die praktisch reine Elektronenleiter darstellen. Daneben gibt es noch andere Substanzen, die in gewissen Bereichen reine Ionenleiter darstellen (also verschwindend geringe Elektronenleitung besitzen).

Durch sinnvolle Wahl der beschriebenen selektiven Elektroden läßt sich eine Trennung der Teilleitfähigkeiten erreichen.

In dieser Arbeit interessiert die Abhängigkeit der Defektkonzentrationen und damit auch der Teilleitfähigkeiten von der äußeren Gaszusammensetzung. Durch die Kombination einer reversiblen Elektrode mit einer für Ionen blockierenden Elektrode ist gerade jene Abhängigkeit meßbar.

Eine reversible Elektrode ist eine Metallelektrode, die genügend porös ist und damit einen ausreichenden Ionenaustausch an der Phasengrenze Oxid/Gasphase zuläßt. Über diese Elektrode kann die Defektzusammensetzung im Inneren des Oxides durch Variation der umgebenden Atmosphäre fixiert werden. Die für Ionen blockierende

Gegenelektrode besteht aus einer dicken, dichten Metallschicht die einen Austausch ionischer Spezies zwischen Elektrolyt und Gasatmosphäre verhindert. Während der Messung (Strom an) kommt es an der reversiblen Elektrode je nach Stromrichtung zu einem Aus- oder Einbau von Ionen aus der Gasphase [33], solange bis sich wieder ein stationärer Zustand eingestellt hat. Dieser Ionenaus- oder einbau liegt in der Fixierung der Defektkonzentrationen an der Grenzfläche Oxid/Gasphase begründet, d.h., das Symmetriezentrum des sich ausbildenden Konzentrationsprofils liegt nicht in Probenmitte.

Die treibende Kraft für die Einstellung des neuen Gleichgewichtes ist die Tatsache, daß nur Elektronen die Phasengrenze zum reinen Elektronenleiter (also der blockierenden Elektrode) überqueren können. Aufgrund der lokalen Elektroneutralitätsbedingung wird das ionische Konzentrationsprofil durch ein elektronisches kompensiert. Im sich einstellenden stationären Zustand fließen auch lokal nur noch elektronische Ströme. Daraus kann die reine Elektronen-Teilleitfähigkeit bestimmt werden.

Aus dem beim Einschalten des Konstantstromes sich ergebenden Spannungssprung kann andererseits die Gesamtleitfähigkeit berechnet werden, da zu diesem Zeitpunkt alle Ladungsträger zum Stromtransport beitragen. Die Differenz aus der Gesamt- und Elektronen-Leitfähigkeit ergibt die ionische Leitfähigkeit. Eine Analyse der zeitlichen Entwicklung der Spannung nach Anlegen eines konstanten Polarisationsstromes liefert den chemischen Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}$ welcher sich für kurze Zeiten linear in $\sqrt{t/\tau}$ und für lange Zeiten linear in $\exp(-t/\tau)$ verhält, wobei $\tau = 4L^2 / \pi^2 \tilde{D}$.

Analoge Überlegungen gelten auch für den Fall der Depolarisation nach dem Abschalten des Polarisationsstromes.

Zur Veranschaulichung und Ableitung der benötigten Formeln sei auf Abbildung 4.2 verwiesen.

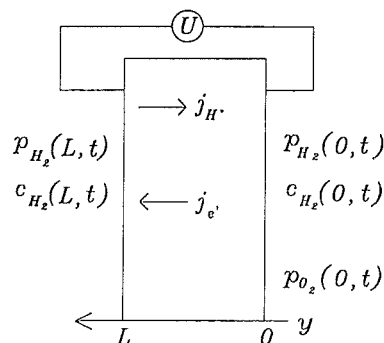


Abb. 4.2

Schematische Darstellung der Verhältnisse an der Probe zur Ableitung der benötigten Formeln. Bei $y=0$ befindet sich die reversible Elektrode, bei $y=L$ die Blockierende.

Kapitel 4: Gleichstrom-Leitfähigkeitsmessungen mit selektiv-blockierender Elektrode

Es ist die Probe schematisch mit den an den jeweiligen Elektroden geltenden Bedingungen dargestellt. An der reversiblen Elektrode bei $y=0$ ist die Konzentration des Wasserstoff durch das Gleichgewicht mit dem äußeren Partialdruck fixiert. An der Gegenelektrode bei $y=L$ stellt sich nach Anlegen des Polarisationsstromes eine etwas andere Protonen-Konzentration ein, so, daß die entstehende Nernst-Spannung die äußere Spannung gerade kompensiert.

Zur Ableitung betrachten wir den Fall eines elektronischen e' und protonischen $H^\bullet$ Defekts. Die elektrische Gesamtstromdichte ist gegeben durch

$$\begin{aligned} -i &= -Fj_{H^\bullet} + Fj_{e'} \\ &= \frac{\sigma_{H^\bullet}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{H^\bullet} - \frac{\sigma_{e'}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{e'} \end{aligned} \quad 4.2$$

F	Faradaykonstante
$j_{H^\bullet}, j_{e'}$	Teilchenstromdichte der Protonen und Elektronen
i	elektrische Gesamtstromdichte
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential

mit den elektrochemischen Potentialen der Protonen und Elektronen

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{H^\bullet} &= \mu_{H^\bullet} + F\phi \\ \tilde{\mu}_{e'} &= \mu_{e'} - F\phi \end{aligned} \quad 4.3$$

ϕ	elektrisches Potential
μ	chemisches Potential

Ferner gilt wegen der Wasserstoffeinbaugleichung



für das elektrochemische Potential

$$\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{H_2} = \frac{1}{2} \mu_{H_2} = \tilde{\mu}_{H^\bullet} + \tilde{\mu}_{e'} \Rightarrow \tilde{\mu}_{H^\bullet} = \frac{1}{2} \mu_{H_2} - \tilde{\mu}_{e'} \quad 4.5$$

Mit dieser Gleichung wird in Gleichung 4.2 das elektrochemische Potential der Protonen ersetzt

$$-i = \frac{\sigma_{H^*}}{2F} \nabla \mu_{H_2} - \frac{1}{F} (\sigma_{e'} + \sigma_{H^*}) \nabla \tilde{\mu}_{e'} \quad 4.6$$

Nach Definition ist die an den Elektroden abfallende Spannung gleich dem Integral des über die Probendicke zwischen 0 und L anliegenden Gradienten des elektrochemischen Potentials der Elektronen. Umstellung der Gleichung 4.6 und Integration ergibt

$$U \equiv \frac{1}{F} \int_0^L \nabla \tilde{\mu}_{e'} = i \int_0^L \frac{dy}{\sigma} + \frac{1}{2F} \int_{\mu_{H_2}(0)}^{\mu_{H_2}(L)} \frac{\sigma_{H^*}}{\sigma} d\mu_{H_2} \quad 4.7$$

mit $\sigma = \sigma_{e'} + \sigma_{H^*}$

Die zur weiteren Interpretation zu machende Annahme ist nun eine über den Probenquerschnitt konstante mittlere Leitfähigkeit der Elektronen und Protonen

$$\langle \sigma \rangle = \langle \sigma_{e'} + \sigma_{H^*} \rangle \quad 4.8$$

Mit der Beziehung zwischen dem chemischen Potential und dem Partialdruck einer gasförmigen Spezies,

$$\mu_k(x) = \mu_k^0 + RT \ln(p_k(x)) \quad 4.9$$

angewendet auf den Wasserstoff ergibt sich aus Gleichung 4.7

$$U(t) = \frac{iL}{\langle \sigma \rangle} + t_{H^*} \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2}(L,t)}{p_{H_2}(0)} \right) \quad 4.10$$

$$t_{H^*} = \frac{\sigma_{H^*}}{\sigma} \quad \text{protonische Transportzahl}$$

Betrachten wir zuerst die Grenzfälle. Zum Zeitpunkt $t=0$, also beim Einschalten des Stromes, ist die Konzentration der Protonen über die Probe konstant. Dieser Zustand entspricht gleichen Wasserstoff-Partialdrücken an den Elektroden bei 0 und L.

Aus Gleichung 4.10 folgt damit

$$t = 0 \quad p_{H_2}(L) = p_{H_2}(0) \quad \Rightarrow \quad U(0) = \frac{iL}{\langle \sigma \rangle} \quad 4.11$$

Es wird also die mittlere, totale Leitfähigkeit gemessen. Für den Grenzfall sehr langer Zeit ergibt sich hingegen für den zweiten Teil aus Gleichung 4.7

$$t \Rightarrow \infty \quad U(\infty) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2}(L)}{p_{H_2}(0)} \right) \quad 4.12$$

da im Gleichgewicht das elektrochemische Potential der Protonen konstant und an der Elektrode $y=0$ fixiert ist. Die Spannung ist durch die Differenz der elektrochemischen Potentiale der Elektronen gegeben, welche, aufgrund des konstanten chemischen Potentials der Elektronen (metallische Verbindung der Elektroden), gerade der äußeren Spannung entspricht

$$\tilde{\mu}_{H^*} \equiv const. = \mu_{H^*}(0) \quad 4.13$$

Mit Gleichung 4.12 folgt aus Gleichung 4.10

$$U(\infty)(1 - t_{H^*}) = U(\infty)(t_{e'}) = \frac{iL}{\langle \sigma \rangle} \quad \Rightarrow \quad U(\infty) = \frac{iL}{\langle \sigma_{e'} \rangle} \quad 4.14$$

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wird also nur noch die elektronische Teilleitfähigkeit gemessen.

Der Zeitraum zwischen den beiden betrachteten Grenzfällen ist durch die Ausbildung des Konzentrationsprofils der Protonen geprägt und wird durch das zweite Fick'sche Gesetz

$$\frac{\partial c_{H^*}}{\partial t} = \nabla (\tilde{D} \nabla c_{H^*}) \quad 4.15$$

mit den Randbedingungen

$$c_{H^*}(0) = const. \quad j_{H^*}(L) = 0 = \tilde{D} \nabla \tilde{\mu}_{H^*} \quad 4.16$$

bestimmt. $\tilde{D}$ ist ein gewichteter chemischer Diffusionskoeffizient der beteiligten Ladungsträgerspezies, also der Protonen und Elektronen.

Die Lösung des Fick'schen Gesetzes führt zu entsprechenden zeitabhängigen Spannungen an den Elektroden. Die exakte Lösung [35] kann für kurze und lange Zeiten approximiert werden. Es ergibt sich für kurze Zeiten

$$U = \frac{iL}{\sigma} + t_{H^+} \frac{iL}{\sigma_{e'}} \frac{4}{\pi^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi^2 \tilde{D} t}{4L^2}} \quad 4.17$$

$$U = -t_{H^+} \frac{iL}{\sigma_{e'}} \frac{4}{\pi^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi^2 \tilde{D} t}{4L^2}} \quad 4.18$$

wobei die Gleichung 4.17 den Polarisationsprozeß beschreibt und Gleichung 4.18 den Depolarisationsprozeß. Entsprechend gilt für lange Zeiten

$$U = \frac{iL}{\sigma} + t_{H^+} \frac{iL}{\sigma_{e'}} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \tilde{D} t}{4L^2}\right) \right\} \quad 4.19$$

$$U = t_{H^+} \frac{iL}{\sigma_{e'}} \left\{ -\frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \tilde{D} t}{4L^2}\right) \right\} \quad 4.20$$

Die zeitliche Entwicklung des Konzentrationsprofils der Ionen über den Probenquerschnitt ist in Abbildung 4.3 nochmals dargestellt. Von einer konstanten Konzentration bei $t=0$ ausgehend entwickelt sich das Profil bis zu einer linearen Konzentrationsverteilung für lange Zeiten, wie durch den Pfeil angedeutet. Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, daß die Gleichungen 4.17-4.20 gerade die zeitliche Entwicklung der Konzentration am Punkt $y=L$ wiedergeben.

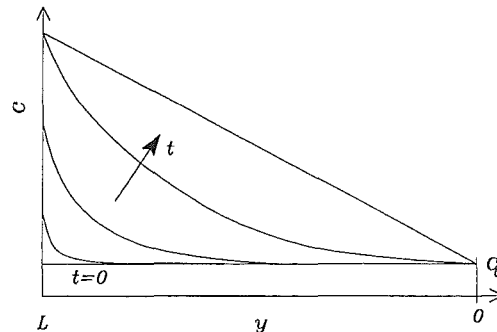


Abb. 4.3

Zeitliche Entwicklung des linearen Konzentrationsprofils. Bei 0 ist die Referenzelektrode, bei L die ionisch blockierende.

Aus den bisherigen Erklärungen und nach Formel 4.10 folgt sofort, daß bei dieser Art der Experimentführung Gradienten im chemischen Potential der Ionen und damit in deren Konzentration auftreten. Im Gleichgewicht ist dieser Gradient konstant und wurde als klein angenommen.

Die Korrekturen für diesen Effekt [36] lassen sich durch eine Reihenentwicklung der Exponentialfunktion nach Umstellung von Gleichung 4.10 abschätzen. Im stationären, polarisierten Zustand der Probe ($t=\infty$) ergibt sich

$$\frac{iL}{U} = \sigma_{e'}(0) \left(1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} + \frac{x^3}{24} + \dots \right) \quad 4.21$$

$$x = \frac{2FU_m}{RT} \quad m = \frac{\partial \ln \sigma_{e'}}{\partial \ln p_{H_2}}$$

wobei $\sigma_{e'}(0)$ die elektronische Leitfähigkeit an der Referenzelektrode bedeutet. (durch das Gleichgewicht mit der äußeren Atmosphäre eingestellt). Mit zunehmender Polarisationsspannung werden die Korrekturen immer größer, da das Konzentrationsprofil der Elektronen über den Probenquerschnitt "steiler" wird. Mit den geringen Polarisationsspannungen $U < 10\text{mV}$ bei den hier durchgeführten Untersuchungen und der gemessenen Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck $m=1/4$ kann die Korrektur auf weniger als 5% angenommen werden.

Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Meßmethode und der Auswertung der Daten seien im folgenden noch einmal kurz zusammengefaßt.

Erstens dürfen keine Überspannungen an den Elektroden auftreten, die zu fehlerhaften Resultaten führen. Überspannungen treten vorwiegend beim Durchtritt von Ionen an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche auf. Zusätzlich können in bestimmten Atmosphären auftretende Zersetzungsschichten an der Oberfläche des Elektrolyten zu Widerständen beim Elektronenübergang von der Elektrode in den Elektrolyten führen. Dieser Elektronendurchtritt ist jedoch im allgemeinen wenig gehemmt. Abhilfe zur Umgehung der eben aufgeführten Fehlermöglichkeiten bringt die Verwendung einer 4-Punkt-Methode (Abb. 4.4), also die räumliche Trennung der Stromzuführung und des stromlosen Potentialabgriffes. Die Elektrodenwiderstände haben dadurch keinen Einfluß bei der Bestimmung der Bulk-Leitfähigkeit.

Die zweite Voraussetzung ist, daß als Defekte nur Protonen H^+ und Elektronen e' angenommen werden (analog Sauerstoff-Leerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ und Elektronen-Löcher h^+).

Mögliche neutrale Defekte wie beispielsweise Wasserstoff-Atome $H^\times$ werden als unbeweglich vorausgesetzt. Genauso bleiben in der obigen Ableitung Gleichgewichte zwischen verschiedenen Ladungszuständen einzelner Defekte unberücksichtigt (z.B. $V_O^{\bullet\bullet} + e' \leftrightarrow V_O^\bullet$). Treten solche Defekte auf, muß die Auswertung der Daten anders erfolgen, wobei die genaue Kenntnis der Konzentrationen der zusätzlichen Defekte notwendig wäre [91]. Die Interpretation würde dadurch wesentlich erschwert.

Als dritter Punkt muß gewährleistet sein, daß keine ionischen Leckströme an der blockierenden Elektrode oder an den Rändern der Proben auftreten. Neben der gasdichten, blockierenden Elektrode wurde deshalb zusätzlich eine Keramikabdichtung angebracht. Damit konnte ein Gasaustausch nur über die reversible Elektrode gewährleistet werden.

4.4 Probengeometrie und Präparation

Es fanden zwei verschiedene Probengeometrien Verwendung. Beide hatten Scheibenform mit einem Durchmesser von 30 und 10mm und einer Dicke zwischen 0.8 und 2mm. Nach dem Sinterprozeß erfolgte ein beidseitiger Naßschliff der Pellets. Auf einer Probenseite wurde durch Kathodenzerstäubung eine 1,5µm dicke Goldschicht und eine 1µm dicke Platinschicht aufgebracht. Diese Schicht bildete die für Ionen blockierende Elektrode. Die Permeation von Wasserstoff durch die Gold/Platin Schicht ist unter den hier vorliegenden Bedingungen sehr klein [37]. Die abschließende Keramikversiegelung der Proben verhindert zudem eine seitliche Ausdiffusion von Ionen.

Die Herstellung der reversiblen Gegenelektrode erfolgte durch Aufpinseln verdünnter Platinpaste (*Demetron M 8014*) und nachfolgendem Einbrennen bei 1000°C für 30min. Diese Art der Herstellung ergibt Platinelektroden mit einer offenen Porosität und ausreichend großen Drei-Phasen-Zonen für den Gasaustausch des Elektrolyten.

Im Anschluß daran wurde auf die gesputterte Gold/Platin-Elektrode ein rundes Platinnetz aufgelegt, mit Platinpaste fixiert und ebenfalls eingebrannt. An dem Platinnetz waren zuvor zwei Platindrähte (*Heraeus* Ø 0.1mm) für die spätere Kontaktierung angepunktet. Der letzte Arbeitsschritt diente zur kompletten Versiegelung der Probe, ausgenommen die reversible Elektrode. Verwendung fand eine Keramikpaste auf Al_2O_3 -Basis. Die Paste wurde bei 200°C für 2h gebrannt und war danach bis 1600°C stabil.

Die Probengeometrien unterschieden sich in der Methode des Spannungsabgriffes und sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

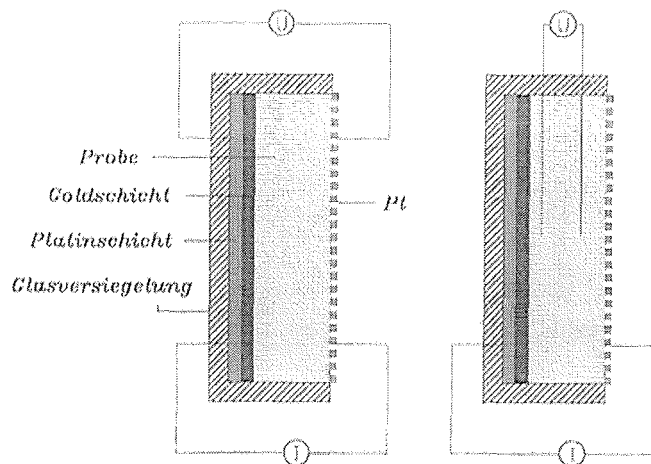


Abb. 4.4

Probengeometrien zur Messung der elektronischen Teilleitfähigkeit.

Linkes Bild: Vier-Draht-Anordnung. Rechtes Bild: Vier-Punkt-Messung

Bei der ersten Art wurde nach einer 4-Draht-Anordnung gemessen, um den Widerstand der Zuleitungen aus der Messung zu eliminieren. Der an den Elektroden bei Stromfluß auftretende Durchtrittswiderstand wird mit dieser Methode allerdings mitgemessen und verfälscht das Ergebnis. Aus diesem Grund erfolgte die Präparation einer zweiten Geometrie mit eingesinterten Platinzuleitungen, an denen ein stromloser Potentialabgriff möglich wurde. Diese 4-Punkt-Messung stellt bei Mischleitern im allgemeinen jedoch keine triviale Angelegenheit dar, da im Gegensatz zu Leitern mit nur einem Ladungsträgertyp die I-U-Kennlinie in einem Hebb-Wagner Polarisations-Experiment nichtlinear ist und die Lösung dieses Problems die genaue Kenntnis der Geometrie der Probe verlangt [38]. Da bei der hier benutzten modifizierten Hebb-Wagner Methode jedoch nur kleine Spannungen und Ströme auftraten, können diese Effekte vernachlässigt werden. Messungen bestätigten die Linearität der I-U-Kennlinie für kleine Spannungen. Die Stromumkehr bei einem Polarisationsexperiment führte zu gleichen Ergebnissen.

Die auftretenden Durchtrittswiderstände an den Elektroden wurden durch die Messungen an den präparierten Probengeometrien bestätigt. Daher erfolgten nach ersten Messungen mit der 4-Draht-Methode nur noch 4-Punkt-Messungen.

Einen weiteren Hinweis auf Durchtrittswiderstände an den Elektroden gab der Vergleich der Spannungen, welche zwischen den äußeren Elektroden, über die der

Polarisationsstrom durch die Probe geleitet wurde, abfiel, und der an den inneren Elektroden stromlos abgegriffenen Spannung. Das Verhältnis sollte bei verschwindenden Durchtrittswiderständen dem Abstandsverhältnis der Elektrodenpaare proportional sein. An den äußeren Elektroden wurde jedoch eine größere Spannungsdifferenz gemessen als entsprechend der Geometrie zu erwarten wäre, ein deutlicher Hinweis auf Überspannungen an den Elektroden. Bei 800°C betrug das Verhältnis etwa 1.5-2 und bei 650°C rund 3.

4.5 Experimentelles

Der experimentelle Aufbau zur Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen bestand im wesentlichen aus der Gasversorgungsanlage und dem Ofen zur Einstellung definierter Atmosphären und Temperaturen, dem Probenhalter mit Probe und der elektronischen Ausrüstung für die eigentliche Messung. Dabei handelte es sich um einen Präzisionsstromgeber, ein Digital-Multimeter zur Spannungsmessung und einen PC. Über ein IEEE-Interface erfolgte die Datenaufnahme.

Im folgenden werden die einzelnen Punkte näher erläutert.

4.5.1 Gaszusammenstellung und Ofen

Die Einstellung definierter Atmosphären in der Meßzelle erfolgte durch Mischung der Gase Sauerstoff, Argon und Wasserstoff. Alle Gase hatten eine Reinheit von mindesten 99.99%. Die Durchflußregelung erfolgte in einer Mischungstafel mit Feindosierventilen und auf die jeweilige Gasart geeichten Rotametern der Firma *Yokogawa*. In einer nachfolgenden zweiten Mischungstafel konnte das Gasgemisch in zwei Teilflüsse aufgeteilt werden. Ein Teil führte durch eine Trockensäule, die mit dem Trockenmittel *Sicapent* der Firma *Merck* gefüllt war. Der verbleibende Wasserdampf-Partialdruck in der Meßzelle kann nach den Spezifikationen des Trockenmittels und den Gegebenheiten des experimentellen Aufbaues zu etwa 5Pa abgeschätzt werden. Der zweite Gasstrom konnte nach der Sättigungsdampfdruckmethode definiert befeuchtet werden. Dazu wurde dieser nach einer Vorbefeuchtung in ein Wasserbad geleitet, welches sich auf einer Temperatur befand, bei der der sich einstellende Wasserdampf-Partialdruck in der angrenzenden Gasphase deutlich höher als der gewünschte lag. Die Einleitung des Gasstromes in das

Wasserbad erfolgte durch eine feinporige Glasfritte, die eine Feinverteilung der Gasblasen sicherstellte. Die überschüssige Feuchtigkeit im Gasstrom wurde anschließend beim Durchströmen eines Intensivrückflußkühlers wieder ausgefroren. Die Regelung der Kondensertemperatur des Intensivrückflußkühlers erfolgte mit einem Thermostaten RCS 6 der Firma *Lauda*. Mit diesem System konnte der Wasserdampfdruck zwischen 5mbar und 200mbar eingestellt werden. Durch Zumischen trockenen Gases aus dem zweiten Teilstrom konnte der sich im Reaktionsraum einstellende Wasserdampfdruck auf 1mbar gesenkt werden.

Das definierte Gasgemisch gelangte anschließend in den Reaktionsraum. Dieser bestand aus einem 1.1m langem Aluminiumoxidrohr (Innendurchmesser 55mm) welches sich wiederum mittig in einem waagrecht angeordneten Rohrofen Typ F70-500 der Firma *Gero Hochtemperaturöfen GmbH* befand. Die Maximaltemperatur des Ofens betrug 1300°C, die Regelung erfolgte über einen programmierbaren PID-Regler (Modell 818 der Firma *Eurotherm*). Im Inneren des Aluminiumoxidrohres waren zwischen Gaseinlaß und Probenort mehrere gelochte Al₂O₃-Scheiben zur Verwirbelung und guten Wärmeankoppelung des Gases angebracht.

An der Gaseinlaßseite war das Aluminiumoxidrohr mit einem aus Edelstahl gefertigten Klemmflansch abgeschlossen. Durch diesen Klemmflansch führten die Gaszuleitung und eine p(O₂)-Sonde [39] aus Yttrium-stabilisiertem ZrO₂. Der Aufbau der p(O₂)-Sonde bestand aus einem einseitig geschlossenen, etwa 760mm langem Rohr (13×11mm) welches bis auf etwa 10mm an das Ofenzentrum heranreichte. Als Referenzgas wurde Umgebungsluft verwendet, die einen ausreichend konstanten Sauerstoff-Partialdruck besitzt. An den Platinelektroden des Sensors konnte die elektromotorische Kraft (EMK) der Sauerstoff-Konzentrationskette abgegriffen werden. Aus der gemessenen EMK ließ sich bei bekannter Temperatur der Sauerstoff-Partialdruck im Reaktionsraum berechnen [40].

$$U(mV) = \frac{1000 \cdot R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{p_1(O_2)}{p_2(O_2)} \right) = 0.0496 \cdot T \cdot \log \left(\frac{p_1(O_2)}{p_2(O_2)} \right) \quad 4.22$$

R	ideale Gaskonstante
T	absolute Temperatur (K)
F	Faradaykonstante
$p_1(O_2), p_2(O_2)$	Sauerstoff-Partialdruck in Gasphase 1 und 2

Für den Sauerstoff-Partialdruck am Probenort im Inneren des Reaktionsraumes folgt daraus mit dem durch die umgebende Luft fixierten Sauerstoff-Potential der zweiten Elektrode

$$-\log(p(O_2) / \text{bar}) = \frac{U(\text{mV})}{0.0496 \cdot T} - 0.6777 \quad 4.23$$

Die so gemessenen Sauerstoff-Partialdrücke stimmten bis etwa 1100°C gut mit den aus den Gasmischungen berechneten überein. Oberhalb von 1100°C führte die zunehmende elektronische Leitung zu einem internen Kurzschluß im ZrO_2 , was einen starken Abfall der Nernst-Spannung zur Folge hat [41].

An der Gasaustrittsseite des Aluminiumoxidrohres befand sich ebenfalls ein Klemmflansch. Dieser stellte über ein Dehnelement die Verbindung zu einem 63mm Standard UHV-Kreuzstück her, welches fest mit dem Labortisch befestigt war.

Über das Dehnelement konnten Längenänderungen des Aluminiumoxidrohres bei Heizzyklen ausgeglichen werden.

Die Flansche des Kreuzstückes dienten zur Befestigung eines Druckmeßgerätes, zum Gasaustritt über ein schließbares Ventil und zum Anschluß einer Turbopumpe. Mit dieser war eine Evakuierung des gesamten Systems bis hinab zu Drücken von 10^{-7} mbar bei 600°C möglich. Der eigentliche, etwa 1m lange Probenhalter war in Viton-Ringen in einem Führungsrohr auf einem 63mm Standard-Flansch befestigt und konnte durch das Kreuzstück hindurch in den Reaktionsraum geführt werden. Die Länge des Halters war so bemessen, daß die vorn angebrachte Probe sich nur 20 mm vom Ofenzentrum befand. Mit einem im Probenhalter eingebauten Ni/NiCr-Thermoelement konnte die Temperatur 5mm hinter der Probe gemessen werden. Das symmetrische Temperaturprofil um die Ofenmitte herum zeigte bei 800°C einen Hub von 4 Kelvin über eine Länge von 6 cm, unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Thermoelementes ist damit auch der Fehler der Temperaturangabe festgelegt. Der Gasfluß betrug bei den meisten Messungen 500ml/min. Aufgrund des großen Reaktionsvolumens entsprach das einer Gasdurchflußzeit durch den Ofen von mehreren Minuten. Eine gute Aufheizung des Gases auf die gewünschte Temperatur war somit gewährleistet.

Die Gasleitung vom Kondensor sowie die gesamte Apparatur konnten teils durch Heizbandagen und teils durch ein Heizbad ständig auf 70°C gehalten werden um Kondensation von Wasser an den Innenwänden der Anlage zu verhindern. Bei Messungen mit 200mbar Wasserdampf-Partialdruck wurde eine Temperatur von 85°C eingestellt.

4.5.2 Probenhalter

Der Probenhalter war vollständig aus Quarzglas gefertigt. Ein 1m langes Rohr mit 30mm Durchmesser war zu etwa 2/3 längsseitig in der Mitte aufgeschnitten. Das verbleibende 1/3 diente zur Befestigung an dem schon oben genannten 63mm Standard-Flansch.

In dem aufgeschnittenen Teil war ein in Längsrichtung verschiebbarer und im Probenhalter geführter etwa 50cm langer Stempel angebracht. Über einen Federmechanismus zwischen Stempel und Probenhalter konnte eine am anderen Ende des Stempels angeschmolzene gasdurchlässige Glasfritte gegen eine weitere, fest mit dem Probenhalter verbundene Glasfritte gedrückt werden. Auf der Fritte des beweglichen Stempels war ein weicher Filz aus ZrO_2 (Zircar Fibrous Ceramics ZYF50) und darauf ein Platinnetz (Heraeus) befestigt. Zwischen beide Glasfritten wurde die Probe eingespannt, wobei das Platinnetz gegen die reversible Elektrode der Probe gedrückt wurde. Die Kontaktierung der Elektroden erfolgte mit Platindrähten (Heraeus $\varnothing 0.5mm$) welche in Glasröhrchen innerhalb des Probenhalters zu den Durchführungen im Flansch führten. In einer weiteren Klemm-Durchführung war das bis nahe an die Probe heranreichende Thermoelement befestigt. Zur Verdeutlichung ist der Kopf des Probenhalters in Abbildung 4.5 nochmal schematisch dargestellt.

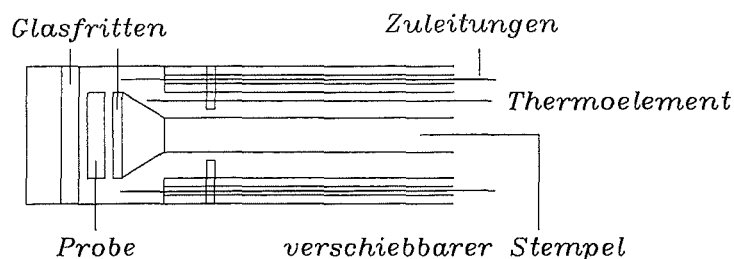


Abb. 4.5

Schemazeichnung des Probenhalters

4.5.3 Elektronik

Die Elektronik zur Messung beschränkte sich auf einen Präzisionsstromgeber der Firma Knick, ein Digitalmultimeter Modell 2000 der Firma Keithley zur Spannungsmessung und einem PC zur Datenaufnahme. Mit dem Präzisionsstromgeber wurde ein Konstantstrom durch die Probe geschickt. Der

eingestellter Bereich variierte zwischen 0.1mA bei hohen Temperaturen und 0.0001mA bei sehr niedrigen Temperaturen. Die Stromwahl erfolgte immer so, daß die an der Probe abfallende Spannung kleiner als 10mV blieb. Mit dem Multimeter wurde der zeitliche Verlauf des Spannungsabfalles über die Probe gemessen. Die Datenübertragung an den Computer geschah über ein IEEE-Interface. Die Steuersoftware gestattete zur Kontrolle die direkte graphische Ausgabe der Daten auf dem Monitor. Zusätzlich erfolgte die zeitliche Festlegung der Spannungsmessung, üblicherweise jede Sekunde.

4.5.4 Meßablauf und Datenauswertung

Nach Einbau und Kontaktierung der Probe in den Probenhalter erfolgte die Aufheizung des Systems auf die Meßtemperatur. Parallel dazu wurde die gewünschte Gaszusammensetzung eingestellt. Nach Erreichen der Solltemperatur mußte die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Probe und umgebender Atmosphäre abgewartet werden. Als Kontrolle diente der Spannungswert zwischen blockierender und reversibler Elektrode. War dieser bis auf einen kleinen Offset von typischerweise 0.05mV zeitlich konstant, erfolgte die Messung.

Die sich bei Temperaturrampen oder Änderungen der Gaspartialdrücke einstellende (Nernst)-Spannung zwischen blockierender und reversibler Elektrode liegt in der Tatsache begründet, daß die Gleichgewichtseinstellung des Elektrolyten mit der Gasphase nur über die reversible Elektrode erfolgen kann. Die Änderung des Partialdruckes eines Gases führt zu einer Änderung des chemischen Potentials der entsprechenden Spezies an der reversiblen Elektrode, nicht jedoch an der blockierenden. Die Differenz der chemischen Potentiale ergibt die Spannungsdifferenz. Im weiteren zeitlichen Verlauf erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes über die reversible Elektrode und damit ein Abfall der Spannung. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurde nun der konstante Polarisationsstrom I angelegt und die zeitliche Spannungsentwicklung $U(t)$ gemessen. Nach typischerweise 1h (800°C) erreichte die Spannung einen konstanten Wert $U(\infty)$. Entsprechend den bisherigen Ausführungen entspricht dieser Spannungswert der reinen elektronischen Leitung des Elektrolyten und kann mit den geometrischen Daten der Probe nach

$$\sigma_{e'} = \frac{I \cdot d}{U(\infty) \cdot A} \quad 4.24$$

- d Abstand der Elektroden
 A elektrodenbedeckte Fläche einer Probenseite

direkt in die elektronische Leitfähigkeit umgerechnet werden. Analog erfolgte aus dem Spannungssprung nach Einschalten des Polarisationsstromes die Berechnung der totalen Leitfähigkeit und aus der Differenz die der ionischen. Die Aufnahme des ersten Meßwertes nach Einschalten des Stromes geschah nach 1 Sekunde.

Die Temperaturabhängigkeit der Teilleitfähigkeiten ist allgemein durch folgende Beziehung gegeben

$$\sigma \propto \frac{1}{T} \cdot \exp(-E_A/kT) \quad 4.25$$

Eine Geradenanpassung der Daten nach Auftragung in Form $\log(\sigma T) - 1/T$ ergibt direkt die Aktivierungsenergie E_A der partiellen Leitfähigkeit.

Die Überföhrungszahl einer Ladungsträger-Spezies s ist definiert als das Verhältnis der partiellen Leitfähigkeit σ_s zur Gesamtleitfähigkeit σ_{tot}

$$t_s = \frac{\sigma_s}{\sigma_{tot}} \quad 4.26$$

Diese GröÖe wird üblicherweise mit einer Konzentrationszellen-Anordnung gemessen und ist in so einem Experiment gegeben als das Verhältnis der gemessenen offenen Zellspannung zur, aus der Nernst-Gleichung theoretisch berechneten maximalen Zellspannung (bei $t_s = 1$).

Die ionische Überföhrungszahl t_s ist nach Gleichung 4.26 durch das Verhältnis der ionischen Leitfähigkeit zur Gesamtleitfähigkeit gegeben und daher aus den hier durchgeföhrten Experimenten direkt zu bestimmen.

4.6 Ergebnisse

4.6.1 Trockene Atmosphären

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen in trockenen Sauerstoff-Atmosphären vorgestellt. Mit Argon/Sauerstoff-Mischungen konnte ein Bereich im Sauerstoff-Partialdruck zwischen 10 und 10^5 Pa bei 700°C , 800°C und 900°C realisiert werden. Die Präsentation und Diskussion erfolgt unter Punkt 4.6.1.1 - 4.6.1.3. Anschließend unter Punkt 4.6.1.4 - 4.6.1.6 werden die Ergebnisse der Messungen in trockenen CO/CO_2 -Mischungen diskutiert. Der überdeckte Bereich im Sauerstoff-Partialdruck lag zwischen 10^{-9} und 10^{-24} Pa , abhängig von der Temperatur, die zwischen 650°C und 920°C variierte. Im Anschluß daran, unter Punkt 4.6.1.7, erfolgt eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse und die Analyse relevanter physikalischer Größen.

4.6.1.1 Ar/O₂ -Atmosphäre, trocken

An dieser Stelle werden die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen an $\text{SrCeO}_3/5\% \text{ Y}$ im Gleichgewicht mit trockenen Ar/O₂-Atmosphären vorgestellt. Schon ohne Kenntnis der genauen Defektzusammensetzung des Oxides kann unter Beachtung der in Abbildung 4.1 aufgezeigten Tendenzen davon ausgegangen werden, daß es sich bei der elektronischen Leitung praktisch um Leitung durch Elektronen-Löcher handelt und ein Beitrag von Elektronen auszuschließen ist. Die ionische Leitfähigkeit ist durch Sauerstoff-Leerstellen getragen. Protonenleitung kann unter den hier vorliegenden trockenen Bedingungen vernachlässigt werden.

In Abbildung 4.6 sind die einzelnen Leitfähigkeitsbeiträge und deren Abhängigkeiten vom Sauerstoff-Partialdruck gezeigt. Aufgrund der verwendeten 4-Punkt Anordnung zur Spannungsmessung sind Elektrodeneffekte vernachlässigbar. Die gemessenen Werte sind kombinierte Bulk-Korngrenzenleitfähigkeiten.

Wie leicht zu erkennen, steigt die elektronische Leitfähigkeit mit zunehmendem Sauerstoff-Partialdruck nach $\sigma_{h/O_2} \propto p(\text{O}_2)^{1/4}$ für alle Temperaturen. Mit den bei der Messung gewonnenen Daten der elektronischen und totalen Leitfähigkeit wurde die ionische berechnet. In erster Näherung kann diese als vom Sauerstoff-Partialdruck unabhängig angesehen werden. Das ist insofern verständlich, da die Konzentration an Sauerstoff-Leerstellen durch die Dotierung bei einer relativ hohen Konzentration

festgelegt ist und Änderungen dieser aufgrund Variationen im Sauerstoff-Partialdruck nur einen untergeordneten Einfluß haben. Bei allen Temperaturen und im gesamten überstrichenen Partialdruckbereich des Sauerstoff ist die ionische Leitfähigkeit wesentlich kleiner als die Elektronen-Lochleitung.

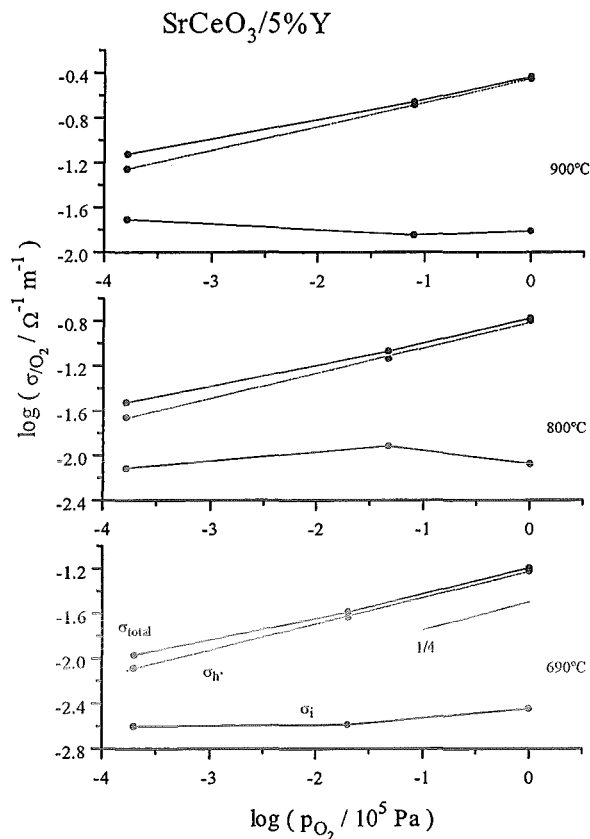


Abb. 4.6

Gesamt-, elektronische und ionische Leitfähigkeit von SrCeO₃/5%Y in Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdruckes (trocken) bei 690°C, 800°C und 900°C.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten entspricht einem Arrhenius-Gesetz und ist für die ionische und elektronische Teilleitfähigkeit in Abbildung 4.7 gezeigt. Die aus einer $\log(\sigma T) - 1/T$ Auftragung gewonnenen Aktivierungsenergien betragen $\Delta H_{h^+/O_2} = 0.88 \pm 0.02 \text{ eV}$ für die elektronische Lochleitung und $\Delta H_{i/O_2} = 0.98 \pm 0.1 \text{ eV}$ für die ionische Leitfähigkeit. Der relativ große Fehler für die Aktivierungsenergie der Ionenleitung hat seine Ursache in der durch Differenzbildung aus totaler und elektronischer Leitfähigkeit bedingten Ungenauigkeit dieser Werte.

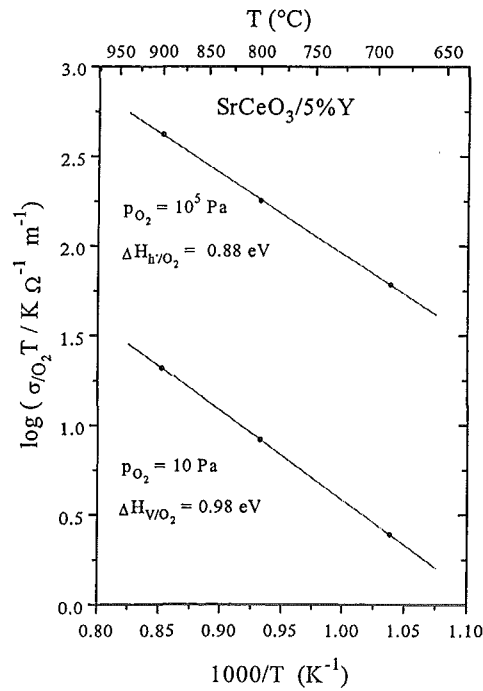


Abb. 4.7

Arrhenius-Auftragung der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit für $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ bei einem konstanten Sauerstoff-Partialdruck $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ Pa}$ bzw. $p_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Pa}$.

Die Teilleitfähigkeiten können in allgemeiner Form als Funktion der Temperatur und des Sauerstoff-Partialdruckes wie folgt wiedergegeben werden.

$$\sigma_{h/O_2} \frac{T}{1073K} = 1.6 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} m^{-1} \cdot (p_{O_2} (\text{Pa}) / 10^5 \text{ Pa})^{1/4} \cdot \exp\left(\frac{-0.88 \text{ eV}}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{1073K}\right]\right) \quad 4.27$$

$$\sigma_{O^{2-}/O_2} \frac{T}{1073K} = 9.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} m^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-0.98 \text{ eV}}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{1073K}\right]\right) \quad 4.28$$

4.6.1.2 Literaturvergleich

Vor einer Interpretation der gemessenen Leitfähigkeiten soll ein Vergleich mit den in der Literatur zur Verfügung stehenden Daten erfolgen. Es wird an dieser Stelle nur

die totale elektrische Leitfähigkeit berücksichtigt, da meist diese Größe, bedingt durch die zahlreichen Anwendungen der Impedanzspektroskopie, angegeben wird.

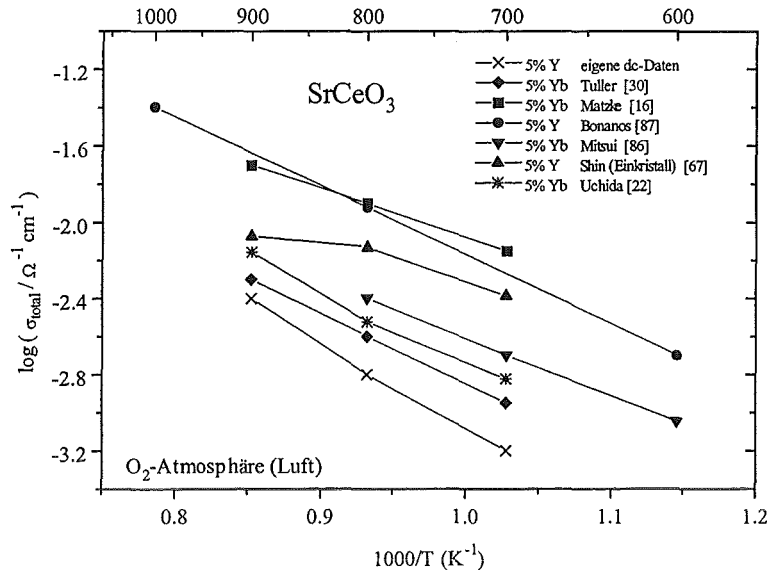


Abb. 4.8

Vergleich der totalen Leitfähigkeit von $\text{SrCeO}_3/5\%(\text{Y/Yb})$ in Luft

In der Abbildung 4.8 sind die Daten der totalen elektrischen Leitfähigkeit in Luft in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, sind auch Daten von Yb-dotierten Proben berücksichtigt. Da Yttrium und Ytterbium sehr ähnlich sind sollte der Einfluß der Dotierung auf die Leitfähigkeit gering sein. Es ist erkennbar, daß die totalen Leitfähigkeiten vergleichbar sind und ähnliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen. Weiterhin ist jedoch festzustellen, daß selbst für nominell gleich dotierte Proben doch beträchtliche Unterschiede in den Absolutwerten der totalen Leitfähigkeit bestehen. Diese Unterschiede spiegeln wohl die derzeit erreichbare Genauigkeit der Reproduzierbarkeit an unterschiedlichen Proben wider.

Die gemessenen dc-Leitfähigkeiten an den eigenen Proben sind in diesem Vergleich am niedrigsten. Elektrodeneffekte können ausgeschlossen werden. Gestützt werden diese Daten zudem durch die an Proben der gleichen Charge durchgeführten Impedanzmessungen (Kapitel 7). Die daraus ermittelten Bulk-Leitfähigkeiten stimmen gut mit den dc-Daten überein. Es ist jedoch so, daß selbst bei Impedanzmessungen an verschiedenen Proben der gleichen Charge kleine Unterschiede in der Leitfähigkeit gemessen werden können. Herstellungsbedingte geringe Unterschiede spielen dabei sicher eine Rolle. Festzuhalten bleibt, daß die an den eigenen Proben gemessenen

elektrischen Leitfähigkeiten am unteren Rand des in der Literatur zu findenden Spektrums liegen.

4.6.1.3 Diskussion

Zur Beschreibung und dem Verständnis der Meßergebnisse gehen wir von den in Kapitel 2 ausführlich diskutierten Defektgleichgewichten aus. Aufgrund der Meßbedingungen in trockener, Protonen- und Wasser-freier-Atmosphäre brauchen die Gleichgewichte in denen diese Spezies involviert sind nicht berücksichtigt zu werden. Es verbleibt das Gleichgewicht mit der Sauerstoff-Atmosphäre. Unter hohen Sauerstoff-Partialdrücken wird dieser unter Bildung von zwei Elektronen-Löchern in bestehende Leerstellen eingebaut (Gleichung 2.5 in Kapitel 2).

Unter Vernachlässigung der verschwindend geringen Konzentration an Protonen und Elektronen kann die Elektroneutralitäts-Bedingung sofort geschrieben werden als

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + [h^\bullet] = [Y_{Ce}'] = [D'_{\text{eff}}] \quad 4.29$$

An dieser Stelle sei noch eine Bemerkung über die in Gleichung 4.29 auf der rechten Seite stehende Y-Konzentration gemacht. Diese ist nicht mit der eingewogenen Y-Konzentration zu verwechseln, die bei den hier diskutierten Proben meist 5mol% betrug. Vielmehr ist nur die für die Defektchemie wirksame Dotierung D'_{eff} zu berücksichtigen. Einzelheiten dazu finden sich unter Punkt 3.2.5.

Hier, mit einer großen Dotier-Atom-Konzentration im Vergleich zu der Konzentration an Elektronen-Löchern ergibt sich sofort, daß die Leerstellen-Konzentration durch die Konzentration der effektiven Dotierung fixiert wird.

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [D'_{\text{eff}}] \quad 4.30$$

Mit dieser Beziehung und Gleichung 2.5 erhält man:

$$\sigma_{h^\bullet/O_2} \propto [h^\bullet] = ([D'_{\text{eff}}] \cdot K_2(T))^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad 4.31$$

Die elektronische Leitfähigkeit nimmt mit steigendem Sauerstoff-Partialdruck zu. Es ist erkennbar, daß unter den vorliegenden Bedingungen die experimentellen Daten sehr gut mit diesem Defektmodell wiedergegeben werden.

Nach Gleichung 4.31 kann die Aktivierungsenthalpie der Gleichgewichtskonstanten K_2 berechnet werden. Entsprechend der Bedingung

$$\Delta H_{h^{\bullet}/O_2} = \frac{1}{2} \Delta H_2 \quad 4.32$$

ergibt sich für $\Delta H_2 \approx 1.76 \text{ eV}$. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Aktivierungsenergie für den Hopping-Prozeß der Elektronenlöcher praktisch Null ist.

Die Aktivierungsenergie des Sauerstoff-Ionen-Transports stimmt recht gut mit Literaturdaten überein und ist Werten für andere Sauerstoff-Ionenleiter ähnlich [49]. Tuller et al. [30] geben z.B. für $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Yb}$ unter ähnlichen Meßbedingungen eine Aktivierungsenergie von 0.85 eV für die Sauerstoff-Leerstellen-Leitfähigkeit an.

Die ionische Überföhrungszahl t_i ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich sehr klein und ändert sich mit ansteigendem Sauerstoff-Partialdruck von ungefähr $t_i=0.3$ ($\log(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = -4$) nach $t_i=0.07$ ($\log(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = 0$). Das gilt für alle Temperaturen. Als Vergleich seien die Werte von Matzke [16] herangezogen. Für 800°C gibt er in trockener Luftatmosphäre eine ionische Transportzahl von $t_i=0.18$ an.

4.6.1.4 CO/CO_2 -Atmosphäre

Messungen in CO/CO_2 -Atmosphären mit Partialdrücken der Gase in dem gut handhabbaren Bereich von $1\text{-}1000 \text{ mbar}$ sind wegen des chemischen Gleichgewichtes dieser Gasmischung identisch einem niedrigen Sauerstoff-Partialdruck. Gleichzeitig kann in trockener, protonenfreier Atmosphäre gemessen werden. Aufgrund der Meßbedingungen ist die ionische Leitfähigkeit auf Sauerstoff-Leerstellen und die elektronische Leitfähigkeit auf Elektronen zurückzuführen (siehe dazu Abbildung 4.1).

Vor der Beschreibung der Ergebnisse soll noch darauf verwiesen werden, daß sich SrCeO_3 - und BaCeO_3 -Verbindungen in einer CO_2 -Atmosphäre in die Ausgangssubstanzen zersetzen können, daß es also zur Karbonatbildung kommen kann. Diesbezüglich führte Scholten [44] Untersuchungen an BaCeO_3 durch. Zur weitestgehenden Vermeidung möglicher Zersetzung wurde bei den Messungen hier der CO_2 -Partialdruck durch Beimischung von Argon immer unter 100 mbar gehalten. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, daß die Ergebnisse hier nicht durch Bildung einer Fremdphase beeinflußt werden. Diese setzt zuerst an der Oberfläche des Materials ein. Bei den Meßproben würde dieser Prozeß also an der reversiblen

Elektrode geschehen, da nur an dieser Stelle die Gasatmosphäre mit dem Elektrolyten in Verbindung steht. Der Spannungsabgriff im Inneren des Elektrolyten wäre also davon unbeeinflusst.

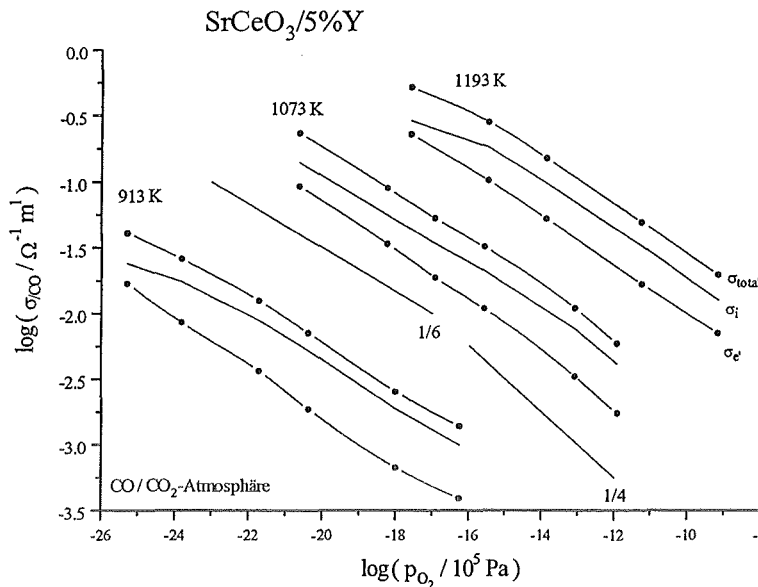


Abb. 4.9

Teil- und Gesamtleitfähigkeit von SrCeO₃/5%Y in protonenfreier, sauerstoffarmer Atmosphäre bei 913, 1073 und 1193K als Funktion des Sauerstoff-Partialdruckes.

In der Abbildung 4.9 ist die elektronische und die ionische Teilleitfähigkeit sowie die Gesamtleitfähigkeit von SrCeO₃/5%Y in Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdruckes der koexistierenden Gasphase aufgetragen. Für alle Temperaturen erfolgt ein Anstieg der Teilleitfähigkeiten mit abnehmendem Sauerstoff-Partialdruck. Die ionische Leitfähigkeit ergibt sich wiederum als Differenz von totaler und elektronischer Leitfähigkeit.

Eine leichte Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit im Verhältnis zur ionischen mit abnehmendem Sauerstoff-Partialdruck ist für alle Temperaturen feststellbar, jedoch überwiegt die ionische.

Die $p(O_2)$ -Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit ist durch eine Gesetzmäßigkeit $\sigma_{e/CO} \propto p(O_2)^k$ gegeben, wobei der Exponent k im gesamten Partialdruckbereich in etwa $-1/6$ beträgt. Bei 1073K ist im Ansatz ein Übergang zur Steigung $-1/4$ bei hohem $p(O_2)$ erkennbar.

Die Abbildung 4.10 gibt die Temperaturabhängigkeit der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit bei einem festen Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-12} Pa wieder. Die sich

aus der Auftragung ergebenden Aktivierungsenergien betragen 2.1eV für die elektronische Leitung und 1.84eV für die ionische.

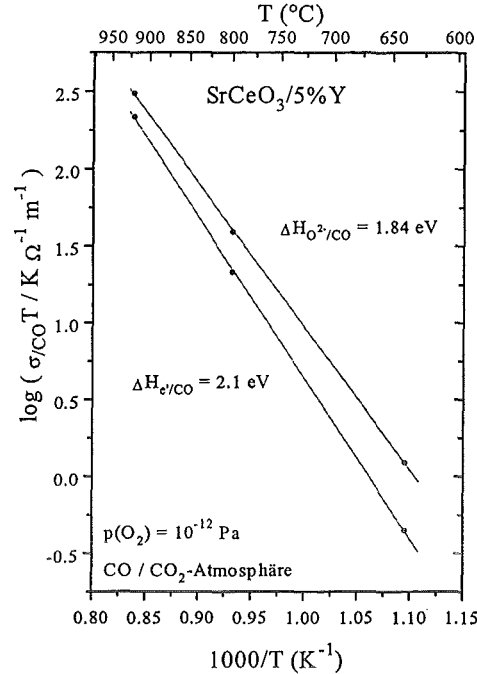


Abb. 4.10

Aktivierungsenergie der elektronischen Leitfähigkeit bei einem O_2 -Partialdruck von $10^{-12}Pa$.

Zusammenfassend läßt sich die elektronische und die ionische Teilleitfähigkeit mit folgenden Gleichungen wiedergeben

$$\sigma_{e/CO} \frac{T}{1073K} = 3.2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} m^{-1} \cdot (p_{O_2}(Pa) / 10^5 Pa)^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{-2.1eV}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{1073K}\right]\right) \quad 4.33$$

$$\sigma_{O^{2-}/CO} \frac{T}{1073K} = 6.1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} m^{-1} \cdot (p_{O_2}(Pa) / 10^5 Pa)^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{-1.84eV}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{1073K}\right]\right) \quad 4.34$$

Unter trockenen Bedingungen hat man bei einer festen Temperatur einen nahezu parallelen Anstieg der ionischen und elektronischen Teilleitfähigkeit, daraus resultiert eine im untersuchten Partialdruckbereich unabhängige ionische Transportzahl. In Abbildung 4.11 ist deshalb nur die Temperaturabhängigkeit dargestellt. Zwischen

600°C und 950°C ändert sich die Überföhrungszahl nur geringfügig von 0.7 nach 0.6 und ist auf die gleichzeitige Zunahme der Elektronen- und Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration mit steigender Temperatur zurückzuföhren. Dieses Verhalten drückt sich auch in einer ähnlichen Aktivierungsenergie der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit aus.

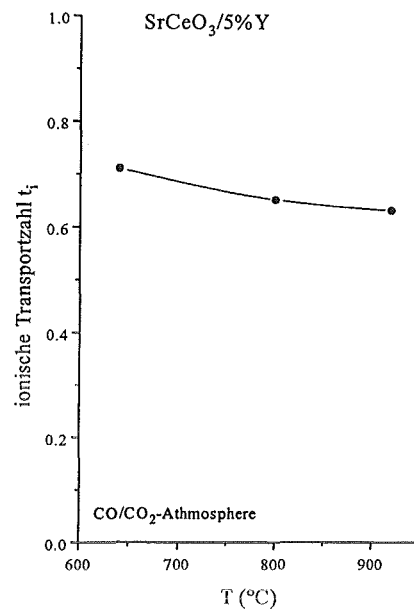


Abb. 4.11

Temperaturabhängigkeit der ionischen Überföhrungszahl der $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ -Probe in CO/CO_2 -Atmosphäre.

4.6.1.5 Literaturvergleich

Auch die Daten der Leitfähigkeitsmessungen in trockener, reduzierender Atmosphäre sollen vor der Diskussion mit den verfügbaren Literaturdaten verglichen werden. Leider sind nur Werte einer anderen Gruppe bekannt [30]. Es handelt sich um Impedanzmessungen an $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Yb}$ in CO/CO_2 -Gasgemischungen. In der Abbildung 4.12 ist die Gesamtleitfähigkeit bei einem festen Sauerstoff-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-17} \text{ bar}$ dargestellt. Die Betrachtung bei einem konstanten Sauerstoff-Partialdruck ist unter diesen Bedingungen deshalb wichtig, da gerade in dem untersuchten Partialdruck- und Temperatur-Bereich die Elektronen-Lochleitung einsetzt. Die Absolutwerte stimmen recht gut überein. Die Temperaturabhängigkeit ist dagegen etwas größer. Es ist jedoch zu bedenken, daß auch hier ähnliche Unterschiede

zwischen den Proben einzelner Arbeitsgruppen wie in trockener Luftatmosphäre (4.6.1.2) zu erwarten sind.

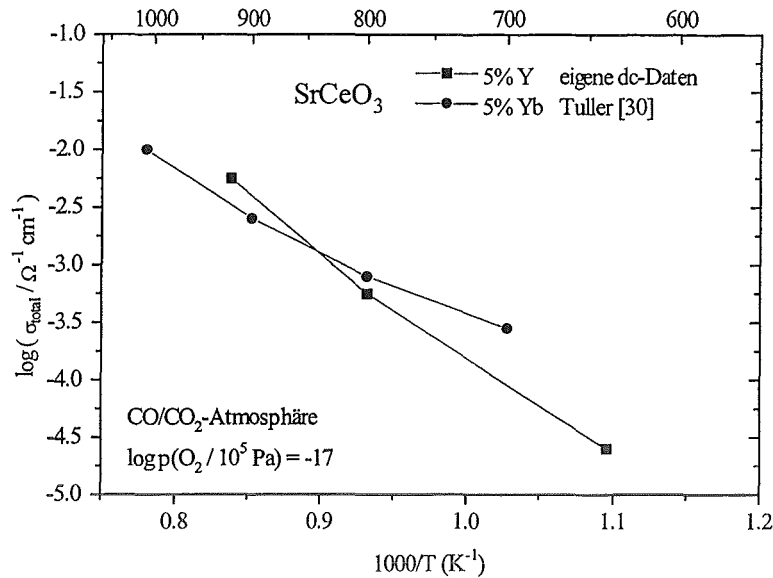


Abb 4.12

Vergleich der totalen Leitfähigkeit von SrCeO₃/5%(Y/Yb) in CO/CO₂

4.6.1.6 Diskussion

Bei der Diskussion der Ergebnisse ziehen wir wiederum die in Kapitel 2 beschriebenen Defektgleichgewichte heran. Da hier in wasserstofffreier Atmosphäre gemessen wurde, ist der Protoneneinbau sicher nicht zu berücksichtigen. Vielmehr ist der Sauerstoffausbau aufgrund des niedrigen O₂-Partialdruckes der Gasphase das entscheidende Gleichgewicht. Dieser Effekt wird mit Gleichung 2.5 beschrieben. Zur Interpretation ist nun noch die Elektroneutralitätsbedingung mit den dominierenden Defekten zu beachten

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [D'_{\text{eff.}}] + [e'] \quad 4.35$$

Die OH_O^{*}- und h^{*}-Defekte können wegen der verschwindend geringen Konzentrationen vernachlässigt werden.

Zur Vereinfachung können in erster Näherung zwei Grenzfälle betrachtet werden. Ist die Leerstellen-Konzentration aufgrund der eingebrachten Dotierung sehr groß, kann

diese als konstant und viel größer als die Elektronen-Konzentration angesehen werden und mit Gleichung 2.5 und 2.8 folgt sofort

$$\sigma_{e'/CO} \propto [e'] = \left(\frac{2}{K_2 [D'_{\text{eff}}]} \right)^{1/2} \cdot K_e \cdot p_{O_2}^{-1/4} \quad 4.36$$

Umgekehrt, wenn die effektive Dotier-Konzentration vernachlässigt werden kann, ist die Leerstellen-Konzentration etwa gleich der Elektronen-Konzentration und es ergibt sich ebenfalls mit Gleichung 2.5 und 2.8

$$\sigma_{e'/CO} \propto [e'] = \left(\frac{2K_e^2}{K_2} \right)^{1/3} \cdot p_{O_2}^{-1/6} \quad 4.37$$

Im Bereich zwischen den beiden Grenzfällen erfolgt ein fließender Übergang von der Steigung $-1/4$ nach $-1/6$.

Betrachten wir die Meßergebnisse und vergleichen mit der Theorie. Aufgrund der hohen effektiven Dotierung würde man den ersten Fall nach Gleichung 4.36 erwarten. Das ist jedoch nicht richtig. Gleichung 4.37 beschreibt die Meßergebnisse besser. Die gleichfalls mit etwa der Steigung $-1/6$ verlaufende ionische Leitfähigkeit entspricht auch der Annahme gleich großer Konzentrationen an Leerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ und Elektronen e' . Daß die effektive Dotierung gegenüber den Konzentrationen an Sauerstoff-Leerstellen und Elektronen vernachlässigt werden kann ist auf den ersten Blick schwer nachvollziehbar, da entsprechend den thermogravimetrischen Untersuchungen (Abschnitt 3.2.5) eine effektive Dotierung von 1.7mol% vorliegen sollte.

Aus Gleichung 4.37 können wieder die Enthalpien der Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden.

$$\begin{aligned} \Delta H_{e'/CO} &= E_{e'}^h + \frac{2}{3} \Delta H_e - \frac{1}{3} \Delta H_2 \\ \Delta H_{O^{2-}/CO} &= E_{V_O^{\bullet\bullet}} + \frac{2}{3} \Delta H_e - \frac{1}{3} \Delta H_2 \end{aligned} \quad 4.38$$

Setzt man für $\Delta H_{e'/CO}$ und $\Delta H_{O^{2-}/CO}$ die gemessenen Werte von $\approx 2.1 \text{ eV}$ und $\approx 1.9 \text{ eV}$ an, für den Elektronen-Hopping-Prozeß 0.7 eV [42], für die Reaktions-Enthalpie ΔH_2 und für die Aktivierungsenergie der Sauerstoff-Leerstellen die im letzten Abschnitt bestimmten Werte von $\approx 1.7 \text{ eV}$ und $\approx 0.8 \text{ eV}$, so folgt für das elektronische Band-Gap nach den Gleichungen 4.38 $\Delta H_e \approx 3.0 \text{ eV}$ und $\Delta H_e \approx 2.6 \text{ eV}$. Das elektronische Band-

Gap kann im Rahmen der Meßgenauigkeit zu etwa 2.8eV angegeben werden und ist damit in guter Übereinstimmung zu den Daten von He [42] für BaCeO_3 .

4.6.1.7 Zusammenfassende Diskussion

Für die zusammenfassende Diskussion der Messungen in trockenen Atmosphären betrachten wir die Abbildung 4.13. Für die Temperatur von 800°C sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in trockener Atmosphäre bei hohen und niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken dargestellt. Für die anderen Temperaturen ergeben sich ganz ähnliche Abbildungen, die zur Wahrung der Übersichtlichkeit jedoch nicht gezeigt werden.

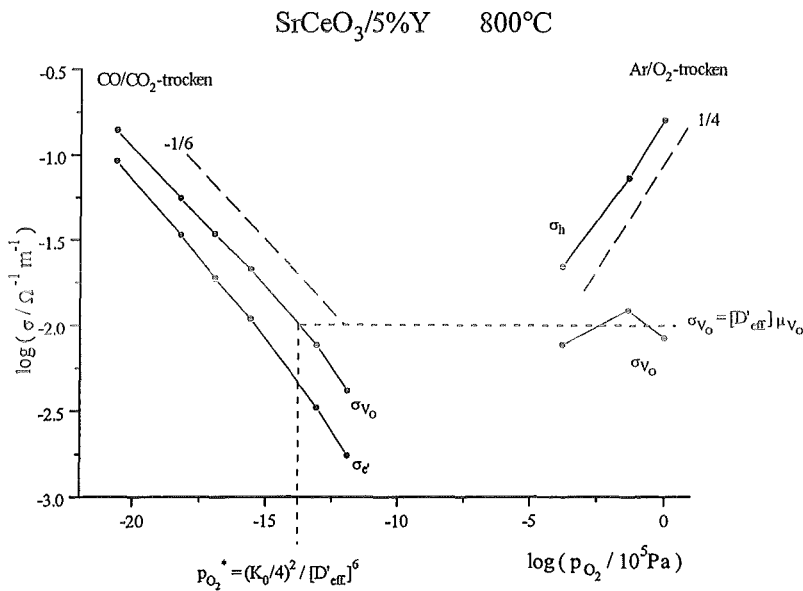


Abb. 4.13

Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdruckes, 800°C .

Im folgenden sollen nun die aus diesen Daten zu ziehenden Erkenntnisse nacheinander beschrieben werden. Aus der bei hohen Sauerstoff-Partialdrücken nahezu konstanten ionischen Leitfähigkeit kann nach

$$\sigma_{V_O^{**}} = nze\mu_{V_O^{**}} \quad 4.39$$

die Beweglichkeit der Sauerstoff-Leerstellen berechnet werden. Als Konzentration der Leerstellen wird dabei die aus dem Beladungsexperiment (Abschnitt 3.2.5) errechnete maximale Konzentration zugrunde gelegt ($D'_{\text{eff}}/2 = 0.85 \text{ mol\%}$). Die Annahme ist sicher berechtigt, da unter trockenen Meßbedingungen keine Hydroxyl-Ionen vorliegen, die zu einer Verringerung der Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration führen würden.

Für die drei gemessenen Temperaturen sind die so ermittelten Beweglichkeiten in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Temperatur [K]	$\mu_{V_O^{\bullet\bullet}}$ [$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
963	$8.3 \cdot 10^{-7}$
1073	$2.9 \cdot 10^{-6}$
1173	$4.5 \cdot 10^{-6}$

Tab. 4.1

Beweglichkeiten der Sauerstoff-Leerstellen von $\text{SrCeO}_3/5\% \text{ Y}$

Für die weitere Interpretation kann die Annahme gemacht werden, daß die Beweglichkeit der Ladungsträger nur eine Funktion der Temperatur ist. Die bei hohem Sauerstoff-Partialdruck als von diesem unabhängig gemessene Sauerstoff-Leerstellen-Leitung kann bei fester Temperatur zu niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken übertragen werden (angedeutet durch gepunktete Linie in Abb. 4.11). Der Schnittpunkt mit den Meßdaten der Ionenleitung ergibt einen Sauerstoff-Partialdruck $p(\text{O}_2)^*$, bei dem die ionische Leitfähigkeit und die Beweglichkeit der ionischen Ladungsträger bekannt sind. Die Gleichgewichtskonstante K_0 der die Leitfähigkeitsdaten in CO/CO_2 -Atmosphäre beschreibenden Defektreaktion könnte mit diesen Daten berechnet werden. An dieser Stelle sei nun auf eine Besonderheit hingewiesen.

Mit weiter abnehmendem Sauerstoff-Partialdruck steigt die ionische Leitfähigkeit stark an. Die Annahme konstanter Beweglichkeit läßt daher nur einen Schluß zu; die Konzentration der Ladungsträger, also der Sauerstoff-Leerstellen, muß mit abnehmendem Sauerstoff-Partialdruck stark zunehmen und bei dem niedrigsten gemessenen Sauerstoff-Partialdruck etwa den zehnfachen Wert der Konzentration bei hohem Sauerstoff-Partialdruck erreichen. Diese Konzentration wäre nach den bisherigen Überlegungen mit etwa 10mol% jedoch unwahrscheinlich groß.

Eine andere Möglichkeit einer Interpretation wäre die Bildung von Fremdphasen, vornehmlich Karbonaten. Wie schon unter Punkt 4.3 erläutert, sollte diese Fremdphasenbildung aufgrund der 4-Punkt Meßgeometrie keinen Einfluß haben. Die Beschreibung der gemessenen Daten mit Gleichung 4.37 und die Erfüllung der Enthalpiebilanz 4.38 sprechen zudem gegen diese Annahme.

Eine weitere Möglichkeit der Interpretation ergibt sich bei Annahme unterschiedlicher effektiver Mobilitäten der Sauerstoff-Leerstellen in oxidierender und reduzierender Atmosphäre. Die theoretischen Beschreibungen beruhen auf der Annahme jeweils nur zwei dominierender Defektspezies, also $V_O^{\bullet\bullet}$ und $h^{\bullet}$ (oxidierend) oder $V_O^{\bullet\bullet}$ und e' (reduzierend). Die gute Beschreibung der Daten in oxidierender Atmosphäre spricht auch dafür. Es ist nun aber durchaus denkbar, daß in reduzierender Atmosphäre noch andere Defekte auftreten wie zum Beispiel neutrale ($V_O^{\times}$) oder einfach geladene ($V_O^{\bullet}$) Sauerstoff-Leerstellen oder Assoziate, die die Ionenleitung wesentlich komplizierter gestalten. Es ist klar, daß sich daraus unterschiedliche effektive ionischen Mobilitäten ergeben können. Es sei an dieser Stelle nochmals daran erinnert, daß in so einer Situation, bei der mehrere mobile, ionische Defekte vorliegen, die zudem miteinander im Gleichgewicht stehen, die Anwendbarkeit der Meßmethode bzw. die einfache Interpretation falsch ist. Eine genaue Auswertung erfordert jedoch die exakte Kenntnis aller Defektspezies und ist in der hier vorliegenden Situation unmöglich.

4.6.2 Feuchte Atmosphäre

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen in feuchten Sauerstoff-Atmosphären vorgestellt. Mit Argon/Sauerstoff-Mischungen konnte, wie im trockenen Fall, ein Bereich im Sauerstoff-Partialdruck zwischen 10 und 10^5 Pa bei 700°C, 800°C und 900°C eingestellt werden, bei einem konstantem Wasserdampf-Partialdruck von $2 \cdot 10^3$ Pa. Die Darstellung und Diskussion der Daten erfolgt unter Punkt 4.6.2.1 und 4.6.2.2. Anschließend unter Punkt 4.6.2.3 werden die Ergebnisse der Messungen in H_2/H_2O -Mischungen präsentiert. Der dabei überdeckte Bereich im Wasserstoff-Partialdruck lag zwischen 10 und 10^5 Pa, der Wasserdampf-Partialdruck betrug ebenfalls $2 \cdot 10^3$ Pa. Bei 800°C und 650°C erfolgten zusätzlich Messungen bei Wasserdampf-Partialdrücken von $1 \cdot 10^2$ Pa und $2 \cdot 10^4$ Pa. Nach dem Literaturvergleich und der Diskussion unter Punkt 4.6.2.4 und 4.6.2.5 erfolgt auch hier eine zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse in feuchter Atmosphäre im Abschnitt 4.6.2.6.

4.6.2.1 Ar/O₂ -Atmosphäre, feucht

Der Ablauf der Messungen entsprach denen in trockenen Ar/O₂-Atmosphären. Der fixierte Wasserdampf-Partialdruck betrug $2 \cdot 10^3$ Pa. Gemessen wurde wieder bei 690°C, 800°C und 900°C.

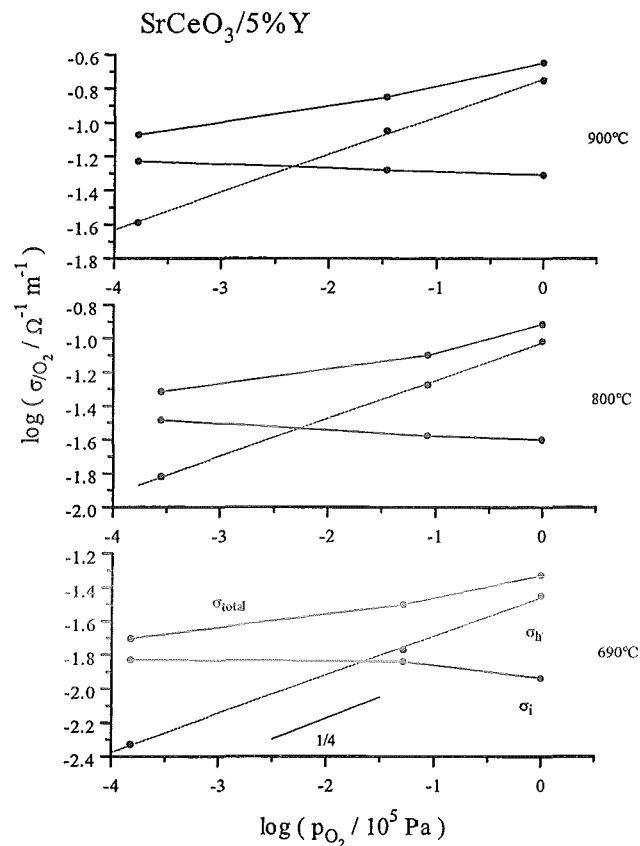


Abb. 4.14

Gesamt-, elektronische und ionische Leitfähigkeit von SrCeO₃/5%Y in Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdruckes bei einem Wasserdampf-Partialdruck von $2 \cdot 10^3$ Pa. Meßtemperaturen 690°C, 800°C und 900°C.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Ähnlich den Messungen in trockener Atmosphäre ist hier ebenfalls ein Anstieg der elektronischen Loch-Leitfähigkeit mit dem Sauerstoff-Partialdruck der koexistierenden Atmosphäre zu beobachten, wobei gilt $\sigma_{h/\text{O}_2} \propto p(\text{O}_2)^{1/4}$.

Die ionische Leitfähigkeit ist auch im feuchten Fall vom Sauerstoff-Partialdruck nahezu unabhängig, aber angestiegen gegenüber der Messung in trockenen Ar/O₂-Mischungen. Bei 690°C beträgt der Unterschied zwischen "trocken" und "feucht" etwa einen Faktor 5 und bei 900°C noch etwa einen Faktor 3. Bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10³Pa sind die elektronische und ionische Teilleitfähigkeit etwa gleich groß.

Bei höheren Sauerstoff-Partialdrücken überwiegt die elektronische, bei niedrigeren die ionische Leitfähigkeit.

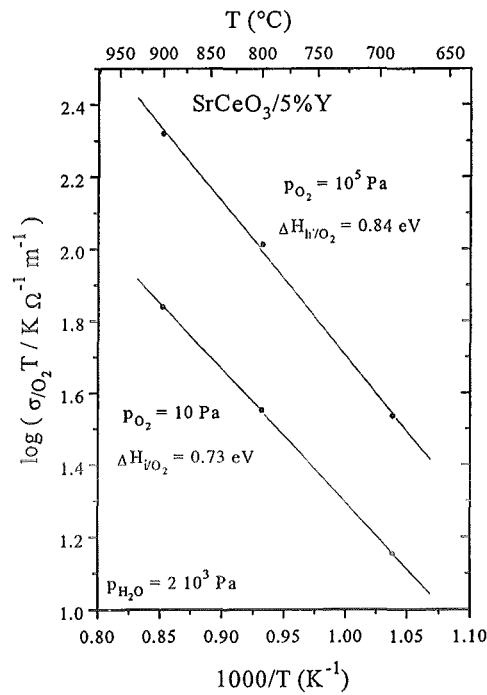


Abb. 4.15

Arrhenius-Auftragung der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit für SrCeO₃/5%Y bei einem konstanten Sauerstoff-Partialdruck $p(O_2) = 10^5 Pa$.

Die partiellen Leitfähigkeiten können wieder durch folgende generalisierte Gleichungen ausgedrückt werden

$$\sigma_{h/O_2} \frac{T}{1073K} = 9.3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} m^{-1} \cdot (p_{O_2} (Pa) / 10^5 Pa)^{1/4} \cdot \exp\left(\frac{-0.84 eV}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{1073K}\right]\right) \quad 4.44$$

$$\sigma_{i/O_2} \frac{T}{1073K} = 2.8 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} m^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-0.73 eV}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{1073K}\right]\right) \quad 4.45$$

Die Temperaturabhängigkeit der Teilleitfähigkeiten ist in Abbildung 4.15 in einer Arrhenius-Auftragung gezeigt. Die daraus ermittelten Aktivierungsenergien betragen $\Delta H_{h^*/O_2} = 0.84 \pm 0.02 \text{ eV}$ für die elektronische Leitung und $\Delta H_{i/O_2} = 0.73 \pm 0.06 \text{ eV}$ für die ionische.

4.6.2.2 Diskussion

Die Beschreibung der Meßergebnisse mit den Defektgleichgewichten aus Kapitel 2 erfolgt hier wie zuvor. Zu beachten ist in diesem Fall allerdings, daß nicht nur ein Sauerstoff-Austausch erfolgt, sondern daß hier ein weiteres Gleichgewicht des Oxides mit der Protonen enthaltenden Atmosphäre besteht.



$$K_3(T) = \frac{[OH_O^{\bullet}]^2}{[V_O^{\bullet\bullet}] \cdot p_{H_2O}} \quad 4.47$$

Die Konzentration an Sauerstoff-Leerstellen wird durch den Einbau von Hydroxyl-Ionen verringert, gemäß Gleichung 2.5 aus Kapitel 2 ändert sich damit auch die Elektronen-Loch-Konzentration. Zur Beschreibung machen wir von dem in Kapitel 3 eingeführten f-Faktor Gebrauch, der ein Maß für die Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration ist.

$$\begin{aligned} f &= \frac{[OH_O^{\bullet}]}{[D'_{\text{eff.}}]} & [OH_O^{\bullet}] + [V_O^{\bullet\bullet}] &= [D'_{\text{eff.}}] \\ & & \Rightarrow [V_O^{\bullet\bullet}] &= (1 - f) \cdot [D'_{\text{eff.}}] \end{aligned} \quad 4.48$$

Ersetzen der Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration in Gleichung 2.5 mit Gleichung 4.48 ergibt sofort die Elektronen-Loch-Konzentration

$$[h^{\bullet}] = (1 - f(p_{H_2O}, T))^{\frac{1}{2}} \cdot [D'_{\text{eff.}}]^{\frac{1}{2}} \cdot (K_2(T))^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad 4.49$$

Wiederum unter der Annahme einer konzentrationsunabhängigen Beweglichkeit der Elektronen-Löcher und bei konstantem Wasserdampf-Partialdruck und Temperatur gilt für die elektronische Leitfähigkeit $\sigma_e \approx p(O_2)^{1/4}$.

Auch bei Anwesenheit von Protonen in der umgebenden Atmosphäre läßt sich der Verlauf der elektronischen Leitfähigkeit recht gut mit diesem einfachen Defektmodell beschreiben.

Wie aus dem Vergleich der Gleichungen 4.49 und 4.31 sofort ersichtlich, unterscheiden sich die Elektronen-Loch-Konzentrationen von Proben die mit einer trockenen Sauerstoff-Atmosphäre von solchen die mit einer feuchten Sauerstoff-Atmosphäre im Gleichgewicht stehen nur durch den Faktor

$$\left(1 - f(p_{H_2O}, T)\right)^{1/2} \quad 4.50$$

Eine Auftragung der Form

$$\frac{\sigma_{h^*}}{\left(1 - f(p_{H_2O}, T)\right)^{1/2}} \quad 4.51$$

sollte die Daten der elektronischen Leitfähigkeit der trockenen Probe reproduzieren.

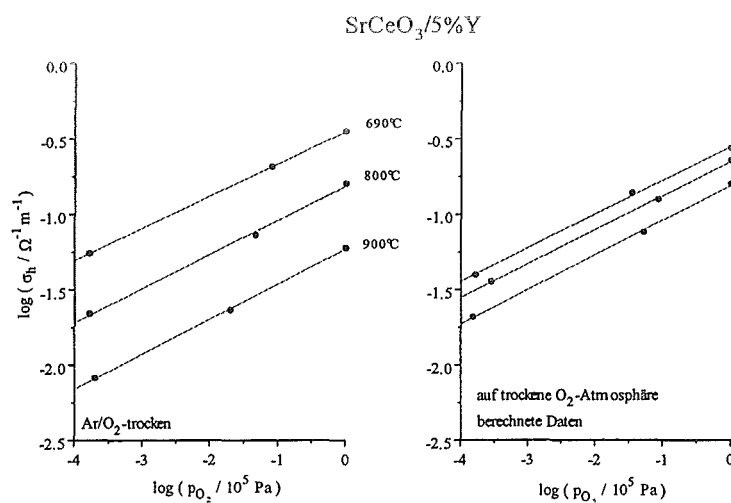


Abb. 4.16

Elektronische Leitfähigkeit der Probe in trockenen Ar/O₂-Mischungen (links) und die auf eine ebenfalls trockene Atmosphäre korrigierten Daten der Messung in feuchten Ar/O₂-Mischungen (rechts).

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.16 die Werte beider Proben gezeigt. Im linken Teilbild ist die elektronische Leitfähigkeit der trockenen Probe, im rechten Bild die nach Formel 4.51 berechnete der feuchten Probe dargestellt.

Die Kurvenschar der feuchten Probe liegt deutlich dichter zusammen, die Absolutwerte in der gleichen Größenordnung. Aus diesen Daten würde sich eine wesentlich kleinere Aktivierungsenergie der elektronischen Leitfähigkeit ergeben (0.35eV). Umgekehrt kann aus den Daten der f-Faktor berechnet werden. Dieser Weg führt aber ebenso wenig zu einem sinnvollen Ergebnis. Einen Ausweg kann die Annahme bringen, daß die "trockene" Probe noch einen Rest Wasser enthält. Dieser konnte teilweise an Proben, die in trockener Atmosphäre behandelt waren, durch Entgasen gemessen werden. Der Einfluß auf die elektronische Leitfähigkeit sollte jedoch gering sein. Einen weiteren Hinweis geben die Daten der ionischen Leitfähigkeit. Obwohl sich die Beweglichkeiten der Protonen und der Sauerstoff-Leerstellen um Größenordnungen unterscheiden, ist der Unterschied in den gemessenen ionischen Leitfähigkeiten zwischen der trockenen und der feuchten Proben nicht so groß. Auch dieser Punkt läßt darauf schließen, daß in einer trockenen Probe noch ein Restgehalt an Protonen vorhanden ist der einen großen Beitrag zur ionischen Leitfähigkeit liefert.

Für Proben, in denen die ionische Leitfähigkeit durch Protonen und Sauerstoff-Leerstellen getragen wird, kann die gemessene ionische Leitfähigkeit als Summe der beiden Beiträge wie folgt geschrieben werden.

$$\sigma_i = f(p_{H_2O}, T) \cdot [D'_{\text{eff}}] \cdot \mu_{H^+} + (1 - f(p_{H_2O}, T)) \cdot \sigma_{V_O^{\bullet\bullet}} \quad 4.52$$

Mit den bekannten f-Werten, der effektiven Dotierung $[D'_{\text{eff}}]$ und der in trockenen Ar/O₂-Mischungen gemessenen Sauerstoff-Leerstellen-Leitfähigkeit $\sigma_{V_O^{\bullet\bullet}}$ (Punkt 4.6.1.1) könnte jetzt die Beweglichkeit der Protonen berechnet werden. Dabei müßte allerdings vorausgesetzt werden, daß alle Protonen zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Wie später in einer zusammenfassenden Diskussion gezeigt werden wird, ist diese Annahme jedoch nicht richtig. Deshalb wird die Beweglichkeit der Protonen später unter Punkt 4.6.2.6 angegeben.

4.6.2.3 H₂/H₂O -Atmosphäre

Messungen in H₂/H₂O-Atmosphären sind aufgrund des Wassergleichgewichtes gleichbedeutend einem niedrigen Sauerstoff-Partialdruck. Entsprechend der Abbildung 4.1 ist deshalb in diesem Abschnitt unter elektronischer Leitung immer Elektronenleitung zu verstehen. Im Gegensatz zu den Messungen in trockenen CO/CO₂-Gasmischungen, bei denen nur das Gleichgewicht der Probe mit dem Sauerstoff-Partialdruck besteht, sind bei den hier vorgestellten Experimenten noch die Gleichgewichte mit der Wasserstoff- bzw. Wasser-Atmosphäre relevant.

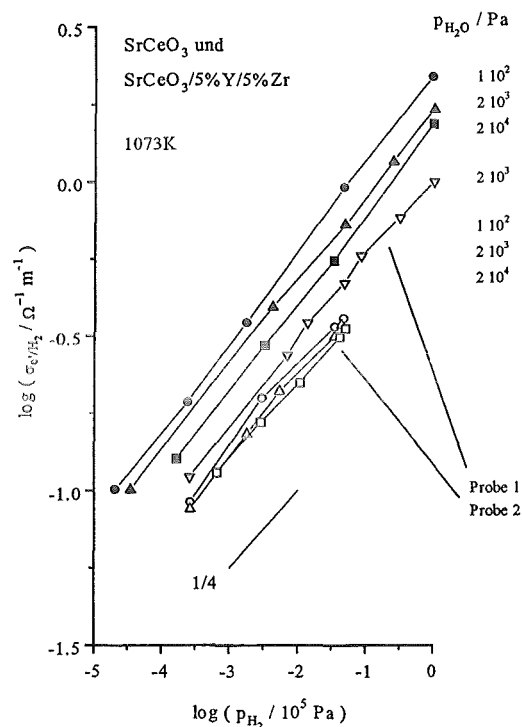


Abb. 4.17

Elektronische Teilleitfähigkeit von undotiertem SrCeO_3 (volle Symbole) und $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}/5\% \text{Zr}$ (offene Symbole) bei 800°C in Abhängigkeit des Wasserstoff- und Wasserdampf-Partialdruckes (linke Seite).

Die Resultate dieser Messungen der elektronischen Leitfähigkeit von undotiertem SrCeO_3 und $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}/5\% \text{Zr}$ bei der Temperatur 800°C als Funktion der äußeren Gaszusammensetzung, mit der die Probe im Gleichgewicht steht, zeigt die Abbildung 4.17. Die Meßpunkte der undotierten Probe sind mit vollen Symbolen und solche der

dotierten Proben mit offenen Symbolen dargestellt. Die charakteristische Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von den äußeren Parametern Wasserstoff- und Wasserdampf- Partialdruck ist für die dotierte und undotierte Probe ähnlich. Deutlich ist eine Skalierung der elektronischen Leitfähigkeit mit dem Wasserstoff-Partialdruck nach $\sigma_{e',H_2} \propto p(H_2)^{1/4}$ erkennbar. Dagegen ist die Abhängigkeit vom Wasserdampf-Partialdruck vergleichsweise gering. Unter Zugrundelegung des großen Variationsbereiches von über zwei Größenordnungen im Wasserdampf-Partialdruck kann praktisch von einer Unabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von diesem Parameter ausgegangen werden.

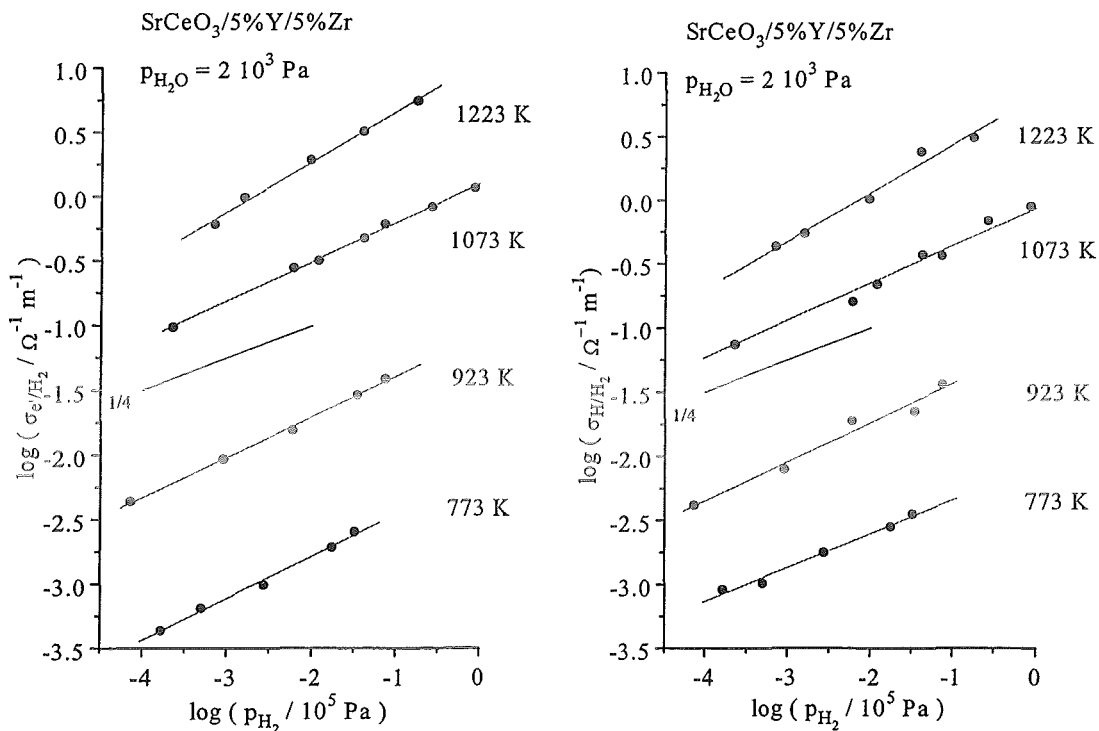


Abb. 4.18

Elektronische (links) und ionische (rechts) Leitfähigkeit von $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}/5\%\text{Zr}$ in Abhängigkeit des Wasserstoff-Partialdruckes bei konstantem Wasserdampf-Partialdruck $p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Zu beachten ist auch der Unterschied zwischen den nominell identischen, dotierten Proben 1 und 2 gleicher Charge. Diese Differenzen in den Absolutwerten der elektronischen Leitfähigkeit können vielfältige Ursachen haben und spiegeln Unterschiede bei der Pelletherstellung während des Sinterprozesses, Fehler aufgrund von Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Dicke und Elektrodenfläche der Proben

sowie mögliche Einflüsse der reversiblen Elektrode wider. Die Betrachtung der absoluten Größe der elektronischen Leitfähigkeit unterschiedlicher Proben ist somit fehlerbehaftet.

Die Reproduzierbarkeit der Meßpunkte an einer Probe ist dagegen deutlich besser. Daher sind die temperaturabhängigen Messungen, welche in Abbildung 4.18 für die (Y,Zr)-dotierte und in Abbildung 4.19 für die undotierte Probe dargestellt sind, an jeweils einer Probe durchgeführt worden. Bei konstantem Wasserdampf-Partialdruck von $p(H_2O) = 2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ variiert die elektronische Leitfähigkeit bei allen Temperaturen mit dem Wasserstoff-Partialdruck nach $\sigma_{e,H_2} \propto p(H_2)^{1/4}$. Nur bei der (Y,Zr)-dotierten Probe und der höchsten Temperatur 950°C sind geringe Abweichungen von der Steigung 1/4 meßbar.

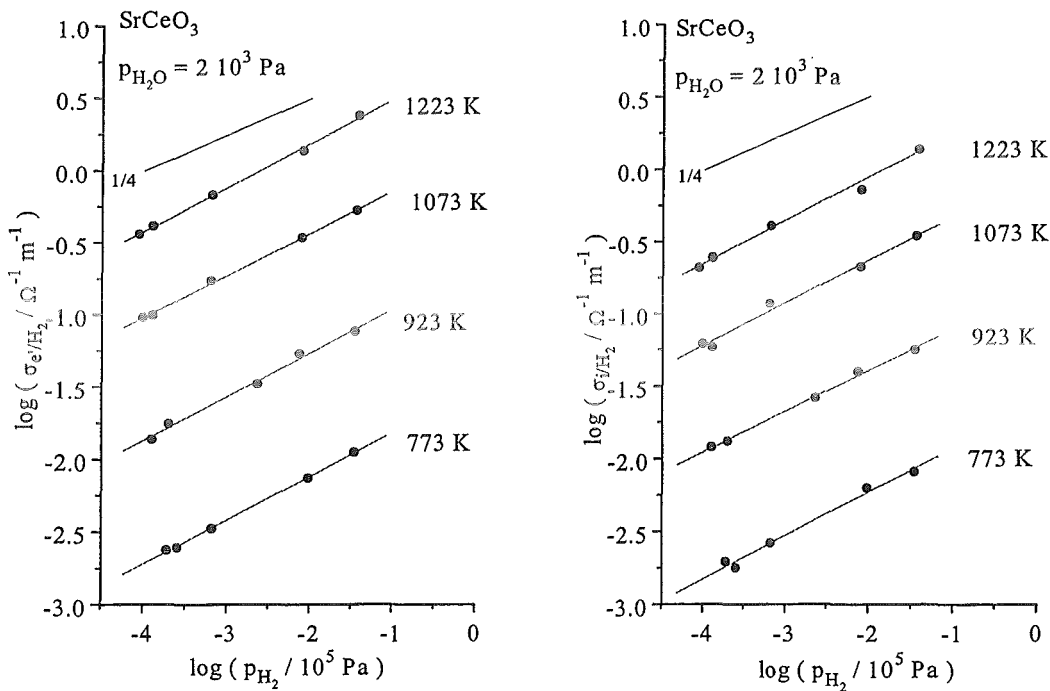


Abb. 4.19

Elektronische (links) und ionische (rechts) Leitfähigkeit von SrCeO_3 in Abhängigkeit des Wasserstoff-Partialdruckes bei konstantem Wasserdampf-Partialdruck $p(H_2O) = 2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Im rechten Teil der Abbildungen 4.18 und 4.19 sind die ionische Teilleitfähigkeiten dieser Proben gezeigt. Wie bei den elektronischen Teilleitfähigkeiten wird die gleiche

charakteristische Wasserstoff-Partialdruckabhängigkeit nach $\sigma_{e',H_2} \propto p(H_2)^{1/4}$ beobachtet.

Die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit verläuft nach einem Arrhenius-Gesetz und ist für die (Y,Zr)-dotierte und die undotierte Probe in Abbildung 4.20 gezeigt. Aus den Daten ergeben sich Aktivierungsenergien der elektronischen Leitung von $\Delta H_{e',H_2} = 1.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ für die (Y,Zr)-dotierte und $\Delta H_{e',H_2} = 1.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ für die undotierte Probe.

Die Probengeometrie bei den eben vorgestellten Messungen entsprach der Vier-Draht-Anordnung, da bei den vorherrschenden hohen Temperaturen in wasserstoffhaltiger Atmosphäre Elektrodenimpedanzen und Durchtrittswiderstände als klein angenommen wurden.

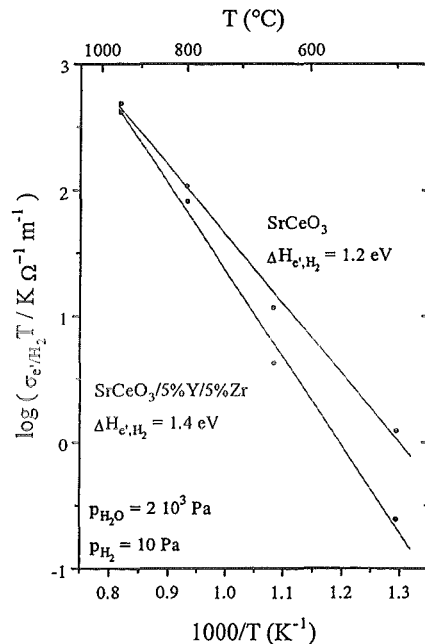


Abb 4.19

Arrhenius-Auftragung der elektronischen Leitfähigkeit der dotierten und undotierten Probe bei konstanten Werten von $p(H_2) = 10 \text{ Pa}$ und $p(H_2O) = 2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Wie sich in einer nachträglichen thermogravimetrischen Untersuchung herausstellte, konnten in die dotierte Probe keine Protonen in Form einer H_2O -Beladung eingebracht werden, bzw. nur in sehr geringer Menge. Eine chemische Analyse ergab sehr hohe Konzentrationen von bis zu einigen Molprozenten an Zirkon, welches im Verlauf der Probenpräparation aufgrund eines zu intensiven Mahlprozesses eingebracht wurde. Es ist klar, daß die durch diesen Umstand geänderten

Stöchiometrieverhältnisse eine Auswirkung auf die Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration haben können, indem zum Beispiel die Verteilung der hier vorliegenden vier Kationen Sr, Ce, Y und Zr so auf die A- und B-Plätze erfolgt, daß die aus der Elektroneutralitätsbedingung sich ergebende Anzahl Sauerstoff-Leerstellen deutlich kleiner ist als in einer ideal nur B-Platz dotierten Probe.

Die Messung an der $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}/5\% \text{Zr}$ -Probe entsprach aus diesem Grund praktisch einer Messung an einer undotierten Probe, was die ähnlichen Resultate erklärt. Zur Bestimmung der partiellen elektrischen Leitfähigkeiten an einer "echt" dotierten Probe (im Sinne einer H_2O -Beladung) mußte deshalb eine neue Charge nach einem anderen Mahlprozeß hergestellt werden. Nähere Einzelheiten dazu finden sich in Kapitel 3 über die Probenpräparation. Diese Proben konnten mit bis zu 0.85mol% H_2O beladen werden (entspricht 1.7mol% Protonen). Zusätzlich entsprach die Probengeometrie, im Gegensatz zu den ersten Messungen, der Vier-Punkt-Methode.

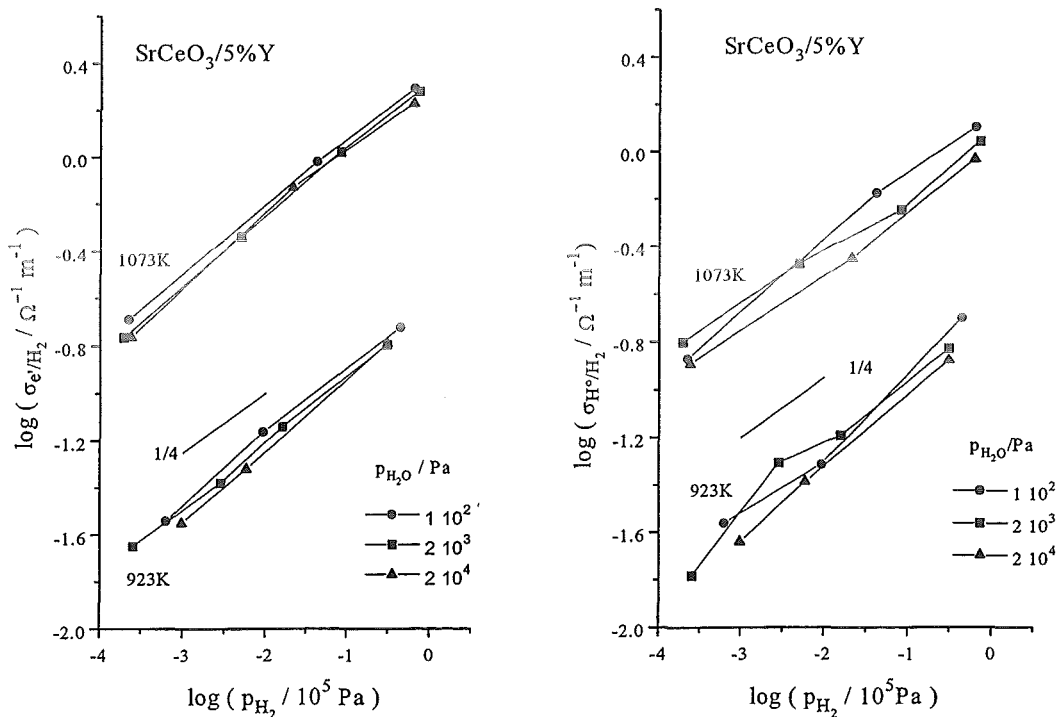


Abb. 4.21

Elektronische und ionische Teilleitfähigkeit von $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ bei 800°C und 650°C in Abhängigkeit des Wasserstoff- und Wasserdampf-Partialdruckes.

In Abbildung 4.21 sind die Ergebnisse der Messungen an dieser $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ -Probe dargestellt. Gemessen wurde nur bei 800°C und 650°C, da sich qualitativ ähnliche Resultate ergaben wie bei der mit Zirkon kontaminierten Probe. Es zeigte sich

ebenfalls eine Abhängigkeit der elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten nur von dem Wasserstoff-Partialdruck der umgebenden Atmosphäre mit der Steigung 1/4 in einer doppelt-logarithmischen Auftragung. Eine deutliche Abhängigkeit von dem Wasserdampf-Partialdruck der Gleichgewichts-Atmosphäre konnte wiederum nicht beobachtet werden. Allerdings ist die absolute elektronische Leitfähigkeit einen Faktor 2-3 größer als bei der zuvor diskutierten und auf fehlende Durchtrittswiderstände zurückzuführen (siehe dazu Abschnitt 4.4). Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 1.25eV in guter Übereinstimmung zu den schon genannten Werten.

Zusammenfassend lassen sich die elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten in einer feuchten Wasserstoff-Atmosphäre in Form der folgenden Gleichungen zusammenfassen. Es werden zuerst parametrisierte Formen angegeben, mit den für die jeweiligen Proben gültigen Parametern in den Tabellen 4.3 und 4.4.

$$\sigma_{e',H_2} \frac{T}{1073K} = A \cdot (p_{H_2}(Pa) / 10^5 Pa)^{1/4} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{e',H_2}}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{1073K}\right]\right) \quad 4.53$$

Probe	A	$\Delta H_{e',H_2}$
SrCeO ₃	1.25 $\Omega^{-1}m^{-1}$	1.2eV
SrCeO ₃ /5%Y/5%Zr	1.23 $\Omega^{-1}m^{-1}$	1.4eV
SrCeO ₃ /5%Y	1.91 $\Omega^{-1}m^{-1}$	1.25eV

Tab. 4.3

Vorfaktor A und Enthalpie $\Delta H_{e',H_2}$ für verschiedene Proben

$$\sigma_{i,H_2} \frac{T}{1073K} = B \cdot (p_{H_2}(Pa) / 10^5 Pa)^{1/4} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{i,H_2}}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{1073K}\right]\right) \quad 4.54$$

Probe	B	$\Delta H_{i,H_2}$
SrCeO ₃	0.80 $\Omega^{-1}m^{-1}$	1.05eV
SrCeO ₃ /5%Y/5%Zr	0.87 $\Omega^{-1}m^{-1}$	1.1eV
SrCeO ₃ /5%Y	1.17 $\Omega^{-1}m^{-1}$	1.15eV

Tab. 4.4

Vorfaktor B und Enthalpie $\Delta H_{i,H_2}$ für verschiedene Proben

4.6.2.4 Literaturvergleich

In der Abbildung 4.22 sind die in feuchter Wasserstoff-Atmosphäre bestimmten Gesamtleitfähigkeiten im Vergleich temperaturabhängig dargestellt. Eine Vielzahl von Messungen wurden in den letzten Jahren an den Systemen $\text{SrCeO}_3/5\%(\text{Y}/\text{Yb})$ durchgeführt. Meist erfolgten die Messungen in einer Atmosphäre von Argon mit 5% H_2 , zum Teil trocken oder feucht. In dieser Hinsicht sind viele Angaben in der Literatur jedoch sehr ungenau bzw. es fehlen die Angaben.

Ebenso wie in oxidierender Atmosphäre ergeben sich große Streuungen der gemessenen Daten, die sicherlich auch auf zum Teil undefinierte Meßbedingungen zurückzuführen sind.

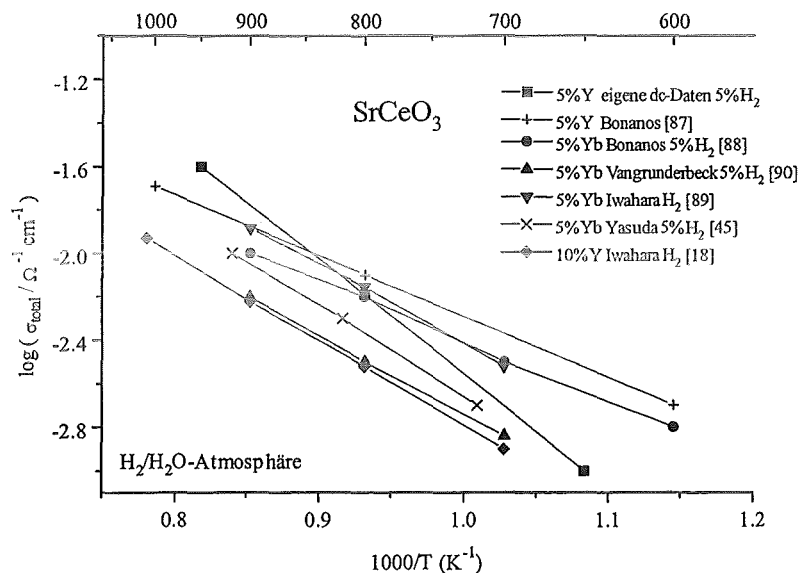


Abb. 4.22

Vergleich der totalen Leitfähigkeit von $\text{SrCeO}_3/5\%(\text{Y}/\text{Yb})$ in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre

Die eigenen Daten liegen im Absolutwert betrachtet relativ gut zu den Literaturwerten, zeigen aber eine deutlich größere Temperaturabhängigkeit.

Die ionische Überföhrungszahlen in Wasserstoff-Atmosphären werden in der Literatur mit großen Unterschieden angegeben. So wird von Matzke [16] für $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Yb}$ die aus einem Konzentrationszellenexperiment bestimmte Transportzahl bei 800°C mit $t_i=0.55$ angegeben. Iwahara [92] erhält dagegen für das gleiche Material bei 800°C unter ähnlichen experimentellen Bedingungen eine Transportzahl von $t_i=0.94$.

4.6.2.5 Diskussion

In diesem Abschnitt soll wiederum eine Interpretation der Meßdaten anhand der in Kapitel 2 dargestellten Defektgleichgewichte erfolgen. Dazu betrachten wir die Möglichkeiten der Bildung von Elektronen in SrCeO_3 . Ausgehend von Gleichung 2.4 ist ein direkter dissoziativer Einbau von Wasserstoff unter Bildung von Elektron/H-Ion-Paaren möglich. In der Gleichung ist berücksichtigt, daß das Proton mit einem Sauerstoff-Ion des Gitters ein Hydroxyl-Ion bildet.

Gleichung 2.6 aus Kapitel 2 beschreibt dagegen den Sauerstoffausbau aus dem Gitter unter Bildung von H_2O -Molekülen und Elektronen.

Die Ladungsbilanz für die hier vorliegende Situation kann unter Vernachlässigung der verschwindend geringen Konzentrationen an Elektronen-Löchern geschrieben werden als

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^{\bullet}] = [D'_{\text{eff.}}] + [e'] \quad 4.55$$

Es können nun zwei Grenzfälle betrachtet werden, ein so genannter "trockener" und "feuchter" Fall. Darunter ist zu verstehen, daß auf der linken Seite in der Ladungsbilanz Gleichung 4.55 entweder die Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration $V_O^{\bullet\bullet}$ viel größer als die Konzentration an Hydroxyl-Ionen $OH_O^{\bullet}$ ist oder umgekehrt und deshalb eine der beiden Größen gegenüber der anderen vernachlässigt werden kann. Mit dem in Kapitel 3 eingeführten Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ gilt folgendes

$$[OH_O^{\bullet}] \ll 2[V_O^{\bullet\bullet}] \Rightarrow 2[V_O^{\bullet\bullet}] = [D'_{\text{eff.}}] + [e'] \quad p_{\text{H}_2\text{O}} \ll p_{\text{H}_2\text{O}}^* \quad 4.56$$

$$[OH_O^{\bullet}] \gg 2[V_O^{\bullet\bullet}] \Rightarrow [OH_O^{\bullet}] = [D'_{\text{eff.}}] + [e'] \quad p_{\text{H}_2\text{O}} \gg p_{\text{H}_2\text{O}}^* \quad 4.57$$

Einsetzen der Neutralitätsbedingung 4.56 in Gleichung 2.5 und die Berücksichtigung des elektronischen Gleichgewichtes führt zu folgender Gleichung für die Elektronen-Konzentration.

$$[e'] \cdot \left(1 + \frac{[D'_{\text{eff.}}]}{[e']}\right)^{1/3} = \left(\frac{2K_e^2 K_W}{K_2}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^{1/3} = \left(\frac{2K_e^2}{K_2}\right)^{1/3} \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad 4.58$$

Der "trockene" Fall läßt also eine Abhängigkeit der Elektronen-Konzentration nur von dem Sauerstoff-Partialdruck der koexistierenden Gasphase erwarten.

Die Kombination der Neutralitätsbedingung 4.57 mit Gleichung 2.4 ergibt dagegen folgende Abhängigkeit der Elektronen-Konzentration für den "feuchten" Fall.

$$[e'] \cdot \left(1 + \frac{[D'_{\text{eff}}]}{[e']} \right)^{1/2} = (K_1)^{1/4} \cdot p_{H_2}^{1/4} \quad 4.59$$

Unter diesem Aspekt ist eine Abhängigkeit nur vom Wasserstoff-Partialdruck der umgebenden Atmosphäre und nicht von $p(H_2O)$ zu erwarten.

Mit der Annahme einer von der Konzentration unabhängigen Beweglichkeit der Elektronen sollte nun die gemessene elektronische Leitfähigkeit ebenfalls die in Gleichung 4.58 oder 4.59 angegebenen Abhängigkeiten aufweisen.

Betrachten wir zuerst die undotierte Probe. Die experimentellen Daten der Abbildung 4.17 und 4.19 stimmen gut mit dem theoretischen Modell aus Gleichung 4.59 überein, mit der bei der undotierten Probe sicher gültigen Voraussetzung, daß die Akzeptorkonzentration D'_{eff} als sehr klein angenommen werden kann. Bei allen Temperaturen ist die für den "feuchten" Fall charakteristische $p(H_2)^{1/4}$ -Abhängigkeit erfüllt. Zusätzlich zeigen die Daten bei 800°C, daß praktisch keine Wasserdampf-Partialdruck-Abhängigkeit beobachtet wird, daß also gilt $p_{H_2O} \gg p_{H_2O}^*$.

Im Gegensatz dazu würde man bei Vorliegen der "trockenen" Situation nach Gleichung 4.58 eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ_{e'/H_2} von $(p(H_2)/p(H_2O))^{1/3}$ erwarten, im Widerspruch zu den experimentellen Daten. Es läßt sich also die Schlußfolgerung ziehen, daß bei der undotierten Probe und unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen immer der "feuchte" Fall, beschrieben durch Gleichung 4.59, vorherrscht.

Diskutieren wir nun die dotierten Proben. Wie aus den Daten in Abbildungen 4.17, 4.18 und 4.21 ersichtlich, wird auch bei diesen Proben die für den "feuchten" Fall charakteristische $p(H_2)^{1/4}$ -Abhängigkeit und $p(H_2O)$ -Unabhängigkeit beobachtet. Die dabei implizierte Annahme, daß die effektive Dotieratom-Konzentration keine Rolle spielt, ist für die $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}/5\% \text{Zr}$ -Probe durchaus vorstellbar. Die sehr geringe Aufnahme von H_2O läßt diese Schlußfolgerung sicher zu. Anders liegen die Verhältnisse bei der $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ -Probe mit deren relativ großen effektiven Dotierung. Für die Einzelheiten eines Modells, mit dem die Ergebnisse dieser Proben sinnvoll erklärt werden können sei auf den folgenden Abschnitt 4.6.2.6 verwiesen.

Die Messungen an dotierten und undotierten SrCeO_3 -Proben in einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre ergeben überraschend ähnliche Resultate. Sowohl die absoluten

elektronischen und ionischen partiellen Leitfähigkeiten als auch die charakteristischen Abhängigkeiten von der äußeren Gleichgewichtsatmosphäre lassen auf einen untergeordneten Einfluß der effektiven Dotierung schließen. Eine Diskussion erfolgt im nächsten Abschnitt.

4.6.2.6 Zusammenfassende Diskussion

Auch für die Messungen in feuchter Atmosphäre soll eine zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen erfolgen. Für die Temperatur von 800°C sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bei hohen und niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Leitfähigkeitsdaten bei anderen Temperaturen lassen sich qualitativ ähnlich darstellen.

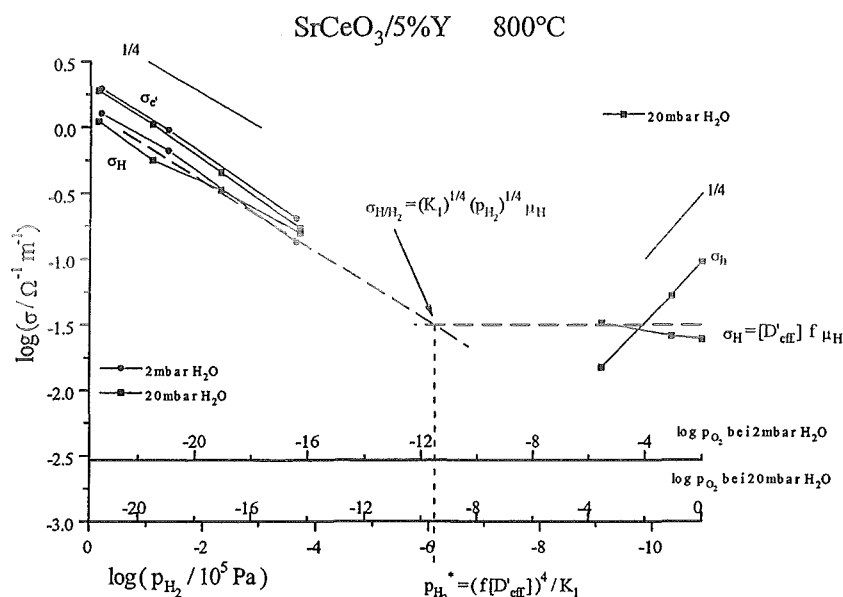


Abb. 4.23

Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in feuchter Atmosphäre, 800°C.

Im linken Teil der Abbildung 4.23 sind die Ergebnisse der Messungen in H₂/H₂O-Mischungen bei zwei verschiedenen Wasserdampf-Partialdrücken dargestellt. Die Daten skalieren mit der untersten Abszisse, die den Wasserstoff-Partialdruck angibt. Die beiden anderen Skalen geben den bei vorgegebenem Wasserdampf-Partialdruck sich einstellenden Sauerstoff-Partialdruck wieder. Bei den Messungen in Ar/O₂-

Mischungen (rechter Teil der Abbildung 4.23) hingegen ist der Sauerstoff-Partialdruck der entscheidende Parameter (mittlere und obere Skala der x-Achse). Ein Sauerstoff-Partialdruck von 1bar entspricht einem Wasserstoff-Partialdruck von etwa 10^{-11} bar, der unter diesen Bedingungen keine Rolle spielt.

Im vorangegangenen Abschnitt 4.6.2.5 wurde gezeigt, daß die Daten der elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit Gleichung 4.59 beschrieben werden können. Zur befriedigenden Erklärung mußte jedoch angenommen werden, daß die Dotierung unter den reduzierenden Bedingungen einen untergeordneten Einfluß besitzt. Diese Annahme wird durch die relativ ähnlichen Meßergebnisse an ganz unterschiedlichen dotierten und undotierten Proben gestützt. Im Gegensatz dazu muß die von der äußeren Atmosphäre nahezu unabhängige ionische Leitfähigkeit bei hohen Sauerstoff-Partialdrücken durch eine große, feste Dotierkonzentration beschrieben werden. Offensichtlich unterscheiden sich oxidierende und reduzierende Bedingungen erheblich. Der einfache Vergleich der protonischen Leitfähigkeiten bei hohen und niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken bestätigt diese Unterschiede. Eine wenigstens zehnmal größere ionische Leitfähigkeit bei dem geringsten Sauerstoff-Partialdruck im Gegensatz zu den Messungen in oxidierender Atmosphäre müßte bei konstanter Beweglichkeit der Protonen auf eine Konzentration von 10-20mol% Protonen schließen lassen. Dieser Protonengehalt ist unrealistisch.

Zur Klärung dieser Diskrepanzen und Entwicklung eines theoretischen Modells, welches die Daten befriedigend erklären kann, mußten in einem ersten Schritt quantitative Entgasungsexperimente [77] zur Bestimmung des Protonengehalts durchgeführt werden. Dazu wurde eine SrCeO_3 -Probe in einer Wasserstoff/Wasser-Atmosphäre (1bar/20mbar) bei 660°C getempert und abgeschreckt. Die Probe ergab bei der quantitativen Entgasung einen Wassergehalt von 1.5mol% (entspricht 3.0mol% Protonen). Zusätzlich entgasten etwa 0,2mol% Protonen in Form von H_2 . Der Gesamtgehalt an Protonen betrug also 3.2mol% und war damit wesentlich größer als nach den Daten der Thermogravimetrie (Kapitel 3). Zur Klärung wurde die entgaste Probe in einer feuchten Luftatmosphäre (200mbar O_2 / 20mbar H_2O) wiederum bei 660°C getempert. Die Partialdrücke der Gase entsprachen exakt den Bedingungen der Thermogravimetrie. Die anschließende Entgasung ergab einen Protonengehalt von $\approx 2\text{mol}\%$ der in Form von H_2O abgegeben wurde. Thermogravimetrie und Entgasungsexperiment ergeben für Beladungen in feuchter Sauerstoff-Atmosphäre offensichtlich das gleiche Ergebnis. Überraschend hoch ist dagegen der Protonengehalt in feuchter, wasserstoffhaltiger Atmosphäre.

Für die weitere Interpretation ist die Einbeziehung einiger Resultate der im folgenden Abschnitt vorgestellten magnetischen Messungen wichtig. Wie an dieser Stelle gezeigt werden wird, steigt die Magnetisierung von Proben, die in einer Wasserstoff-Atmosphäre getempert wurden, stark an. Proben nach einer Temperung in einer Sauerstoff-Atmosphäre besitzen dagegen praktisch keine Magnetisierung. Wie weiter gezeigt werden wird, kann aus der Magnetisierung die Elektronenkonzentration berechnet werden.

Für die in der Wasserstoff/Wasser-Atmosphäre (1bar/20mbar) getemperte SrCeO_3 -Probe ergab sich eine Elektronenkonzentration von etwa 1mol%. Dem Leser fällt sofort auf, daß dieser Wert ungefähr der Differenz der Protonen-Konzentrationen in oxidierender und reduzierender Atmosphäre entspricht.

$$[e'] \approx [H]_{\text{total, red. Atm.}} - [H]_{\text{total, oxid. Atm.}} \quad 4.60$$

Offensichtlich werden in reduzierender Atmosphäre zusätzlich eine gleich große Anzahl an Protonen und Elektronen gemäß der Gleichung 2.4 eingebaut. Dieser zusätzliche Protonengehalt in einer reduzierenden H_2 -Atmosphäre gegenüber oxidierender Atmosphäre erklärt jedoch noch nicht die wesentlich größere ionische Leitfähigkeit. Vielmehr muß angenommen werden, daß in oxidierender Atmosphäre ein großer Teil der Protonen an den Dotieratomen in Form von $[H^\bullet D']$ -Komplexen "eingefangen" ist und nicht zur Leitfähigkeit beitragen kann. Nur ein kleiner Teil der Protonen ist aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichtes der Komplexbildungsreaktion frei und trägt zur ionischen Leitfähigkeit bei. Anders sind die Verhältnisse in reduzierender Atmosphäre. Aus den Daten der Entgasungsexperimente folgt, daß der Protonengehalt größer als die effektive Dotierkonzentration ist. Ein Großteil der Protonen kann somit gar nicht "eingefangen" werden bzw. ist in beweglichen Cer-Ionen/Elektron/Wasserstoff-Komplexen ($[H^\bullet e' Ce^\bullet] = [H^\bullet Ce']$) gebunden. Die ionische Leitfähigkeit muß wesentlich größer sein als in oxidierender Atmosphäre.

Zur Modellierung der experimentellen Resultate betrachten wir zuerst als mögliche Defekte

$$[H^\bullet] \quad [H^\bullet D'] \quad [V_O^{\bullet\bullet}] \quad [D'] \quad [e'] \quad [h^\bullet] \quad [H^\bullet Ce'] \quad 4.61$$

Neben den schon bekannten Defekten tritt zusätzlich ein elektrisch neutraler Komplex zwischen einem Proton und einem Dotieratom auf. Zusätzlich ist auch ein Assoziat zwischen einem Elektron, einem Proton und einem regulären Cer-Ion des Gitters

vorstellbar. Dieser Komplex ist jedoch beweglich, da Elektron und Proton "gemeinsam" zwischen den Cer-Ionen springen können.

Da die Konzentration der Dotieratome festgelegt ist (eff. Dotierung), gelten weitere Relationen für die Defekte. Die Summe der freien Dotieratome und der zu einem Komplex gebundenen muß gleich der effektiven Dotierung sein. Analog ist die gesamte Protonenkonzentration durch die Summe der freien Protonen und der in Komplexen gebundenen gegeben

$$\begin{aligned} [D'] + [H^\bullet D'] &= 2\delta = [D'_{\text{eff.}}] \\ [H^\bullet] + [H^\bullet D'] &= [H^\bullet]_{\text{total}} \end{aligned} \quad 4.62$$

Es können nun folgende Annahmen gemacht werden

$$[H^\bullet] = 0.03 \cdot [H^\bullet D'] \quad [H^\bullet D'] = 0.8 \cdot D'_{\text{eff.}} \quad 4.63$$

Die Konzentration der "freien" Protonen macht etwa 3% der an einem Dotieratom eingefangenen aus. Deren Konzentration wiederum wird zu etwa 80% der effektiven Dotieratomkonzentration angenommen. Die Gesamtkonzentration der Protonen ist dann nach Gleichung 4.62 durch die Summe der freien und der an Dotieratomen eingefangenen gegeben

$$[H^\bullet]_{\text{total}} = [H^\bullet] + [H^\bullet D'] = 0.03 \cdot [H^\bullet D'] + [H^\bullet D'] = 1.03 \cdot [H^\bullet D'] \approx 1.7 \text{ mol}\% \quad 4.64$$

und entspricht mit den Annahmen der Gleichung 4.63 etwa 90% der effektiven Dotierung. Dieser Wert der gesamten Protonenkonzentration ist sehr realistisch und stimmt mit den Daten der Entgasungsexperimente und der Thermogravimetrie unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen überein.

Die Gesamtkonzentration der freien, zur ionischen Leitfähigkeit beitragenden Protonen ist dagegen

$$[H^\bullet]_{\text{Leit.}} = [H^\bullet]_{\text{frei}} = 0.03 \cdot [H^\bullet D'] = 0.03 \cdot 0.8 \cdot 2\delta \approx 0.05 \text{ mol}\% \quad 4.65$$

Unabhängig von der gesamten Protonenkonzentration liegt entsprechend dem Komplexbildungsgleichgewicht immer nur ein kleiner Prozentsatz als "freie" Protonen vor, der die ionische Leitfähigkeit bestimmt. Diese kann geschrieben werden

$$\sigma_{i,O_2} = [H^\bullet]_{frei} \mu_{H^\bullet} \quad 4.66$$

Betrachten wir jetzt die Verhältnisse in einer feuchten Wasserstoff-Atmosphäre. Die gesamte Protonenkonzentration ist nach den Daten der Entgasungsexperimente etwa 50% größer als die effektive Dotierkonzentration. Neben dem Einbau von H_2O nach Gleichung 2.3 werden zusätzlich Protonen aus der Wasserstoff-Atmosphäre nach Gleichung 2.4, unter gleichzeitiger Bildung von Elektronen e' , eingebaut. Die Elektronenkonzentration ist praktisch gleich der Konzentration der freien Protonen und beträgt

$$[H^\bullet]_{frei} \approx 1 \text{ mol}\% = [e']_{\text{Magnetisierung}} \quad 4.67$$

Durch den Einbau von H_2O (nach Gleichung 2.3) wird eine maximale Protonenkonzentration erreicht werden, die der effektiven Dotierung entspricht. Von diesen etwa 2mol% sind jedoch wiederum 97% in Komplexen gebunden. Zur ionischen Leitfähigkeit tragen also nur 0.05mol% Protonen bei. Die über die Konzentration der effektiven Dotierung hinausgehende Protonenkonzentration kann nicht in unbewegliche Dotieratom/Wasserstoff-Komplexe gebunden werden und liefert deshalb einen großen Beitrag zur ionischen Leitfähigkeit. Da diese Konzentration $\approx 1 \text{ mol}\%$ beträgt, wird schon ersichtlich, daß die ionische Leitfähigkeit in wasserstoffhaltiger Atmosphäre beträchtlich größer als in oxidierender Atmosphäre sein muß. Die gesamte Protonenkonzentration in feuchter, wasserstoffhaltiger Atmosphäre beträgt $\approx 3 \text{ mol}\%$. Davon tragen zur ionischen Leitfähigkeit bei

$$[H^\bullet]_{\text{Leit.}} = [H^\bullet]_{frei} = 0.05 \cdot [H^\bullet D'] + 1 \text{ mol}\% \approx 1 \text{ mol}\% \quad 4.68$$

Bei konstanter Mobilität der Protonen zeigt der Vergleich von Gleichung 4.65 und Gleichung 4.68 für die spezifischen Leitfähigkeiten in oxidierender und reduzierender Atmosphäre

$$\left. \frac{\sigma_{H^\bullet}}{[H^\bullet]} \right|_{\text{feuchter } H_2} \approx 20 \cdot \left. \frac{\sigma_{H^\bullet}}{[H^\bullet]} \right|_{\text{feuchter } O_2} \quad 4.69$$

Die Annahmen bezüglich der Komplexbildung sagen in H_2 -Atmosphäre eine etwa 20 mal größere protonische Leitfähigkeit als in einer feuchten O_2 -Atmosphäre voraus, in

guter Übereinstimmung zu den gemessenen Daten. In oxidierender Atmosphäre wird die protonische Leitfähigkeit durch den Anteil der "freien" Protonen bestimmt. In einer H₂-Atmosphäre hingegen dominieren die nach Gleichung 2.4 eingebauten Protonen die ionische Leitfähigkeit.

Aus der bei etwa 700°C bestimmten Protonenkonzentration und der gemessenen protonischen Leitfähigkeit kann näherungsweise die Beweglichkeit der Protonen bei dieser Temperatur berechnet werden. Es ergibt sich $\mu_{H^+} = 8.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Für die anderen Temperaturen können leider keine Angaben gemacht werden, da die genauen Protonenkonzentration nicht bekannt sind.

Zum Abschluß dieser Diskussion soll noch auf einige Punkte hingewiesen werden. Es stellt sich die Frage, warum die Protonen nur an den Dotieratomen getrapped sind. Prinzipiell sollte auch eine Komplexbildung zwischen den Protonen und Ce³⁺-Ionen möglich sein. Ce³⁺-Ionen sollten wie Dotieratome wirken. Es kann jedoch durchaus möglich sein, daß die Ce³⁺-Ionen im Gegensatz zu den Dotieratomen sehr leicht angeregt werden können. Das Elektron kann sich dann mit dem Proton als neutraler Komplex zwischen den Ce⁴⁺-Ionen bewegen. Es stellt sich dann allerdings die Frage, inwieweit die Aussagen aus den hier durchgeführten Polarisationsmessungen gelten. Wie schon gesagt, liegt der ganzen Auswertung der Messungen die Annahme zugrunde, daß immer nur zwei mobile, elektrisch geladene Defektspezies zur Leitfähigkeit beitragen und andere Defekte, insbesondere bewegliche, neutrale vernachlässigbar sind.

Zum Abschluß des Kapitels können wir zusammenfassen, daß die gemessenen Daten der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit in feuchten O₂- und H₂-Atmosphären mit dem vorgestellten Modell gut und in sich konsistent beschrieben werden können. Danach ist in feuchter, oxidierender Atmosphäre ein großer Teil der Protonen an den Dotieratomen eingefangen und trägt nicht zur ionischen Leitfähigkeit bei. In einer Wasserstoff-enthaltenden Atmosphäre werden über die Konzentration der effektiven Dotierung hinaus zusätzlich Protonen eingebaut, die dann die wesentlich größere Protonenleitfähigkeit bewirken. Beim Protoneneinbau in gleicher Zahl frei werdende Elektronen führen zu einer mit steigendem Wasserstoff-Partialdruck ansteigenden elektronischen Leitung.

5. Kapitel

Magnetisierungsmessungen

5.1 Einleitung

Die magnetischen Phänomene lassen sich mit zunehmender Stärke in 3 Gruppen einteilen, Diamagnetismus, Paramagnetismus und magnetisch geordnete Strukturen aufgrund von Wechselwirkungen der magnetischen Momente untereinander, als ein Beispiel sei der Ferromagnetismus genannt [51].

Der Festkörpermagnetismus wird primär durch die magnetischen Eigenschaften der Elektronenhülle der Gitteratome bestimmt, durch den Spin der Elektronen, den Bahndrehimpuls bezüglich ihrer Bewegung um den Kern und die Änderung dieses Bahndrehimpulses die durch ein äußeres magnetisches Feld induziert wird (nach der Lenz'schen Regel versucht die durch das Magnetfeld induzierte Elektronenbewegung dieses zu schwächen, Induktion). Der letzte Effekt ist für den Diamagnetismus verantwortlich und tritt bei allen Stoffen auf, diese werden deshalb meist als unmagnetisch bezeichnet.

Ein paramagnetischer, dann dominierender Beitrag ergibt sich nur bei Atomen mit nicht vollständig gefüllten Elektronenschalen. Da bei der Ionenbindung, wie sie hier bei den Perowskiten vorliegt, abgeschlossene Schalen gebildet werden, ist diamagnetisches Verhalten zu erwarten. Paramagnetisches Verhalten tritt dann auf, wenn wie bei den Ionen der Seltenen Erden (Lanthaniden) tiefer liegende, unvollständig gefüllte Elektronenschalen vorhanden sind.

Das magnetische Moment des Atomkernes führt zu einem Kernparamagnetismus. Da die magnetischen Momente des Kernes größenordnungsmäßig 10^{-3} mal kleiner sind als das magnetische Moment des Elektrons, bleibt der Kernparamagnetismus normalerweise ohne meßbaren Einfluß und wird deshalb bei den Betrachtungen hier vernachlässigt.

5.2 Theoretische Betrachtungen

Die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes kennzeichnen den Zusammenhang zwischen dem magnetischen Feld H und der magnetischen Flußdichte B . In schwach magnetischen Stoffen ist dieser Zusammenhang linear und kann in Form einer Materialgleichung geschrieben werden

$$B = \mu_0 \mu_r H \quad 5.1$$

μ_0 magnetische Feldkonstante

μ_r Permeabilitätszahl

μ_r ist für Einkristalle ein Tensor 2. Stufe, für Polykristalle eine skalare Größe. Ein von 1 verschiedenes μ_r wird auf magnetische Dipolmomente zurückgeführt die eine magnetische Polarisation P bewirken

$$B = \mu_0 H + P \quad P = \mu_0 \chi H \quad 5.2$$

P magnetische Polarisation

χ magnetische Suszeptibilität

Der Vergleich von Gleichung 5.1 mit 5.2 ergibt $\chi = \mu_r - 1$. Für diamagnetische Stoffe ist χ negativ, für paramagnetische positiv, in beiden Fällen gilt $|\chi| \ll 1$.

Anstelle der induzierten Polarisation wird oft die Magnetisierung M benutzt. Es gilt

$$M = \frac{1}{\mu_0} P = \chi H \quad 5.3$$

Die Magnetisierung M ist danach das magnetische Moment μ bezogen auf die Volumeneinheit V

$$M = \frac{\mu}{V} \quad 5.4$$

Der Bezug der Magnetisierung auf eine Formeleinheit des betreffenden Stoffes wird mit σ bezeichnet.

Wie bereits oben erwähnt ist der Magnetismus einer Substanz durch die Spin- und Bahnbewegung der Elektronen und deren Kopplung bestimmt. Viele paramagnetische Ionen zeigen auch nach Einbau in einen Festkörper paramagnetisches Verhalten. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die dreiwertigen Ionen der Lanthaniden, deren unterschiedliches magnetisches Verhalten sich aus der Anzahl der Elektronen in der mit einem Radius von etwa $0.3\text{\AA}$ sehr weit innen liegenden 4f-Schale ergibt. Ihre chemischen Eigenschaften hingegen werden durch die äußere Elektronenschale bestimmt, die bei allen eine, dem neutralen Xenon gleiche, $5s^2 5p^6$ Konfiguration aufweist. Deshalb gelang es erst sehr spät, diese Elemente in hoher Reinheit darzustellen.

Angefangen mit dem Ion Ce^{3+} , Elektronenkonfiguration $(\text{Xe}) 4f^1$, wird die 4f-Schale sukzessive mit Elektronen bis zu Lu^{3+} mit der Konfiguration $(\text{Xe}) 4f^{14}$ aufgefüllt. Die Verteilung der Elektronen im Grundzustand auf die Orbitale in einer Schale bestimmt sich aus den Hund'schen Regeln

1. Der Gesamtspin S besitzt den maximalen Wert
2. Der Bahndrehimpuls L hat den Maximalwert, der mit S konsistent ist
3. Der Gesamtdrehimpuls J beträgt $|L - S|$ wenn die Schale weniger als halbvoll ist und $|L + S|$ wenn die Schale mehr als halbvoll ist. Bei Gd (halbvollständige Schale) ergibt die erste Regel $J = S$.

Mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J und dem sich aus der Spin- und Bahndrehimpulsquantenzahl des Grundzustandes ergebenden Lande-Faktor g

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad 5.5$$

berechnet sich das magnetische Moment eines freien Atoms zu

$$\mu = \mu_B g \sqrt{J(J+1)} \quad 5.6$$

μ_B Bohrsche Magneton

Beim Einbau eines Atoms oder Ions in den Festkörper gilt infolge der geänderten Elektronenverteilung Gleichung 5.5 zum Teil nur näherungsweise, g muß dann experimentell bestimmt werden.

Kapitel 5: Magnetisierungsmessungen

Der $2J+1$ -fach entartete Grundzustand spaltet in einem Magnetfeld auf, mit $2J+1$ diskreten Einstellmöglichkeiten für μ . Die maximale Komponente in Feldrichtung beträgt

$$\mu_{\max} = \mu_B g_J J \quad 5.7$$

Anzumerken ist, daß neben der Aufspaltung im Magnetfeld generell eine Aufhebung der Entartung durch Coulomb-Wechselwirkung (einige eV), durch L-S-Kopplung (>0.1 eV) oder durch den Einfluß der Ladungsverteilung der umgebenden Ionen im Kristall (Kristallfeldaufspaltung ≈ 0.01 eV) erfolgen kann.

Die bei den Seltenen Erden für die magnetischen Eigenschaften verantwortliche 4f-Elektronenschale ist jedoch, wie bereits erwähnt, weit im Inneren der Elektronenhülle lokalisiert. Dadurch ist diese relativ gut gegen Störungen durch Kristallfelder der Nachbarionen abgeschirmt, d.h. der Paramagnetismus von Ionenkristallen der Seltenen Erden wird in erster Näherung durch die Elektronenbewegung nicht wechselwirkender Ionen bestimmt.

Die Besetzung der $2J+1$ -diskreten Energieniveaus erfolgt entsprechend der Boltzmann-Statistik für unterscheidbare Teilchen. Dem ordnenden Einfluß des Magnetfeldes auf die magnetischen Momente wirkt die thermische Bewegung der Elektronen entgegen.

Die relative Gesamtmagnetisierung einer Probe mit einer Anzahl N an magnetischen Ionen ist danach gegeben durch

$$M = N \mu_B g_J B_J(x) \quad 5.8$$

wobei $B_J(x)$ eine Funktion des Quotienten von magnetischem Feld und Temperatur ist. Diese Funktion $B_J(x)$ ist für nicht wechselwirkende Teilchen die Brillouin-Funktion

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad 5.9$$

$$x = \frac{\mu_B g_J B}{k_B T} \propto \frac{H}{T}$$

Für sehr tiefe Temperaturen und starke Magnetfelder ($x \gg 1$) wird $B_J(x) \approx 1$ und M nähert sich der Sättigungsmagnetisierung, Gleichung 5.7.

Für hohe Temperaturen und schwache Felder ergibt sich als Spezialfall der Brillouin-Funktion das *Curie-Weiss-Gesetz*

$$M = N \frac{\mu_B^2 g^2 J(J+1) B}{3k_B (T - \Theta)} \quad 5.10$$

Aus Gleichung 5.10 ergibt sich mit Gleichung 5.3 und 5.1 sowie der Näherung $\mu_r \approx 1$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{(T - \Theta)} \quad 5.11$$

mit der *Curie-Konstante*

$$C = \frac{\mu_0 N \mu_B^2}{3k_B} n_B^2 \quad 5.12$$

$n_B^2 = gJ(J+1)$ effektive Anzahl Bohrscher Magnetonen

Bei bekannter Anzahl effektiver Bohrscher Magnetonen n_B^2 ist aus der Auftragung von $1/\chi$ gegen T die Anzahl der magnetischen Ionen und daraus deren Konzentration in der Matrix bestimmbar.

5.3 Experimentelles und Probenvorbereitung

Die Durchführung der magnetischen Messungen erfolgte an einem SQUID-Magnetometer *MPMS7* (Superconducting Quantum Interferometer Device) der Firma *Quantum Design*. Das Meßprinzip eines SQUID beruht auf der Registrierung einer Flußdichteänderung in einer supraleitenden (pick-up) Induktionsspule, wenn das von der Probe erzeugte Magnetfeld und die Spule relativ zueinander bewegt werden. In dem hier eingesetzten Gerät wird die Probe durch 4 feststehende pick-up Spulen bewegt (Scanlänge 4 cm, 50 Schritte). Aus dem beim Scan erzeugten Spannungs-Weg-Signal der pick-up Spulen wird die Magnetisierung der Probe berechnet.

Die auf die Probe wirkende magnetische Flußdichte B_0 betrug maximal 7 Tesla. Die Probertemperatur konnte zwischen 1.8-300K auf 0.005K genau eingestellt werden.

Die Auslegung des Gerätes gestattete die Registrierung sehr schwacher Magnetfelder, die maximale Auflösung betrug etwa 10^{-9}JT^{-1} .

Als Proben wurden sowohl Pulver als auch gesinterte Festkörper gemessen. Die Probenmasse variierte zwischen 0.5-2g.

5.4 Dotierung mit unmagnetischen Ionen der Lanthaniden

5.4.1 Ergebnisse

Nach den Ausführungen im theoretischen Teil und der Annahme, daß das Cer als vierwertiges Ion vorliegt, folgt, daß undotiertes SrCeO_3 diamagnetisch ist. Da Y^{3+} nur abgeschlossene Elektronenschalen besitzt, sollte eine mit diesem Ion dotierte Substanz ebenfalls diamagnetisch sein. Die Messungen dieser Proben zeigen jedoch ein schwaches paramagnetisches Verhalten. Zurückzuführen ist diese Restmagnetisierung auf paramagnetische Verunreinigungen die über die Ausgangssubstanzen in die Proben gelangen und z.B in einer chemischen Analyse nachzuweisen sind. Zu nennen sind praktisch alle (magnetischen) Selten Erden und auch Eisen.

In Abbildung 5.1 entspricht diese Restmagnetisierung der unteren Kurve.

Nach einer Behandlung dieser Probe in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre bei hoher Temperatur ist ein starker Anstieg der Magnetisierung zu beobachten, wie beispielhaft für $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}$ in Abbildung 5.1 gezeigt.

Eine darauffolgende Temperung der Probe bei hohen Temperaturen (800°C) in einer oxidierenden Umgebung, also unter Sauerstoff, führt zu einem Rückgang der Magnetisierung bis praktisch auf den Ausgangswert.

Eine Entgasung der Probe unter Vakuumbedingungen (800°C) führt ebenfalls zu einem leichten reversiblen Anstieg der Magnetisierung.

Dieser Anstieg der Magnetisierung wird nun einem Valenzwechsel von einem unmagnetischen Ce^{4+} - zu einem magnetischen Ce^{3+} -Ion zugeordnet. Bestätigt wird diese Annahme durch zwei Punkte.

Erstens, ergibt eine Wasserstoff-Behandlung des ebenfalls "unmagnetischen" SrZrO_3 keinen Anstieg der Magnetisierung, da Zirkon nur mit der Wertigkeit 4+ vorliegt.

Zweitens läßt sich die Magnetisierungskurve sehr gut mit einer Brillouin-Funktion für ein Ce^{3+} -Ion mit $J=5/2$ und $S=1/2$ beschreiben. Aus der Anpassung dieser Brillouin-

Funktion an die Meßkurve ergibt sich die Sättigungsmagnetisierung und mit dem bekannten magnetischen Sättigungsmoment des Ce^{3+} -Ions von

$$\mu_{\max} = \mu_B gJ = 2.14 \mu_B \quad 5.13$$

die Konzentration an Ce^{3+} -Ionen.

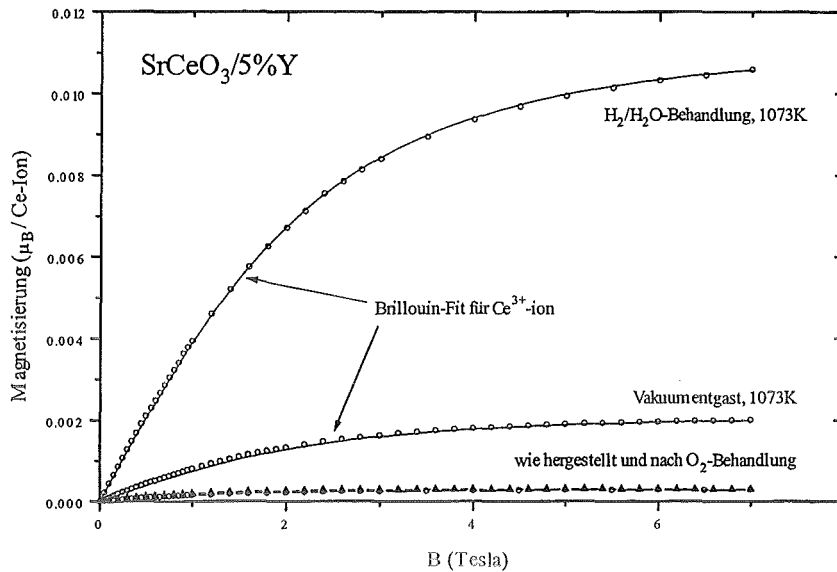


Abb. 5.1

Magnetisierung für $\text{SrCeO}_3/5\%Y$ nach Behandlung in verschiedenen Atmosphären, Meßtemperatur 1.8K

Die für den Valenzwechsel des Cer-Ions erforderlichen Elektronen können nach folgenden Modellvorstellungen in die Probe eingebracht werden. In wasserstoffhaltiger Atmosphäre muß ein Protoneneinbau gemäß Gleichung 2.4 zu einer gleich großen Konzentration an Elektronen führen. Aufgrund des durch den Wasserstoff erzwungenen niedrigen Sauerstoff-Partialdruckes ist alternativ auch der Sauerstoffausbau unter Bildung von H_2O möglich, bei dieser Reaktion agieren die Sauerstoff-Ionen des Gitters als "Elektronenlieferant". Das wird durch den Anstieg der Magnetisierung bei Entgasung der Probe bestätigt. Bei diesem Experiment wird der niedrige Sauerstoff-Partialdruck nur durch die Evakuierung erreicht (ohne Wasserstoff in der umgebenden Atmosphäre).

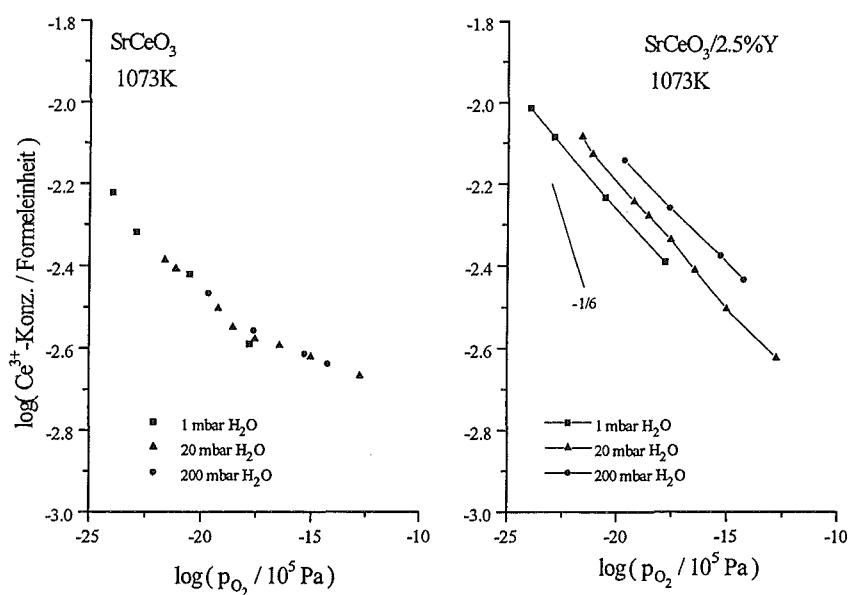


Abb. 5.2

Sättigungsmagnetisierung für undotiertes SrCeO_3 und $\text{SrCeO}_3/2.5\% \text{Y}$ nach Behandlung in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei 1073K, aufgetragen gegen den Sauerstoff-Partialdruck. Nach Gleichgewichtseinstellung erfolgte die Abschreckung der Proben.

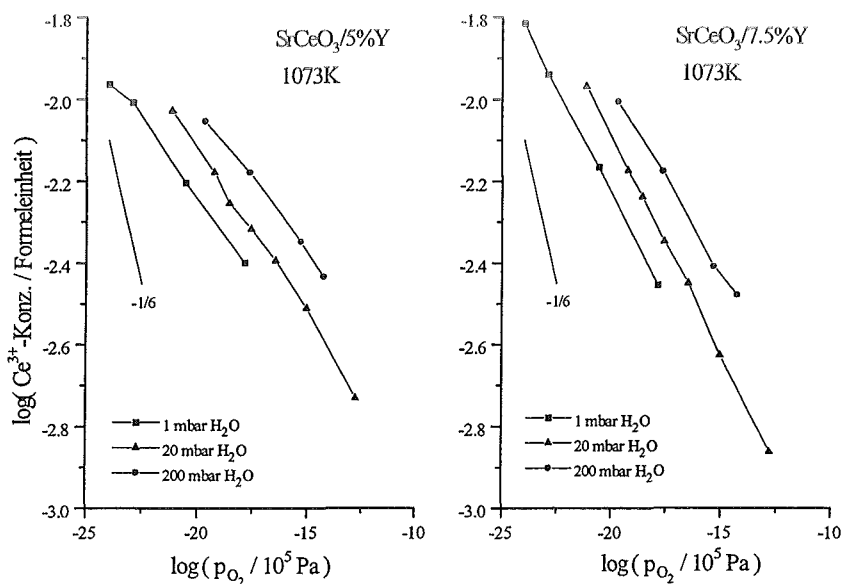


Abb. 5.3

Sättigungsmagnetisierung für $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ und $\text{SrCeO}_3/7.5\% \text{Y}$ nach Behandlung in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei 1073K, aufgetragen gegen den Sauerstoff-Partialdruck. Nach Gleichgewichtseinstellung erfolgte die Abschreckung der Proben

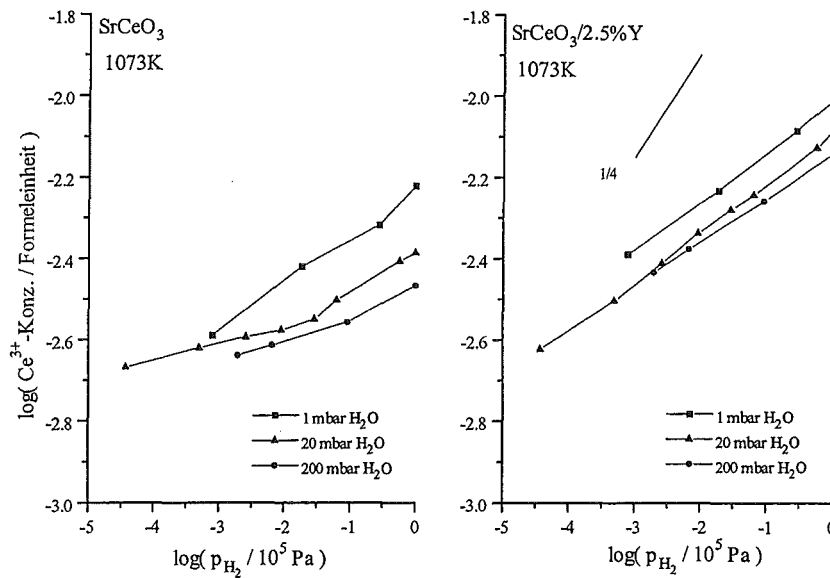


Abb. 5.4

Sättigungsmagnetisierung für undotiertes SrCeO_3 und $\text{SrCeO}_3/2.5\%\text{Y}$ nach Behandlung in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei 1073K, aufgetragen gegen den Wasserstoff-Partialdruck. Nach Gleichgewichtseinstellung erfolgte die Abschreckung der Proben

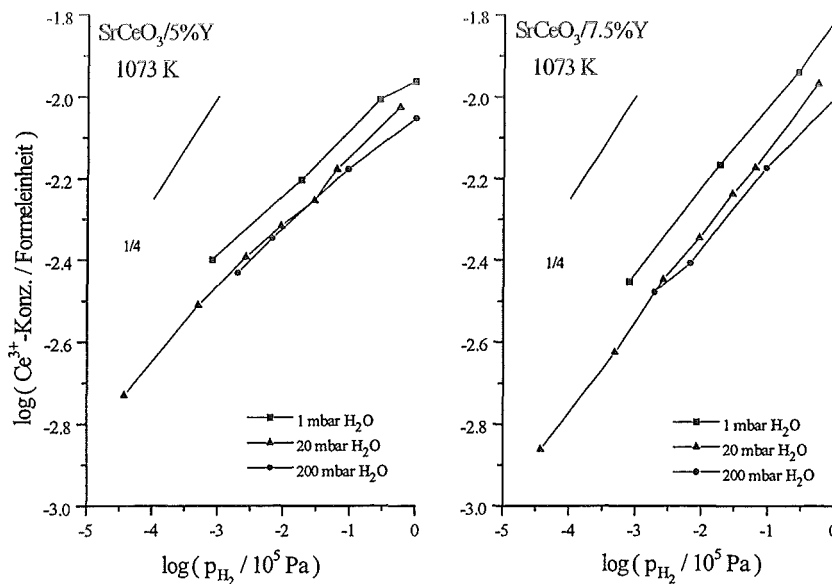


Abb. 5.5

Sättigungsmagnetisierung für $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}$ und $\text{SrCeO}_3/7.5\%\text{Y}$ nach Behandlung in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei 1073K, aufgetragen gegen den Wasserstoff-Partialdruck. Nach Gleichgewichtseinstellung erfolgte die Abschreckung der Proben

Ähnlich wie bei den Messungen aus Kapitel 4 wurde nun die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung, und damit die Ce^{3+} -Konzentration, vom Wasserstoff- und Wasserdampf-Partialdruck untersucht. Dazu erfolgte eine Gleichgewichtseinstellung der zylinderförmigen Sinterproben mit der entsprechenden Atmosphäre bei 1073K und nachfolgender Abschreckung. Im Anschluß daran begann die Messung der Magnetisierung.

In den Abbildungen 5.2, 5.3, 5.4 und 5.5 sind die Ergebnisse für die undotierte und für 2.5, 5.0 und 7.5%Y-dotierten Proben wiedergegeben. In den ersten beiden Abbildungen 5.2 und 5.3 ist die Magnetisierung gegen den Sauerstoff-Partialdruck der Gleichgewichts-Atmosphäre dargestellt, mit dem Wasserdampf-Partialdruck als Parameter. Die Magnetisierung der undotierten Probe ist nur vom Sauerstoff-Partialdruck abhängig. Im Gegensatz dazu zeigen alle dotierten Proben eine Abhängigkeit vom Sauerstoff- und Wasserdampf-Partialdruck. Über das Wassergleichgewicht stehen diese Drücke in unmittelbarer Beziehung zum Wasserstoff-Partialdruck. Deshalb sind die Magnetisierungsdaten in den Abbildungen 5.4 und 5.5 nochmal gegen den Wasserstoff-Partialdruck aufgetragen, wiederum mit dem Wasserdampf-Partialdruck als Parameter. Mit Ausnahme der undotierten Probe, lassen die Auftragungen eine deutlichere Skalierung nur mit $p(\text{H}_2)$ als nur mit $p(\text{O}_2)$ erkennen. In beiden Fällen ist noch eine $p(\text{H}_2\text{O})$ -Abhängigkeit zu beobachten, diese ist in den Auftragungen über $p(\text{H}_2)$ jedoch geringer; zusätzlich nimmt sie mit zunehmender Dotierung ab. Die idealisierte Betrachtung der Skalierung nur mit $p(\text{H}_2)$ ist entsprechend den elektrischen Leitfähigkeitsdaten auch zu erwarten. Allerdings wird die Wasserstoff-Partialdruck-Abhängigkeit (in doppelt-logarithmischer Auftragung) von $1/4$ von keiner Probe erreicht. Interessanterweise nimmt die Steigung mit zunehmender Dotierkonzentration zu und erreicht bei der am höchsten dotierten Probe in etwa $1/4$.

5.4.2 Diskussion

Nach den obigen Ausführungen ist der Anstieg der Magnetisierung auf den Valenzwechsel eines Ce^{4+} -Ion zu einem Ce^{3+} -Ion zurückzuführen. Dieser Vorgang ist gleichbedeutend mit der Aufnahme eines Elektrons durch ein Ce^{4+} -Ion. Entsprechend ist aus den Meßdaten direkt die Konzentration an Elektronen, die bei der tiefen Temperatur der magnetischen Messung von 1,8K angelagert am Cer ein kleines Polaron bilden, zu bestimmen. Das Ziel der Untersuchungen bestand nun

darin, mit den Daten der elektronischen Leitfähigkeit des letzten Kapitels und den hier ermittelten Konzentrationen an Elektronen nach

$$\sigma_{\text{elektr.}} = n e \mu_e \quad 5.14$$

die Elektronenbeweglichkeit μ_e zu bestimmen.

Unter der Annahme, daß die Elektronenbeweglichkeit bei konstanter Temperatur unabhängig von der Konzentration ist, sollten elektronische Leitfähigkeit und Elektronenkonzentration die gleiche Abhängigkeit von den äußeren Parametern, also dem Wasserstoff- und Wasserdampf-Partialdruck aufweisen. Wie die Daten zeigen, ist das nicht der Fall. Die undotierte Probe skaliert mit $p(O_2)$, nicht aber mit der Steigung 1/6 wie es für eine protonenfreie Situation zu erwarten wäre.

Bei den Daten der dotierten Proben ist in grober Näherung eine Abhängigkeit der Magnetisierung nur vom Wasserstoff-Partialdruck zu erkennen. Jedoch wird die nach der in Kapitel 4 vorgestellten Theorie zu erwartende Steigung von 1/4 nicht erreicht. Speziell die mit den Leitfähigkeitsdaten vergleichbare 5%-dotierte Probe weist eine geringere Steigung auf. Die Betrachtung der absoluten Konzentrationen an Elektronen führt hingegen zu plausiblen Daten. Aus Abbildung 5.5 ergibt sich für die $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ -Probe bei 800°C und einem H_2 -Partialdruck von 1bar eine Elektronenkonzentration von $\approx 1\text{mol}\%$. Nach der Analyse und Diskussion der Leitfähigkeitsdaten und Entgasungsexperimente in Abschnitt 4.6.2.6 werden diese Elektronen gerade durch den Einbau von Wasserstoff nach Gleichung 2.4 "erzeugt". Wie weiter oben schon erwähnt, werden durch die Abgabe von Sauerstoff in reduzierender Atmosphäre ebenfalls Elektronen im Elektrolyten frei, die zu einer Magnetisierung führen. Nun ist es jedoch vorstellbar, daß die so entstandenen Sauerstoff-Leerstellen sofort mit Hydroxylgruppen aus der Wasser enthaltenden Atmosphäre nach Gleichung 2.3 gefüllt werden. Einem frei gewordenem Elektron steht somit wiederum ein Proton gegenüber. Prinzipiell ist es also egal, wie man die Erzeugung von Elektronen in reduzierender Atmosphäre betrachtet. Die starke Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung nur vom Wasserstoff-Partialdruck zeigt, daß die Elektronenkonzentration von Gleichung 2.4 dominiert wird.

Die Berechnung der Elektronenbeweglichkeit nach Gleichung 5.14 bereitet nun prinzipielle Schwierigkeiten. Die unterschiedlichen Steigungen der elektronischen Leitfähigkeit und der Sättigungsmagnetisierung mit dem Wasserstoff-Partialdruck würden zu einer $p(\text{H}_2)$ -abhängigen Beweglichkeit der Elektronen führen. Diese Annahme stünde jedoch im Widerspruch zu einer im allgemeinen nur temperaturabhängig angenommenen Beweglichkeit. Einen wichtigen Hinweis zur

Klärung dieser Differenzen kann in der unterschiedlichen Dauer der Gleichgewichtseinstellung gesehen werden. Wie schon erwähnt, war bei den Leitfähigkeitsmessungen bei 800°C nach etwa 1h eine konstante Spannung erreicht. Im Gegensatz dazu, betrug die Zeit zur Erreichung einer zeitlich konstanten Magnetisierung (Ce^{3+} -Konzentration) bei der gleichen Temperatur etwa 10h. Auf der Zeitskala betrachtet erfolgte nach einem schnellen Anstieg der Magnetisierung der Übergang in ein langsames Kriechen. Eine Schlußfolgerung daraus könnte sein, daß unter diesen reduzierenden Bedingungen neben der Magnetisierung durch den Wasserstoff-Einbau (schnelle Magnetisierung) die Bildung einer neuen Sauerstoff-defizitären Phase eingesetzt hat, die magnetische Ce^{3+} -Ionen als reguläre Konstituenten enthält (langsame Fremdphasenbildung). Eine Unterscheidung zwischen diesen Ce^{3+} -Ionen und solchen die ein kleines Polaron im $\text{SrCeO}_3/x\% \text{Y}$ bilden ist mit den magnetischen Messungen nicht möglich.

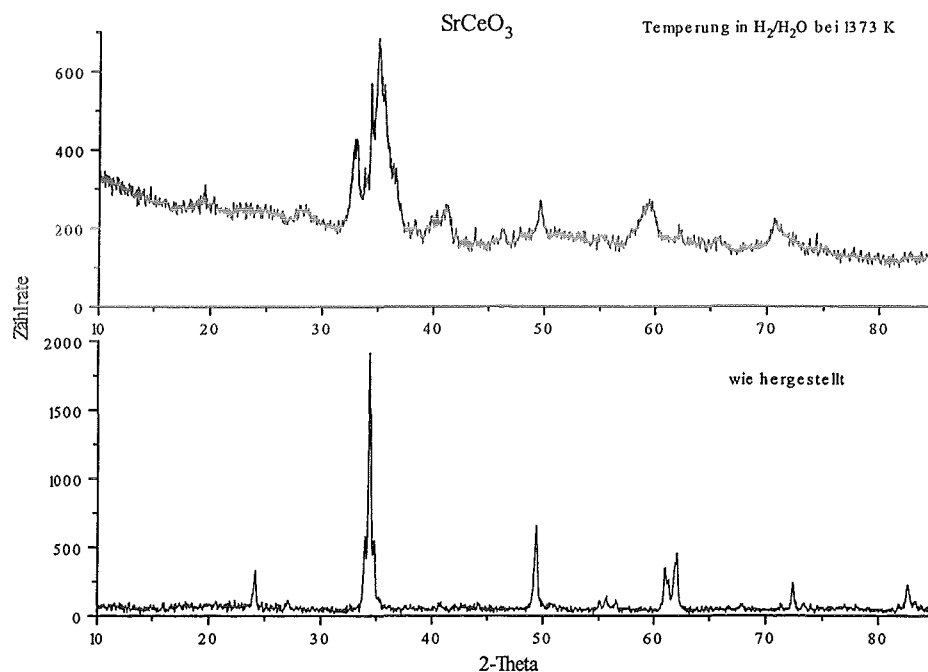


Abb. 5.6

Röntgendiffraktogramme einer SrCeO_3 -Probe nach Herstellung (unteres Bild) und nach einer Wasserstoff/Wasser-Temperung bei der Temperatur von 1373K.

Die röntgenographische Untersuchung der bei 800°C getemperten Proben auf Fremdphasen lieferte allerdings keinen Hinweis, bei der Nachweisgrenze der Methode von einigen Prozent und den möglichen geringen Anteilen ist dieses Ergebnis jedoch zu verstehen. Um die vermutete Bildung von Fremdphasen zu überprüfen, wurde zur

Beschleunigung der Kinetik eine Probe bei 1100°C in einer H₂/H₂O-Atmosphäre getempert (1bar/20mbar).

Tatsächlich ergab die magnetische Messung eine Ce³⁺-Konzentration von 10 mol% im Vergleich zu den etwa 1mol% bei der Temperatur von 800°C. Das Ergebnis der röntgenographischen Messung an dieser Probe ist in Abbildung 5.6 dargestellt und zeigt ganz klar einen Zersetzungsprozeß. Der relativ starke diffuse Untergrund deutet auf amorphe Bereiche hin.

Im unteren Teil der Abbildung ist zum direkten Vergleich das charakteristische Röntgenspektrum einer einphasigen SrCeO₃-Probe nach der Präparation gezeigt.

Eine Identifizierung von Fremdphasen in dem Sinne, daß alle Peaks eindeutig einer Phase zuzuordnen wären, konnte allerdings nicht geschehen. Eine mögliche Zersetzungsreaktion kann wie folgt geschrieben werden



Vermutlich kommt es auch zu einer Bildung von CeO₂. Dieses, an Luft stabile, unmagnetische Oxid ergibt nach Behandlung unter reduzierenden Bedingungen ebenfalls einen drastischen Anstieg der Magnetisierung, wie im Verlauf dieser Arbeit gemessen werden konnte. Die Magnetisierungskurve selbst ist wiederum gut mit einer Brillouin-Funktion für Ce³⁺-beschreibbar. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Abweichungen von der Stöchiometrie bei sehr geringen Sauerstoff-Partialdrücken sehr groß werden können und die bei Sauerstoffabgabe frei werdenden Elektronen den Valenzwechsel des Cer-Ions bewirken [52]. Sato et al [75] untersuchten die Reduktion von CeO₂ nach Ce₂O₃ in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Ab etwa 600°C beginnt der Zersetzungsprozeß und verläuft über verschiedene Zwischenphasen bis zum, magnetischen, Ce₂O₃.

Weitere durchgeführte Versuche zur Unterdrückung dieser möglichen Fremdphasen in SrCeO₃/5%Y, bei niedrigeren Temperaturen, führten zu keinem Ergebnis. Bei 600°C, in Wasserstoff-Wasser-Atmosphären getemperte Proben zeigten ebenfalls einen Anstieg der Magnetisierung. Allerdings konnte selbst nach einer Temperung von 72h noch kein Gleichgewichtszustand erreicht werden. Nach einem relativ schnellen Anstieg innerhalb einer Temperzeit von 1-2h Stunden (Wasserstoff-Einbau) geht der weitere Verlauf in einen zeitlichen Kriechprozeß über.

Es ist nun klar, daß diese möglichen Beiträge einer magnetischen Fremdphase Auswirkungen auf die Abhängigkeit der Magnetisierung vom Wasserstoff-Partialdruck haben können. Ohne die genaue Kenntnis der Wasserstoff-Partialdruckabhängigkeit und der zeitlichen Entwicklung des Fremdphasenanteils sind Korrekturen jedoch nicht

möglich. Die Auswirkungen auf die für die Leitfähigkeit entscheidenden Konzentrationen an Elektronen werden aufgrund der logarithmischen Skalen in den obigen Abbildungen jedoch nicht signifikant sein.

Ein anderes Verhalten wird anhand der Abbildung 5.7 deutlich. Es ist das Langzeitverhalten der Magnetisierung einer Probe nach Behandlung in verschiedenen Atmosphären gezeigt. Nach der Herstellung ist nur eine geringe Magnetisierung meßbar. Die H_2/H_2O -Behandlung bei $800^\circ C$ führt, wie bekannt zu einem starken Anstieg der Magnetisierung. Die Lagerung der Probe an Luft bei Raumtemperatur führt zu keiner Veränderung dieses Zustandes, da die Kinetik der Diffusionsprozesse bei diesen Temperaturen sehr langsam ist. Erst eine Behandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei hoher Temperatur ergibt praktisch einen vollständigen Rückgang der Magnetisierung auf den Ausgangswert, der dann wiederum zeitlich konstant ist. Weitere Temperungen in reduzierender Atmosphäre führen zu einem erneuten Anstieg der Magnetisierung, wie in Abbildung 5.7 für eine $600^\circ C$ -Temperung gezeigt. Der letzte Punkt in dieser Abbildung wurde nach einer Glühung bei $800^\circ C$ gemessen und liegt ungefähr auf dem Niveau der ersten Temperung.

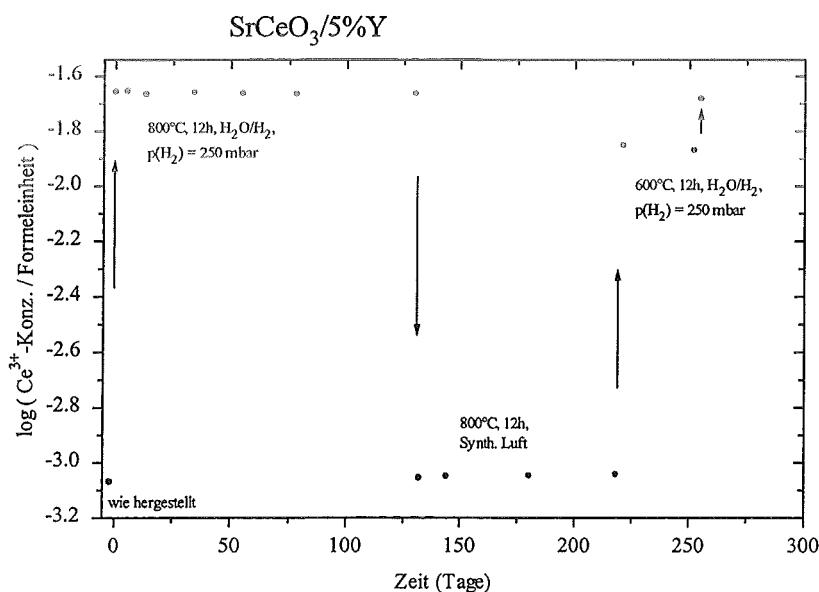


Abb. 5.7

Ce^{3+} -Konzentration nach verschiedenen Behandlungen als Funktion der Lagerzeit der Probe an Luft bei $20^\circ C$. Die Temperatur bei der magnetischen Messung betrug immer 1.8K.

Durchgeführte Messungen an H_2 -behandelten dotierten und undotierten Bariumceraten und CeO_2 führten wie bei SrCeO_3 ebenfalls zu einem Anstieg der Magnetisierung, mit einer für Ce^{3+} -Ion charakteristischen Magnetisierungskurve. Inwieweit diese Zunahme auf die Erhöhung der Elektronenkonzentration gemäß den Defektgleichgewichten zurückzuführen ist oder ursächlich in Instabilitäten der Substanzen gegenüber reduzierenden Atmosphären zu suchen ist, läßt sich nicht eindeutig sagen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß Messungen an dem System SrCeO_3 , undotiert und dotiert mit Yttrium einen starken Anstieg der Magnetisierung nach Behandlungen in reduzierender Atmosphäre und bei hohen Temperaturen zeigen. Aus der fehlenden Korrelation zu den Leitfähigkeitsmessungen in Kapitel 4 und der langsamen Kinetik der Gleichgewichtseinstellung folgt der Schluß, daß mit dieser Methode neben der Elektronenkonzentration sehr sensitiv die Bildung einer magnetischen Fremdphase gemessen wird.

5.5 Dotierung mit magnetischen Ionen der Lanthaniden

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen an SrCeO_3 , dotiert mit magnetischen Ionen der Selten Erden, vorgestellt. Betrachtet wurden Holmium, Thulium, Terbium und Gadolinium.

5.5.1 Ergebnisse

In der folgenden Abbildung 5.8 ist die Magnetisierung von SrCeO_3 , jeweils dotiert mit 5% Holmium und 5% Thulium gezeigt. Die fünf Magnetisierungskurven bei 1.8K-5.4K liegen in beiden Fällen dicht beieinander. Bei einem Magnetfeld von 7 Tesla beträgt die Magnetisierung $0.25\mu_B$ und $0.09\mu_B$, jeweils pro Formeleinheit. Es ist noch keine Sättigung der Magnetisierung erreicht.

Das Verhalten bei hohen Temperaturen wird durch die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen wiedergegeben (Abbildung 5.9). Wie aus dieser Messung geschlossen werden kann, zeigen die Proben im Temperaturbereich oberhalb von etwa 100K strenges *Curie-Weiss*-Verhalten. In Abbildung 5.9 ist zur besseren Darstellung des Hochtemperaturbereiches die reziproke spezifische Suszeptibilität angegeben. Gemessen wurde bei einem Magnetfeld von 0.07 Tesla.

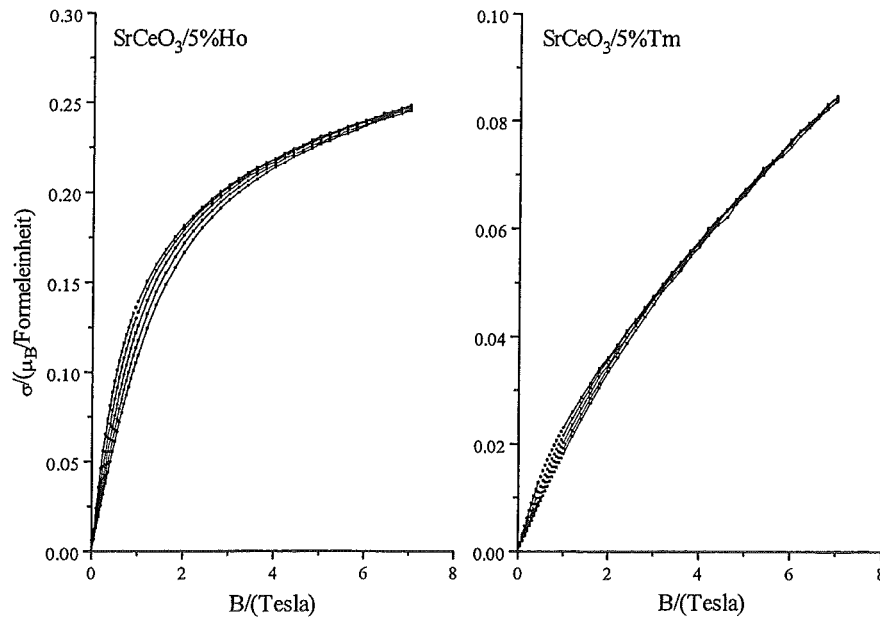


Abb. 5.8
Magnetisierung von $\text{SrCeO}_3/5\%R$ ($R = \text{Ho}, \text{Tm}$) bei 1.8K-5.4K

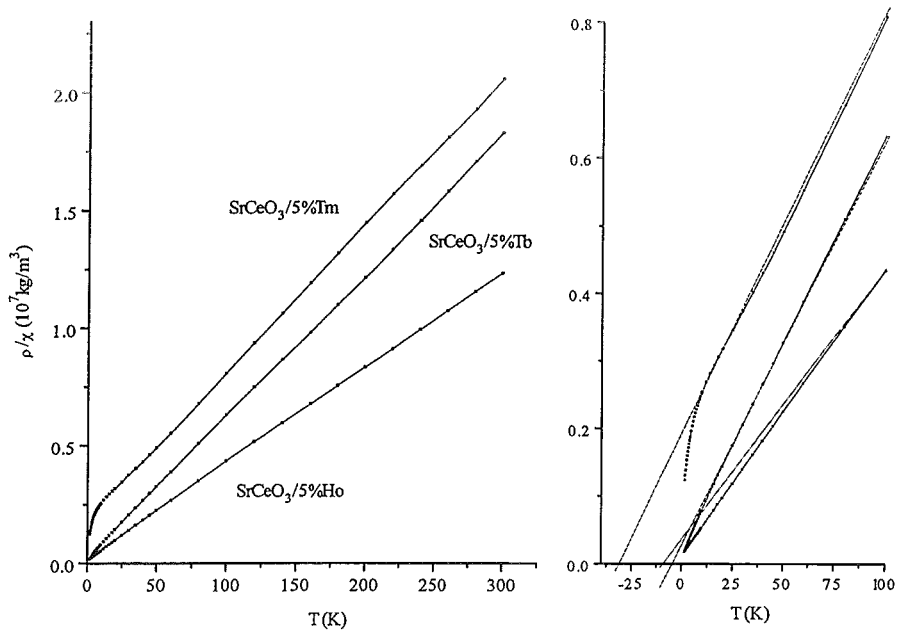


Abb. 5.9
Temperaturabhängigkeit der reziproken Massenssuszeptibilität von $\text{SrCeO}_3/5\%R$ ($R = \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Tb}$). Im rechten Teil ist der Tieftemperaturbereich mit den jeweiligen Extrapolationsgeraden des Hochtemperaturbereiches vergrößert dargestellt.

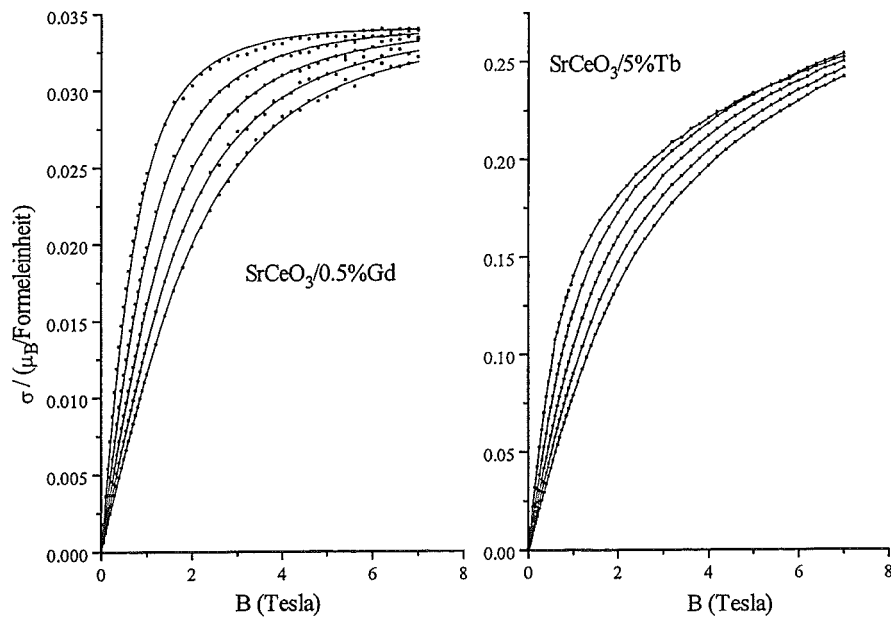


Abb. 5.10

Magnetisierung von SrCeO₃ bei 1.8-5.4K, dotiert mit 5% Terbium und 0.5% Gadolinium

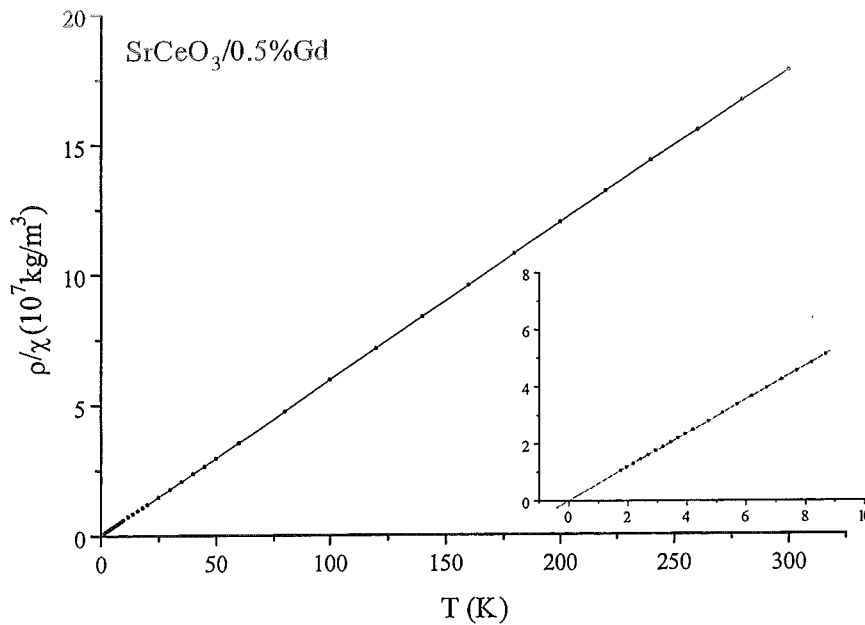


Abb. 5.11

Reziproke Massensuszeptibilität der SrCeO₃/0.5%Gd-Probe. Gemessen bei einem Magnetfeld von 0.07 Tesla.

Neben den Ergebnissen der Holmium und Thulium dotierten Proben ist zusätzlich die reziproke spezifische Suszeptibilität einer 5% Terbium dotierten Probe dargestellt. Der Verlauf der Magnetisierung dieser Probe ist denen aus Abbildung 5.8 ähnlich und noch einmal im rechten Teil der Abbildung 5.10 aufgezeigt.

Die reziproken Suszeptibilitäten lassen sich für hohe Temperaturen durch eine Gerade anpassen, nach Extrapolation zu tiefen Temperaturen erhält man aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse die paramagnetische *Curie*-Temperatur.

Im rechten Teil der Abbildung 5.9 ist dies für die drei Dotieratome Ho, Tm und Tb veranschaulicht. Aus der Geradensteigung ergibt sich gemäß Gleichung 5.11 und 5.12 näherungsweise die Konzentration der Dotieratome.

Im Gegensatz zu den bisherigen Ausführungen sind die Magnetisierungskurven für die Gadolinium dotierte Probe sehr gut mit einer *Brillouin*-Funktion beschreibbar.

Auf der linken Seite in Abbildung 5.10 ist für die Temperaturen 1.8-5.4K die Magnetisierung pro Formeleinheit in Abhängigkeit des äußeren Feldes dargestellt. Zu beachten ist, daß die Dotierung nur 0.5% betrug. Quantitativ gleiche Resultate ergeben sich jedoch auch für höhere Dotierungen bis zu mehreren Molprozenten Gadolinium. Abbildung 5.11 zeigt die reziproke Massensuszeptibilität dieser Probe. In der Ausschnittsvergrößerung ist das sehr gute *Curie-Weiss*-Verhalten mit einer sehr kleinen *Curie*-Temperatur von nur 0.02K erkennbar.

5.5.2 Diskussion

Außer bei der Gadolinium dotierten Probe erreichen die Magnetisierungen bei tiefen Temperaturen (1.8K) keine Sättigung. Diese Werte betragen nach den Ausführungen im theoretischen Teil für das Ho^{3+} -Ion $10\mu_B$, für das Tm^{3+} -Ion $7\mu_B$ und für das Tb^{3+} -Ion $9.7\mu_B$. Ausgehend von der eingewogenen 5%-Konzentration dieser Ionen in den Proben ist eine Sättigungsmagnetisierung von $0.5\mu_B/\text{Formeleinheit}$ (Ho^{3+}), $0.35\mu_B/\text{Formeleinheit}$ (Tm^{3+}) und $0.48\mu_B/\text{Formeleinheit}$ (Tb^{3+}) zu erwarten. Wie den Abbildungen 5.8 und 5.10 zu entnehmen, sind bei einem Magnetfeld von 7 Tesla diese Werte bei weitem nicht erreicht. Ebenso wenig ist eine Anpassung der Magnetisierungskurven gemäß der mit den g- und J-Werten der entsprechenden Ionen berechneten Brillouin-Funktion möglich. Die bei diesen geringen Temperaturen auftretenden Effekte lassen auf eine zunehmende Bedeutung von Kristallfeldeffekten oder Ordnungsphänomenen schließen.

Gestützt wird diese Annahme durch das *Curie-Weiss*-Verhalten bei hohen Temperaturen. Aus den Geradenanpassungen ergeben sich nach Gleichung 5.11 die

paramagnetischen *Curie*-Temperaturen und die Konzentrationen der Dotieratome, wobei die Wertigkeit des betrachteten Ions bekannt sein muß.

Betrachten wir zuerst die *Curie*-Temperaturen, bei denen eine eindeutige Tendenz erkennbar ist. In gleichem Ausmaß wie von Terbium über Holmium bis zum Thulium diese zunimmt (Abb. 5.9), verlaufen die Magnetisierungskurven bei den verschiedenen Meßtemperaturen immer dichter zusammen, wie aus den Abbildungen 5.8 und 5.10 klar hervorgeht. Andererseits folgen die Magnetisierungskurven der Gadolinium dotierten Probe mit einer sehr kleinen *Curie*-Temperatur von 0.02K sehr gut der Theorie.

Die Konzentrationen der Ionen ergeben sich entsprechend Gleichung 5.11 unter der Annahme einer effektiven Anzahl Bohrscher Magnetonen aus der Steigung von $1/\chi$ gegen die Temperatur. Nach Gleichung 5.10 wird diese effektive Magnetonenzahl über den g- und J-Faktor durch die Wertigkeit bestimmt. Da die Dotieratome als dreiwertige Ionen vorliegen sollten, kann unter diesen Voraussetzungen die Konzentration bestimmt werden.

Für Thulium erhält man mit dem theoretischen Wert $n_B = 7.57$ eine Konzentration von 4.7mol% in guter Übereinstimmung mit der Einwaage. Analog berechnet sich für Holmium mit $n_B = 10.6$ die etwas niedrigere Konzentration von 4 mol%. Die chemischen Analyse an einer Probe dieser Charge ergab eine Konzentration von 4.5 mol%. Überraschend niedrig ist die bestimmte Konzentration für dreiwertige Terbium-Ionen. Mit $n_B = 9.7$ ergeben die Daten einen Wert von nur 3.1 mol%. Demgegenüber steht eine aus der chemischen Analyse berechnete Konzentration von 4.8 mol% in guter Übereinstimmung zur Einwaage. Die Fragestellung bleibt, ob Terbium nicht auch als vierwertiges Ion vorliegen kann (in dem Ausgangsoxid Tb_4O_7 liegt Tb mischvalent vor, im Gegensatz zu den anderen Oxiden der Form R_2O_3 , $R = Ho, Tm, Gd$). Berechnet man die theoretische Konzentration für vierwertige Terbium-Ionen, mit dann einer anderen effektiven Magnetonenzahl $n_B = 7.9$, so resultiert daraus eine Konzentration von 4.6 mol%. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit dem der chemischen Analyse überein. Bestätigt werden diese Ergebnisse durch Messungen von Hinatsu [53] an den Perowskiten $SrTbO_3$ und $BaTbO_3$. Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität und aus EPR-Studien konnte dieser eindeutig das Vorhandensein vierwertiger Terbium-Ionen in den genannten Verbindungen nachweisen. Die in dieser Arbeit angegebene antiferromagnetische Übergangstemperatur für $SrTbO_3$ liegt etwa bei 30K. Die Terbium-Ionen in beiden Verbindungen können durch vierwertige Cer-Ionen kontinuierlich zwischen 0 und 100% substituiert werden. Mit zunehmender Verdünnung der Terbium-Ionen sollte die *Curie*-Konstante Null erreichen und die Wechselwirkungen zwischen den

Terbium-Ionen kleiner werden. Tatsächlich zeigt sich bei den hier durchgeführten Messungen eine *Curie*-Temperatur von etwa 5K.

Yoshimura et al. [83] untersuchten schon 1974 die Stabilisierung der hohen Valenzzustände von normalerweise Mischvalenten Ionen (Tb, Pr) auf B-Plätzen der Perowskit-Struktur ABO_3 . Nach deren Ausführungen sind hohe Valenzzustände direkt mit der Stärke des Potentials des jeweiligen Gitterplatzes korreliert. B-Plätze der Perowskit-Struktur haben nun ein im Vergleich zu anderen Symmetrien besonders starkes Potential.

Für das Oxid als Ganzes bedeutet diese Konfiguration, daß die Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration Null ist. Um, unter dem Aspekt der Protonenleitung, Sauerstoff-Leerstellen zu erzeugen, ist eine Dotierung mit Terbium-Ionen also nicht zu empfehlen.

Diskutieren wir jetzt noch die Gadolinium dotierte Probe. In der Abbildung 5.10 ist sehr schön zu erkennen, wie isotherme Meßpunkte durch eine für Gd^{3+} -Ionen charakteristische Brillouin-Funktion zu beschreiben sind. Zur Anpassung der Kurven bei den verschiedenen Temperaturen ist nur ein Parameter notwendig. Da bei dem dreiwertigen Gadolinium-Ion der Gesamtbahndrehimpuls $L=0$, ist das magnetische Moment ein reines Spinnmoment. Als Konsequenz der fehlenden L-S-Kopplung ergibt sich eine isotrope Verteilung der Spinnmomente, daraus resultierend die verschwindenden Kristallfeldeffekte. Aus dem Sättigungswert der Brillouin-Funktion läßt sich unter Berücksichtigung des vollen magnetischen Momentes eines Gd^{3+} -Ions von $7\mu_B$ sofort die Konzentration angeben, 0.48mol% in guter Übereinstimmung zur Einwaage. Ebenfalls ergibt sich die Konzentration von 0.47mol% aus der magnetischen Suszeptibilität unter Zugrundelegung einer effektiven Magnetonzahl von $n_B=7.94$.

Zum Abschluß dieses Kapitels soll noch darauf hingewiesen werden, daß SrCeO_3 -Proben mit einer 0.5mol% Konzentration an Holmium und Thulium präpariert wurden. Die Kurvenverläufe der Magnetisierung und Suszeptibilität ergaben qualitativ keine Veränderung und sind aus diesem Grund nicht noch einmal abgebildet. Die jeweilige Konzentration der Ionen konnten wiederum genau bestimmt werden.

6. Kapitel

Diffusionskoeffizienten

6.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der zeitlichen Analysen der Polarisations- und Depolarisations-Prozesse der Leitfähigkeitsmessungen von Kapitel 4 diskutiert. Die Erklärung des theoretischen Hintergrundes erfolgte in Kapitel 4 ausführlich und wird nicht nochmals wiedergegeben. Zum Verständnis sei daran erinnert, daß die Polarisation und Depolarisation einem exponentiellen Gesetz folgen, deren Exponent dem Diffusionskoeffizienten proportional ist.

Der Diffusionskoeffizient ist kein wahrer Komponenten-Diffusionskoeffizient. Bei jeder Diffusion von elektrisch geladenen Partikeln müssen zur Wahrung der lokalen Elektroneutralität wenigstens zwei mobile Spezies involviert sein. Gewöhnlich bezeichnet man diese als Diffusions-Paar [57]. Für ein solches Diffusions-Paar $i=1,2$ mit Ladungen z_i ist die Beziehung zwischen dem gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}$ und den Komponenten-Diffusionskoeffizienten des Teilchens i , D_i gegeben durch [58]

$$\tilde{D} = \frac{D_1 D_2 \left[c_1 + \left(\frac{z_2}{z_1} \right)^2 c_2 \right]}{D_1 c_1 + \left(\frac{z_2}{z_1} \right)^2 D_2 c_2} \quad 6.1$$

D_1, D_2 Komponenten-Diffusionskoeffizient von Spezies 1 und 2

c_1, c_2 Konzentration von Spezies 1 und 2

Gleichung 6.1 zeigt, daß der gemessene Diffusionskoeffizient $\tilde{D}$ ein gewichtetes Mittel der elementaren Komponenten-Diffusionskoeffizienten D_i ist. Rückschlüsse auf

den Komponenten-Diffusionskoeffizient einer Spezies sind näherungsweise nur dann möglich, wenn das elektrisch kompensierende Ion in der Majorität vorliegt und eine größere Mobilität besitzt. Dann wird $\tilde{D}$ nach Gleichung 6.1 praktisch nur durch den Diffusionskoeffizienten der Spezies, welche eine geringere Leitfähigkeit besitzt und in der Minorität ist, bestimmt. Es ist in jedem Fall wichtig, die Mobilitäten und Konzentrationen der involvierten Spezies zu analysieren.

6.2 Diffusionskoeffizienten

An dieser Stelle seien nun die Diffusionskoeffizienten vorgestellt, die aus den Relaxations-Prozessen der Leitfähigkeitsmessungen mit selektiv blockierender Elektrode bestimmt worden sind. Wie schon in der Einführung erklärt (Gleichung 6.1), ist dieser chemische Diffusionskoeffizient immer ein gewichteter Mittelwert der Selbst-Diffusionskoeffizienten wenigstens zweier Spezies. Es ist also wichtig zu verstehen, daß es sich bei den folgenden Angaben immer um chemische Diffusionskoeffizienten handelt. Nur in einigen Fällen ist der chemische Diffusionskoeffizient in guter Näherung der Selbst-Diffusionskoeffizient eines Defekts.

Generell sei darauf verwiesen, daß die Aktivierungsenergien der Diffusionskoeffizienten aufgrund der zum Teil nur bei 3 Temperaturen durchgeführten Messungen relativ große Fehler besitzen können.

Im folgenden werden die Daten, nach trockener und feuchter Atmosphäre getrennt, behandelt.

6.2.1 Trockene Atmosphären

In Abbildung 6.1 sind die in trockenen CO/CO₂- und O₂-Atmosphären aus dem Relaxationsprozeß bestimmten Diffusionskoeffizienten der SrCeO₃/5%Y-Probe gezeigt. Unter den vorliegenden Meßbedingungen kann von Sauerstoff-Leerstellen und Elektronen bzw. Elektronen-Löchern als dominierenden Defekten ausgegangen werden.

Die Abhängigkeit der Diffusion vom Sauerstoff-Partialdruck der umgebenden Atmosphäre war in dem untersuchten Bereich nicht signifikant. Diese Aussage gilt generell auch für die anderen Atmosphären, bei denen im Rahmen der Fehlergrenzen

der Datenauswertung keine eindeutigen Tendenzen zu erkennen waren. Es wurden deshalb die Daten bei einer festen Atmosphäre temperaturabhängig aufgetragen und daraus die Aktivierungsenergien bestimmt.

Wie der Abbildung 6.1 zu entnehmen, unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten der Messungen bei hohen und niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken nur sehr wenig. Aus den ähnlichen Daten in unterschiedlichen Atmosphären kann geschlossen werden, daß hier die Diffusion der Sauerstoff-Leerstellen die geschwindigkeits-bestimmende Größe ist. Der angegebene chemische Diffusionskoeffizient ist also in erster Näherung als Sauerstoff-Leerstellen-Diffusionskoeffizient anzusehen. Die aus der Temperaturabhängigkeit gemittelte Aktivierungsenergie der Sauerstoff-Leerstellen von etwa 0.75eV stimmt ebenfalls befriedigend mit den Daten der ionischen Leitfähigkeit in trockenem Sauerstoff überein.

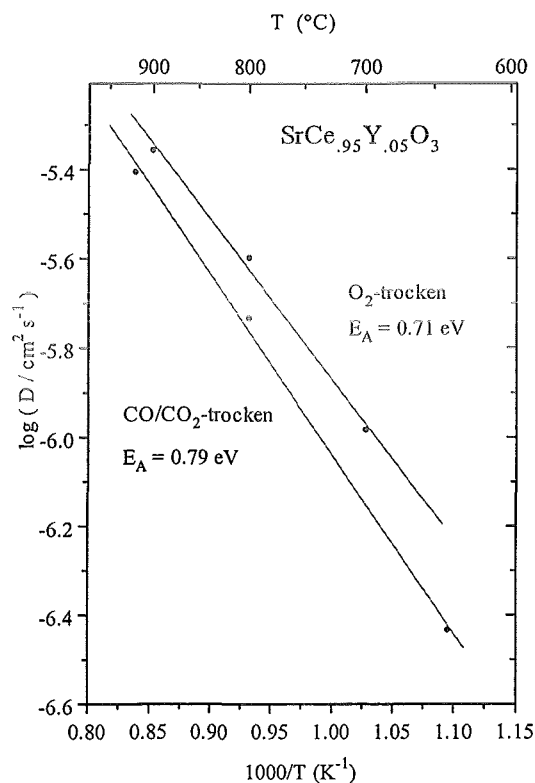


Abb. 6.1

Diffusionskoeffizient in trockener O_2 - und CO/CO_2 -Atmosphäre

Kreuer [61] gibt für die Sauerstoff-Leerstellen Diffusion in Gd-dotiertem BaCeO_3 eine Aktivierungsenergie von 0.8eV an. Bei 800°C wird der Diffusionskoeffizient etwa mit $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ angegeben, in guter Übereinstimmung zu den eigenen Daten für $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$.

6.2.2 Feuchte Atmosphären

In der Abbildung 6.2 sind die Temperaturabhängigkeiten der in feuchten Atmosphären bestimmten Diffusionskoeffizienten wiedergegeben. Wie für den trockenen Fall ist auch hier eine gute Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten der zwei verschiedenen Atmosphären zu erkennen.

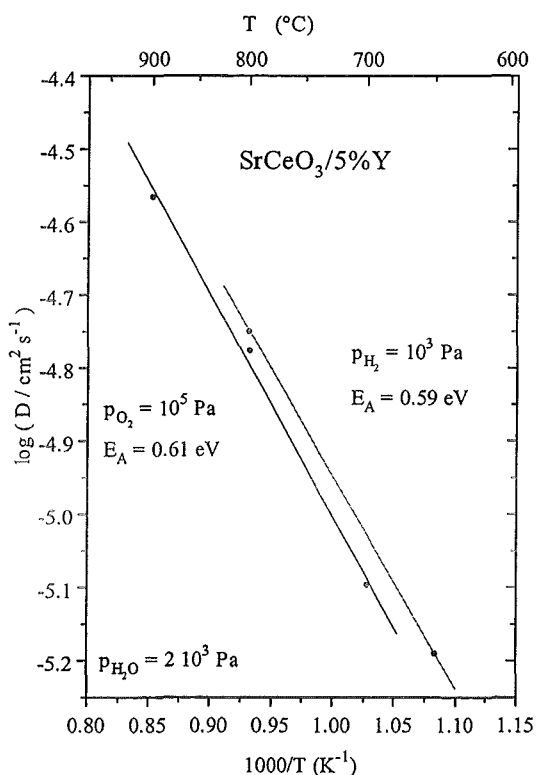


Abb. 6.2
Diffusionskoeffizienten in feuchtem Sauerstoff und Wasserstoff.

Die analoge Schlußfolgerung daraus ist, daß der gemessene Diffusionskoeffizient als der Protonen-Diffusionskoeffizient anzusehen ist. Die größeren Absolutwerte sowie kleineren Aktivierungsenergien gegenüber den in trockener Atmosphäre gemessenen Diffusionskoeffizienten belegen zudem diese Annahme.

Die aus den Relaxationsprozessen abgeleiteten Werte stehen in guter Übereinstimmung zu Literaturwerten für protonenleitende Perowskite. Kreuer [61] gibt, wiederum für das Gd-dotierte System BaCeO_3 , einen Protonen-Diffusionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ an. Dieser Wert ist gut vergleichbar mit den

eigenen Daten. Allerdings ist die angegebene Aktivierungsenergie von 0.45eV bedeutend niedriger als in $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$. Schober [93] erhält für 5%Yb dotierte SrCeO_3 - und SrZrO_3 -Proben Protonen-Diffusionskoeffizienten, die den in dieser Arbeit vorgestellten sehr ähnlich sind. Mit der Methode der quasielastischen Neutronenstreuung bestimmt gibt schließlich Matzke [16], ebenfalls für 5%Yb dotiertes SrCeO_3 , Selbstdiffusionskoeffizienten der Protonen an, die nur geringfügig über den eigenen gemessenen Daten liegen. Die angegebene Aktivierungsenergie von 0.61eV ist ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit den eigenen Werten.

Zusammenfassend lassen sich die ermittelten Protonen- und Sauerstoff-Leerstellen-Diffusionskoeffizienten in folgender Tabelle darstellen.

Probe	Atmosphäre	Aktivierungsenergie	D_0 [cm^2s^{-1}]
$\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$	CO/CO_2 -trocken	0.79eV	$1.0 \cdot 10^{-2}$
$\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$	O_2 -trocken	0.71eV	$5.2 \cdot 10^{-3}$
$\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	0.59eV	$9.1 \cdot 10^{-3}$
$\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	0.61eV	$1.1 \cdot 10^{-2}$

Tab. 6.1

Aus der Depolarisation bestimmte Sauerstoff-Leerstellen- (1. und 2. Zeile) und Protonen- (3. und 4. Zeile) Diffusionskoeffizienten.

Zum Abschluß dieses Kapitels kann festgehalten werden, daß aus den Messungen der Relaxation polarisierter Proben die Bestimmung chemischer Diffusionskoeffizienten möglich war. Diese können, abhängig von der Gleichgewichtsatmosphäre als Sauerstoff-Leerstellen- oder Protonen-Selbstdiffusionskoeffizienten interpretiert werden.

Kapitel 7

Impedanzspektroskopie

7.1 Einleitung

Die Impedanzspektroskopie ist eine routinemäßig anwendbare Standard-Meßmethode zum Studium von elektrischen Eigenschaften elektrochemischer Systeme. Sie gestattet eine schnelle Bestimmung und Trennung der bei einem System involvierten Prozesse. Besonderes Interesse hier galt der Messung der Volumen oder Bulk-Leitfähigkeit und der Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4. Dazu wurden temperaturabhängige Impedanzmessungen in verschiedenen definierten Atmosphären durchgeführt. Nach einer kurzen Darstellung der Theorie werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

7.2 Theorie

7.2.1 Impedanzspektroskopie

Als Impedanz versteht man den komplexen Wechselstromwiderstand eines vorgegebenen Systems. Diese wird für einen großen Frequenzbereich gemessen, woraus sich Aussagen über Phänomene mit sehr unterschiedlichen Zeitkonstanten machen lassen. Eine wichtige Anwendung besteht in der Bestimmung von Bulkleitfähigkeiten und deren Separierung von anderen Einflüssen wie Korngrenzenleitung und Elektrodenprozessen.

Bei der Impedanzspektroskopie wird die Antwort des Systems auf eine äußere Anregung gemessen. Bei den Untersuchungen hier erfolgte diese Anregung mit einer

Kapitel 7: Impedanzspektroskopie

sinusförmigen Spannung. Die Strom-Antwort des Systems und deren zeitliche Verschiebung wird gemessen.

Auf die Anregung

$$U(\omega) = U_0 \cos(\omega t) = \operatorname{Re}(U_0 \exp^{i\omega t}) \quad 7.1$$

reagiert das System mit einer phasenverschobenen Stromamplitude

$$I(\omega) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) = \operatorname{Re}(I_0 \exp^{i\omega t + \varphi}) \quad 7.2$$

U_0, I_0 Spannungs- und Stromamplituden

$\omega = 2\pi f$ Kreisfrequenz

φ Phasenverschiebung

Die komplexe Impedanz ist analog zu einem ohm'schen Widerstand der Quotient aus (komplexer) Spannung und Strom. Komplexe Erweiterung der Gleichungen 7.1 und 7.2 ergibt

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \exp^{i\omega t}}{I_0 \exp^{i\omega t + \varphi}} = Z_0 \exp^{-i\varphi} \\ &= Z_0 \cos\varphi - iZ_0 \sin\varphi = Z' - iZ'' \end{aligned} \quad 7.3$$

Z', Z'' Realteil und Imaginärteil der Impedanz

Die Auswertung eines Impedanzspektrums erfolgt durch Anpassung eines physikalischen Modells des Systems, welches eine Kombination verschiedener Bauteile wie ohm'scher Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten darstellt. Jedes Element repräsentiert verschiedene physikalische Eigenschaften des Systems. So kann man zum Beispiel einen Festelektrolyten mit seiner geometrischen Kapazität durch ein parallelgeschaltetes RC-Glied darstellen (Abbildung 7.1), welches einen charakteristischen Halbkreis im Impedanzspektrum liefert. Analoge Betrachtungen gelten für die Korngrenzenleitung der polykristallinen Substanzen. Diese zeigt sich bei niedrigen Temperaturen durch einen separaten Halbkreis im Spektrum. Mit zunehmender Temperatur wird dieser Korngrenzenhalbkreis schnell kleiner und ab etwa 500°C verschwindet er. Die Auswertung erfolgte dann durch das in Abbildung

7.1 dargestellte vereinfachte Modell, welches die gesamte Bulk (Volumen) und Korngrenzenimpedanz durch ein RC-Element simuliert. Da bei hohen Temperaturen die Korngrenzen sehr gut leitend werden, wird also in erster Näherung die wahre Bulk-Leitfähigkeit bestimmt [62]. Da hier primäres Interesse an den Leitfähigkeiten bei höheren Temperaturen bestand, erfolgte die Auswertung der Daten mit diesem Ersatzschaltbild.

7.2.2 Dielektrische Relaxation

Zusätzliche Informationen über den Transportmechanismus können aus Messungen der dielektrischen Relaxation gewonnen werden. Diese Methode ergänzt die Impedanzspektroskopie und liefert Aussagen über die lokale Bewegung von zu elektrischen Dipolen gebundenen Defektpaaren. Als dielektrische Relaxation wird die Umorientierung dieser Dipole unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Wechselfeldes bezeichnet. Die zusätzlich zur thermischen Bewegung gerichteten induzierten Reorientierungen führen zu einem Verlust an elektrischer Energie des äußeren Feldes, falls die Frequenz dieses Wechselfeldes mit der Eigenfrequenz des Dipols in Resonanz ist. Die mathematische Beschreibung des Sachverhalts erfolgt mit dem Verlustwinkel $\tan \Phi$. Gemessen wird dieser Verlustwinkel als Funktion der Frequenz bei konstanter Temperatur.

In Oxiden handelt es sich bei den Defekten überwiegend um Sauerstoff-Leerstellen, die mit benachbarten Gitter oder Dotieratomen Assoziate bilden [63]. Den Reorientierungen dieser Defektassoziate werden die gemessenen Verlustmaxima zugeordnet. Die Messungen können also Aussagen über die kurzreichweitige, lokale Bewegung dieser Defekte liefern.

Für atomare Defekte kann der Verlustwinkel durch ein Debye-Maximum beschrieben werden

$$\tan \Phi = \Delta \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad 7.4$$

Der Verlustwinkel $\tan \Phi$ ist im wesentlichen der Energieverlust, τ die Relaxationszeit und Δ die Relaxationsstärke. Das Maximum von Gleichung 7.1 liegt bei $\omega \tau = 1$ und beträgt $\Delta/2$. Die Relaxationsstärke ist eine Funktion des Dipolmomentes des Defektes und läßt sich schreiben als

$$\Delta = \frac{c_d \mu^2}{3 \varepsilon_0 \varepsilon_r v k_B T} \quad 7.5$$

c_d	Konzentration an Dipolen
μ	Dipolmoment
v	Volumen pro Formeleinheit

Von der Temperaturabhängigkeit der Frequenz $\omega_{\max}$, bei der der Verlustwinkel $\tan \Phi$ seinen Maximalwert besitzt kann die Aktivierungsenergie des zugrundeliegenden Relaxationsprozesses bestimmt werden. Aufgrund der im allgemeinen thermisch aktivierten Reorientierungsprozesse dieser Defekte läßt sich die Relaxationszeit $\tau = \omega^{-1}$ durch einen Arrhenius-Ansatz darstellen

$$\ln\left(\frac{1}{\omega_{\max}}\right) = \ln(\tau_0) + \frac{E_A}{kT} \quad 7.6$$

E_A	Aktivierungsenergie des Reorientierungsprozesses
τ_0	Relaxationszeit für den Grenzfall unendlich hoher Temperaturen.

Aus den Daten der Impedanzspektroskopie ergibt sich der dielektrische Verlustwinkel durch den Quotienten aus Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz.

$$\tan \Phi = \frac{|Z'|}{|Z''|} = \cot \varphi \quad 7.7$$

7.3 Experimenteller Aufbau und Datenauswertung

Der Impedanzmeßplatzes ähnelte in weiten Teilen dem in Kapitel 4 beschriebenen Aufbau und soll daher nicht noch einmal im Detail beschrieben werden. Hauptkomponenten der ganzen Anlage waren ein horizontal aufgestellter Rohrofen, eine Gasversorgungsanlage für Argon, Sauerstoff und Wasserstoff. Wahlweise konnten die Gase getrocknet oder mit definiertem Wasserdampf-Partialdruck durch die Anlage geleitet werden.

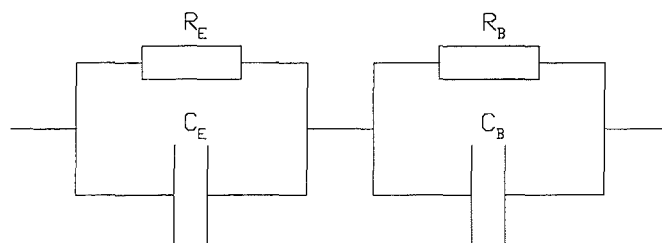
Die Impedanzmessung erfolgte mit einem kommerziellen Impedanzanalysator *SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analysator* der Firma *Schlumberger*. Ein Generator regt das zu untersuchende System mit einer generierten sinusförmigen Wechselspannung an. Die Antwort des Systems wird mit einem In-Phase und einem um 90° phasenverschobenen Referenzsignal multipliziert. Die Produkte werden über eine vorgegebene Zyklenzahl integriert. Aus dem In-Phase und 90° Signal ergeben sich Realteil und Imaginärteil der Impedanz. Da das Gerät mit 3 Analysatoren ausgestattet war, erfolgte die Spannungs- und Strom-Messung mit getrennten Analysatoren. Der komplexe Quotient der beiden Analysator-Meßwerte ist die Impedanz.

Die Vermeidung des Widerstandes der Zuleitungen gewährleistete eine Vier-Draht-Methode zum stromlosen Abgriff der Spannung.

Die Proben hatten Pellet-Form mit einem Durchmesser von $\approx 10\text{mm}$ und einer Dicke von $\approx 1\text{mm}$. Die Platin-Elektroden wurden aufgekittet und bei 1000°C eingebrannt.

Der Meßablauf geschah nach folgendem Schema. Dem Heizprozeß auf 800°C in der gewünschten definierten Atmosphäre folgte eine 10-stündige Haltezeit bei dieser Temperatur. Die Aufnahme mehrerer Impedanzspektren in dieser Zeit dienten der Kontrolle der Einstellung des Gleichgewichtes. Anschließend erfolgte die Temperatursteigerung auf 1000°C . Nach einer Haltezeit von 2 Stunden begannen die Impedanzmessungen. In 50°C Temperaturschritten wurden bis etwa 200°C herab nach jeweils 2 Stunden Haltezeit bei der jeweiligen Temperatur Impedanzspektren aufgenommen. Der Frequenzbereich erstreckte sich von 10^{-2}Hz bis 10^6Hz . Die anregende Wechselspannungsamplitude betrug 10mV . Die Messung bei einer Temperatur dauerte etwa 30min.

Die Datenauswertung erfolgte mit der *Equivalent Circuit-Software Version 4.51* von Boukamp [64]. Die Parameter eines vorgegebenes Ersatzschaltbild paßt das Programm nach der *Nonlinear-least-square-fit-Methode* nach Marquardt [65] den Impedanzspektren an.



R_E, R_B Elektroden- und ohm'scher Bulk- (Volumen) Widerstand
 C_E, C_B Elektroden und Bulk- (Volumen) Kapazität

Abb. 7.1 Ersatzschaltbild zur vereinfachten Spektreninterpretation

Wie schon unter Punkt 7.2.1 erwähnt, erfolgte die Datenauswertung der Impedanzspektren bei hohen Temperaturen mit einem vereinfachten Ersatzschaltbild nach Abbildung 7.1, da in diesem Fall die Korngrenzenwiderstände sehr klein werden. Der kombinierte Bulk/Korngrenzen-Widerstand ist in guter Näherung als wahrer Bulkwiderstand anzusehen. Unter Korngrenzenwiderstand ist in diesen Betrachtungen die Überführung von Ladungsträgern zwischen benachbarten Körnern über die Korngrenze hinweg zu verstehen. Daneben gibt es die Korn-parallele Leitung entlang Korngrenzenpfaden, die zu einem Kurzschluß der Korn-Leitfähigkeit führt. Da die Dimensionen von Korn und Korngrenzen mit etwa $10\mu\text{m}$ und 5nm sehr unterschiedlich sind, ist der Widerstand entlang der Korngrenzen aufgrund des geometrischen Faktors l/A doch groß. Für eine quantitative Abschätzung der Größenordnung empfiehlt sich die Beschreibung der Mikrostruktur mit einem *brick-layer-Modell* [66]. Bei dieser Simulation werden die Körner als Würfel der Kantenlänge l und der Abstand benachbarter Körner durch Korngrenzen der Dicke d modelliert.

Die Beschreibung der kombinierten Bulk/Korngrenzen-Leitfähigkeit und der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt erfolgte jeweils mit einem RC-Element. R_E ist der Durchtrittswiderstand und C_E die Doppelschichtkapazität der Grenzfläche. R_B und C_B sind Elektrolyt (Bulk)-Widerstand und eine vom Volumen des Dielektrikums abhängige Kapazität. Mit dem Elektrolyt-Widerstand R_B und den geometrischen Daten der Probe wurde die spezifische Leitfähigkeit nach

$$\sigma = \frac{d}{R_B A} \quad 7.8$$

berechnet, wobei d die Probendicke und A die Elektrodenfläche einer Seite der Probe ist.

7.4 Ergebnisse und Diskussion

Impedanzspektren für zwei verschiedene Temperaturen zeigen die Abbildungen 7.2 und 7.3. In der *Nyquist*-Darstellung werden bei niederen Temperaturen 3 Bereiche unterschieden. Von hohen zu niedrigen Frequenzen werden diese dem Volumen (Bulk), den Korngrenzen und den Grenzflächenprozessen Elektrode/Elektrolyt zugerechnet. Die Bulk und Korngrenzenhalbkreise sind durch RC-Glieder anzupassen.

In der Abbildung 7.2 ist der Korngrenzenhalbkreis nur im Ansatz in der Flanke des Bulk-Halbkreises zu erkennen. Das Impedanzverhalten der Grenzfläche ist durch ein weiteres RC-Element und ein Warburg-Diffusionselement (CPE) mit $n = 0.5$ zu beschreiben. In der zugehörigen *Bode*-Darstellung sind die unterschiedlichen Prozesse durch die Stufen des Frequenzverlaufes der Impedanz und den Maxima der Phasenverschiebung zu unterscheiden.

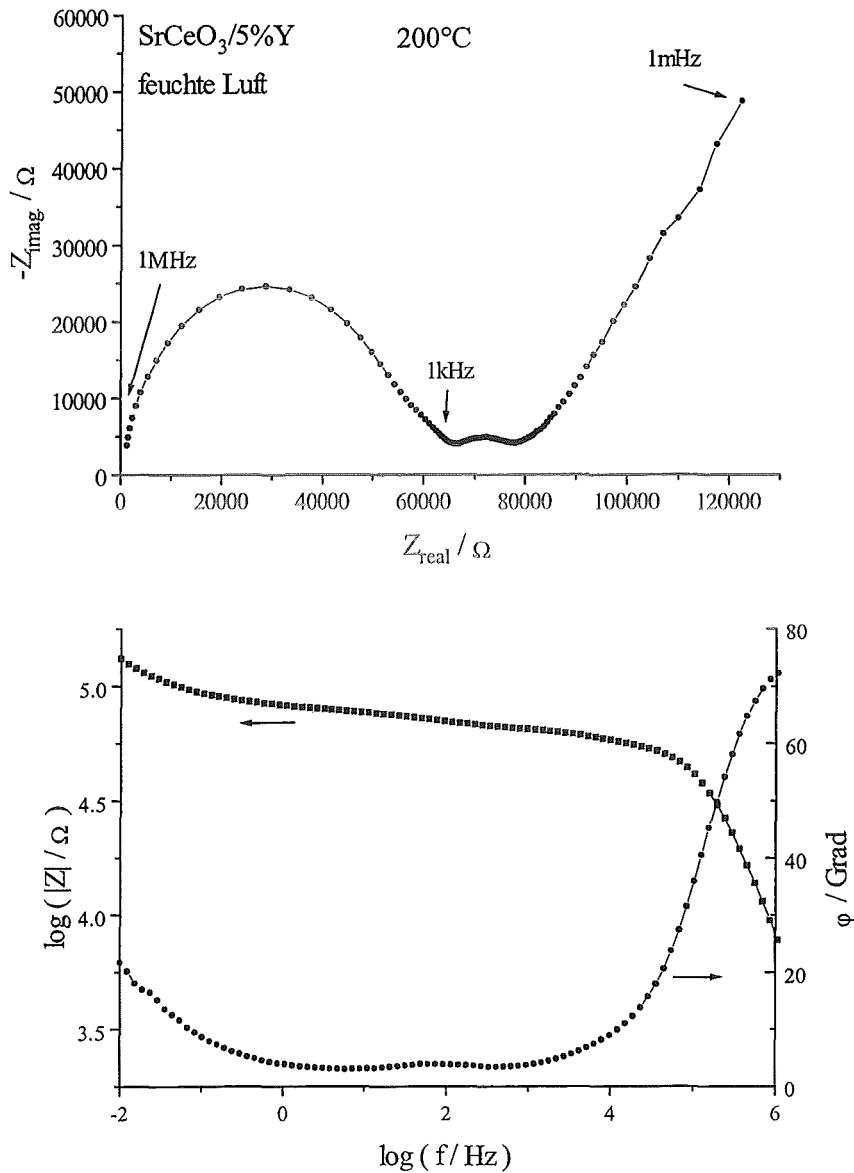


Abb. 7.2

Nyquist- und *Bode*-Diagramm von $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}$ in feuchter Luft bei 200°C

Jedoch sind die Stufen und Maxima in Abbildung 7.2 nicht gut ausgeprägt. Die Zuordnung der Halbkreise erfolgt durch die Größe und Temperaturabhängigkeit der Impedanzelemente, so gibt es z.B. für die Bulk- und Korngrenzen-Bögen charakteristische Kapazitäten.

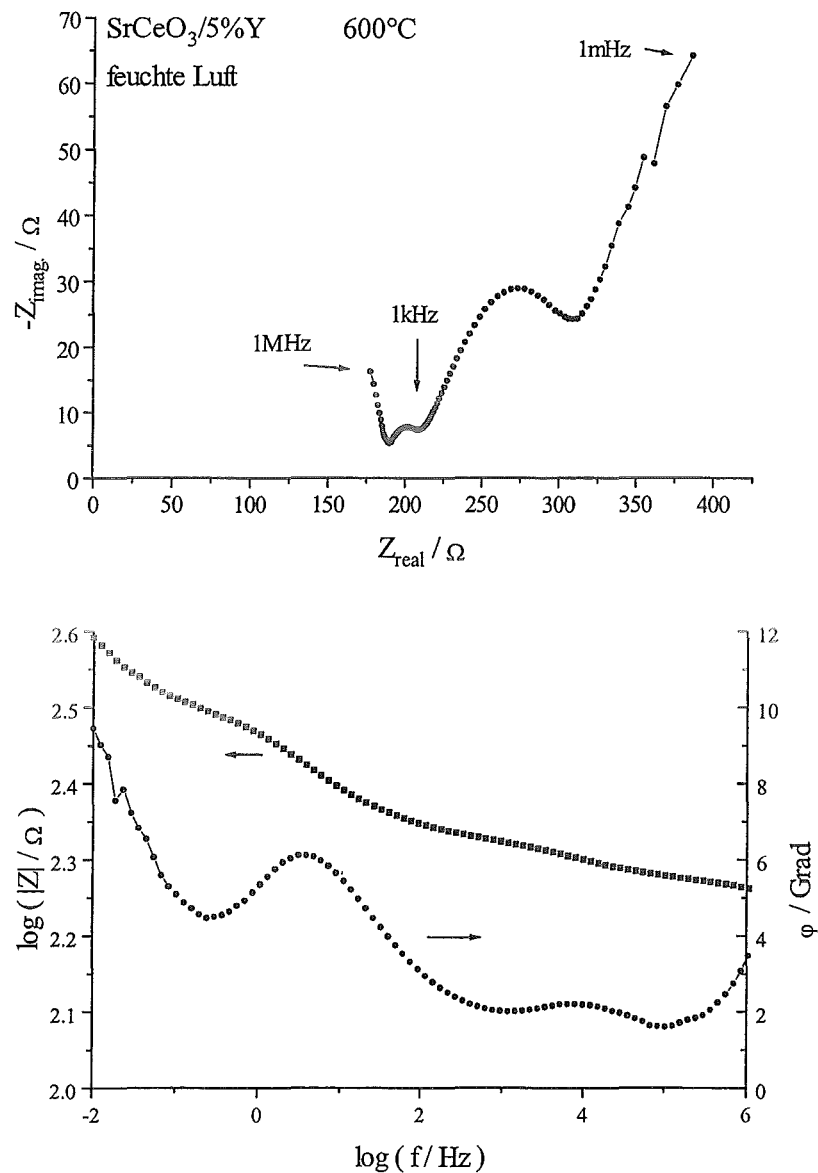


Abb. 7.3

Nyquist- und Bode-Diagramm von SrCeO₃/5%Y in feuchter Luft bei 600°C

Mit zunehmender Temperatur werden die Impedanzen schnell kleiner, entsprechend verschieben sich die Spektren zu höheren Frequenzen. Der Korngrenzenhalbkreis, der

bei 200°C durch den Bulk-Halbkreis verdeckt wurde, wird mit steigender Temperatur besser aufgelöst, wie für die Temperatur von 600°C in Abbildung 7.3 zu erkennen ist. Genauso wird aus der Abbildung deutlich, daß der Korngrenzenwiderstand bei 600°C wesentlich kleiner als der Bulk-Widerstand ist.

Mit weiter steigender Temperatur verschwindet der Bulk-Halbkreis vollständig, der Korngrenzen-Halbkreis ebenfalls. Die wahre Bulk-Leitfähigkeit ist nicht mehr meßbar. Es wird dann eine kombinierte Bulk/Korngrenzen-Leitfähigkeit gemessen, die bei guter Korngrenzen-Leitfähigkeit näherungsweise als Bulk-Leitfähigkeit anzusehen ist.

In der Abbildung 7.3 lassen sich in der *Bode*-Auftragung wiederum die jeweiligen Phänomene durch Stufen im Frequenzverlauf und durch Maxima der Phasenverschiebung erkennen, wobei diese deutlich ausgeprägter als bei 200°C sind.

Unterschiede für verschiedene Gasatmosphären treten vor allem im niederfrequenten Bereich auf. Dieser, für die elektrochemischen Prozesse an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche charakteristische Bereich reagiert sehr sensitiv auf die verschiedenen Atmosphären. Wie schon aus den Abbildungen 7.2 und 7.3 deutlich wird, ist das Impedanzverhalten der Grenzfläche in einer Sauerstoff-Atmosphäre durch zwei Elektrodenprozesse gekennzeichnet. In Wasserstoff dagegen ist der Durchtrittswiderstand vergleichsweise gering.

Aus diesen Diagrammen kann nun die Bulkleitfähigkeit bestimmt werden. Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Anpassung der Impedanzspektren, speziell bei hohen Temperaturen, wird die Aussagekraft der Ergebnisse herabgesetzt.

In Abbildung 7.4 sind die aus den Impedanzspektren ermittelten Daten der Volumenleitfähigkeit von $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ in verschiedenen Sauerstoff-Atmosphären temperaturabhängig wiedergegeben.

Als Vergleich sind die Werte der Gleichstrommessungen unter identischen Bedingungen eingetragen. Die hier gemessenen Proben und die aus Kapitel 4.6 wurden aus der gleichen Charge hergestellt. Wie den Abbildungen zu entnehmen, stimmen die mit der Impedanzspektroskopie ermittelten Leitfähigkeiten gut mit den Werten der Gesamtleitfähigkeit aus den Gleichstrommessungen von Kapitel 4 überein. Wie schon in Kapitel 4 bemerkt, erfolgten die Gleichstrommessungen in einer 4-Punkt-Geometrie, so daß der relativ große Elektrode/Elektrolyt-Grenzflächenwiderstand eliminiert ist.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit sich ergebenden scheinbaren Aktivierungsenergien betragen 0.86eV für die Messung in trockenem Sauerstoff und 0.74eV für die Messung in feuchter, synthetischer Luft.

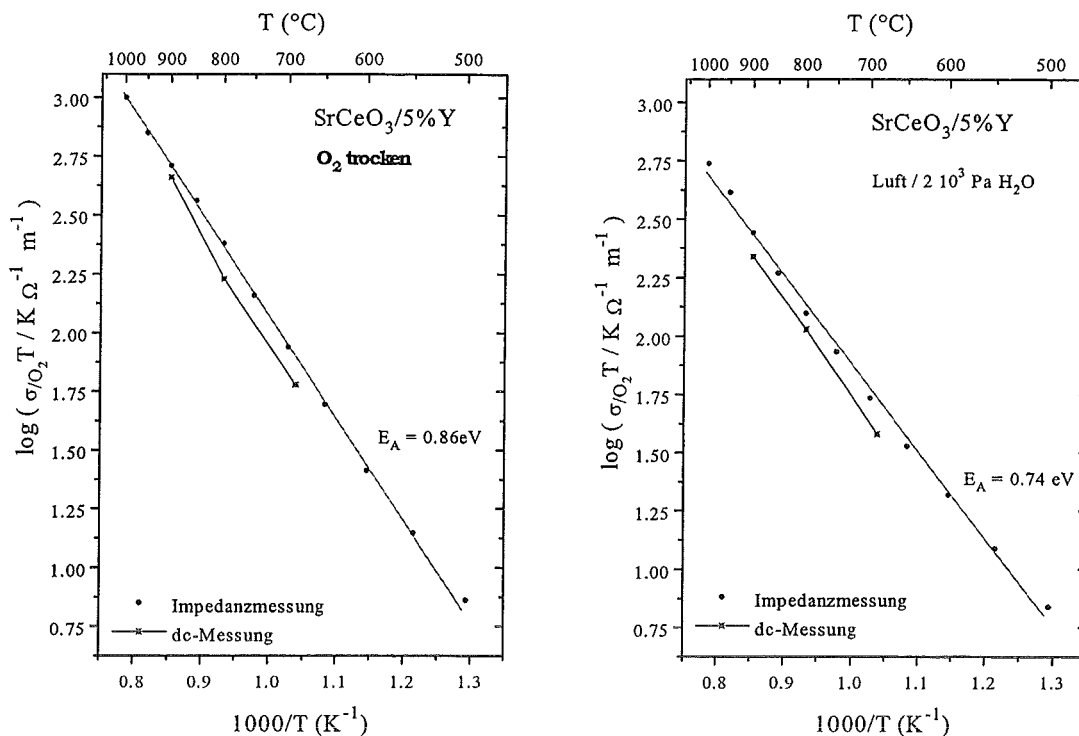


Abb. 7.4

Volumenleitfähigkeit von SrCeO₃/5%Y in trockenem Sauerstoff. (linkes Bild)
 und in synthetischer Luft mit 2·10³ Pa H₂O. (rechtes Bild)

Dielektrische Relaxation

Im weiteren sollen noch die Ergebnisse der dielektrischen Relaxation dargestellt werden. Abbildung 7.5 zeigt den dielektrischen Verlustwinkel in Abhängigkeit der Frequenz von SrCeO₃/5%Y in trockenem Sauerstoff.

Bei allen Temperaturen werden zwei Relaxationspeaks registriert, deren Maxima sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen verschieben. Die aus einer Arrheniusauftragung der Temperaturabhängigkeit der Relaxation sich ergebenden Aktivierungsenergien sind in Tabelle 7.1 angegeben.

Aufgrund der Meßbedingungen in protonenfreier Atmosphäre, kann von einem Relaxationsprozeß bei dem Sauerstoff-Leerstellen beteiligt sind, ausgegangen werden. Der einfachste vorstellbare Defekt ist die Konfiguration einer Leerstelle mit einem Dotieratom zu einer Hantel. Bei diesem Assoziations-Komplex führt die Leerstelle eine lokale Reorientierung um das unbewegliche Dotieratom aus.

Der in Abbildung 7.5 erkennbare höherfrequente Relaxationsprozeß steht in guter Übereinstimmung mit den Werten der mechanischen Relaxationsspektroskopie von

Zimmermann [59]. Sowohl aus der Frequenzlage der Relaxationspeaks als auch aus der Aktivierungsenergie der Dämpfungsmaxima von $\approx 0.8\text{eV}$ kann geschlossen werden, daß beide Methoden den gleichen Defekt detektieren.

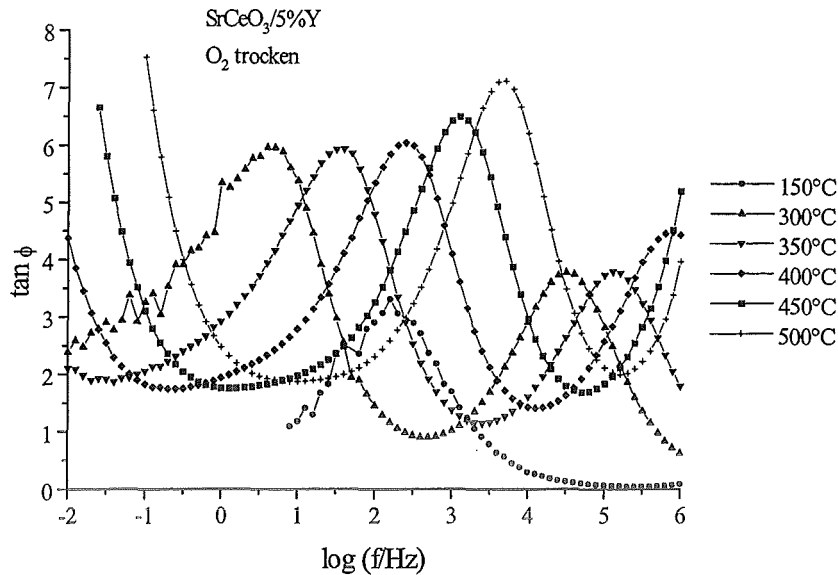


Abb. 7.5

Dielektrischer Verlust von $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}$ in trockener Atmosphäre.

Dies legt den Schluß nahe, daß der der mechanischen Relaxation zugrundeliegende Defektkomplex neben dem elastischen Dipol auch einen elektrischen Dipol aufweist. Für die vermutete Defekthantel Sauerstoff-Leerstelle/Dotieratom sind diese Bedingungen erfüllt.

	E_A	τ_0
O_2 trocken	0.83 eV	$1.9 \cdot 10^{-12}\text{s}$
O_2 trocken	1.31 eV	$5.7 \cdot 10^{-13}\text{s}$

Tab. 7.1

Die aus einer Arrhenius-Auftragung der dielektrischen Relaxation gewonnenen Aktivierungsenergien und Vorfaktoren.

Die Spektren der dielektrischen Relaxation unter feuchter Sauerstoff-Atmosphäre zeigten starke Unterschiede für nominell gleiche Proben. Aus diesem Grund wird auf

eine Darstellung an dieser Stelle verzichtet. Generell kann jedoch angenommen werden, das die Sauerstoff-Leerstellen unter feuchten Bedingungen mit OH^- -Ionen gefüllt sind. Eine denkbare, den auftretenden Relaxationen zugrundeliegende Reorientierung wäre in diesem Fall die lokale Bewegung eines Protons von einem Sauerstoff-Ion zum nächsten. Durch die elektrostatische Anziehung zwischen Hydroxyl-Ionen und Dotieratomen entspricht diese Reorientierung einer Bewegung des Protons um das Dotieratom über die Sauerstoff-Ionen. Ein Vergleich der gemessenen Daten mit denen der mechanischen Relaxationsspektroskopie von Zimmermann [59] erbrachte eine, jedoch nur sehr ungenaue, Übereinstimmung der Frequenzlagen einiger hochfrequenter Relaxationspeaks.

Ähnliche dielektrische Relaxationen konnten von Matzke [16] an trockenen und feuchten $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Yb}$ -Proben gemessen werden. Er ordnete den verschiedenen Relaxationsprozessen unterschiedliche Defektkonfigurationen zwischen Dotieratomen, Sauerstoff-Leerstellen und Protonen zu.

In einer zusammenfassenden Betrachtung kann davon ausgegangen werden, daß die Impedanzmessungen im wesentlichen die Daten der Gleichstrommessungen bestätigt haben. Sieht man von unvermeidbaren Fehlern in der Bestimmung der exakten Geometrie der Proben ab, liefern beide Methoden die gleichen Volumen (Bulk)-Leitfähigkeiten.

Kapitel 8

Infrarot- und Ramanspektroskopie

8.1 Einleitung

Es gibt zwei Effekte, die wesentliche Aussagen über die Molekülschwingungen erlauben, die Infrarot-(Absorptions-) Spektroskopie und die Raman-Spektroskopie.

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Absorption. Bei dieser Methode wird die Probe mit elektromagnetischer Strahlung aus dem infraroten Bereich ($\approx 200\text{-}2\mu\text{m}$) durchstrahlt. Bei diesen Wellenlängen liegen die Absorptionsfrequenzen der meisten Molekülschwingungen. Absorption erfolgt, wenn die Frequenz der eingestrahlten Welle ν_0 mit einer Schwingungsfrequenz $\nu_{\text{Schwingung}}$ übereinstimmt.

Die protonenleitenden Eigenschaften der hier untersuchten Keramiken hängen ganz wesentlich vom Einbau von Wassermolekülen in die Leerstellen des Perowskitgitters ab. Die Infrarotspektroskopie als schnelle und relativ einfache Methode gestattet einen qualitativen und näherungsweise auch quantitativen Nachweis der Hydroxyl-Ionen und deren Wechselwirkung mit benachbarten Ionen. Aus diesem Grund erfolgt in einer Vielzahl von Arbeiten über protonenleitende Perowskite der Nachweis der Wasserlöslichkeit durch Infrarotabsorption [67,68].

Ergänzt werden die Aussagen der Infrarot-Spektroskopie über das Schwingungsverhalten der Moleküle durch die Raman-Spektroskopie. Tritt eine Lichtwelle durch Materie, so erfolgt neben der Absorption auch noch Lichtstreuung. Ein kleiner Teil der einfallenden Energie Φ_0 (größenordnungsmäßig $\Phi_R \approx 10^{-4}\Phi_0$) wird in alle Raumrichtungen mit der ursprünglichen Frequenz ν_0 gestreut, die "Rayleigh-Streuung". Daneben tritt noch eine weitere schwächere Streustrahlung auf, die eine ausgesprochene Frequenzverteilung aufweist ($\Phi_{\text{Raman}} \approx 10^{-8}\Phi_0$). Strahlt man monochromatisches Licht ein, so erscheinen im Streuspektrum eine Reihe neuer

Linien deren Frequenz ν_{Raman} gegen die des einfallenden Lichtes ν_0 um bestimmte Beträge $\Delta\nu$ verschoben sind:

$$\nu_{\text{Raman}} = \nu_0 \pm \Delta\nu \quad 8.1$$

Die Verschiebungen sind unabhängig von der Frequenz des einfallenden Lichtes und stimmen zum Teil mit der Lage von Infrarot-Absorptionsbanden überein.

Der Ramaneffekt läßt sich als Stoßprozeß zwischen einem Molekül und einem Lichtquant der Energie $h\nu_0$ verstehen. Bei elastischer Streuung bleibt die Energie und damit die Frequenz des Lichtquants unverändert (Rayleigh-Streuung). Bei der unelastischen Streuung wird Energie zwischen den Stoßpartnern ausgetauscht (Raman-Streuung). Ist ΔE der Energieübertrag auf das Molekül, so lautet die Energiebilanz

$$h\nu_0 = \Delta E + h\nu_{\text{Raman}} \quad 8.2$$

Ist ΔE positiv, nimmt also das Molekül Energie auf, erhält man die nach niedrigeren Energien verschobenen Stokes'schen Linien. Aufgrund der geringen energetischen Abstände zwischen den Schwingungsniveaus sind diese bei normalen Temperaturen (RT) schon merklich angeregt. Eine Energieabgabe an den Primärstrahl ist deshalb ebenfalls möglich (ΔE negativ) und führt zu einer Verschiebung nach höheren Energien, den anti-Stokes'schen Linien. Bei der Ramanstreuung ist es wesentlich, daß die Energie der eingestrahnten elektromagnetischen Welle kleiner ist als die Anregungsenergie für den ersten elektronisch angeregten Zustand. Ist dies nicht der Fall so tritt Fluoreszenzstrahlung auf, die die Raman-Strahlung völlig überdeckt. Die Frequenz der eingestrahnten Welle muß daher im sichtbaren oder nahen UV-Bereich liegen. Wegen der schon genannten geringen Ausbeute und der Notwendigkeit monochromatischen Lichtes benutzt man Laserstrahlung zur Anregung.

Zur Beobachtung einer Kristallschwingung im Ramanspektrum muß sich der entsprechende Polarisierbarkeitstensor bei der Schwingung ändern. Bei bekannter Kristallsymmetrie lassen sich die einzelnen Normalschwingungen aus der Gruppentheorie ableiten. Für Perowskite siehe dazu die Arbeit von Fadini et al. [69]. Gitter der allgemeinen Struktur $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ sind für Ramanmessungen besonders gut geeignet, da wegen der Ladungsunterschiede zwischen A-Atomen und B-Atomen (gilt ebenso für Dotieratome D^{3+} auf dem B-Platz) in erster Näherung von isolierten BO_6 - und DO_6 -Oktaedern ausgegangen werden kann, deren Kopplung an das A-Atom-Untergitter relativ schwach ist. Aus der Spektrenanalyse sind daher Informationen

über die lokale Geometrie der BO_6 - und DO_6 -Oktaeder zu erhalten, wie in den Ergebnissen gezeigt werden wird.

8.2 Infrarotspektroskopie

8.2.1 Theorie und Probenpräparation

Die Infrarotspektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer der Firma *Nicolet* mit einer Auflösung von 4cm^{-1} in Transmission gemessen. Das durch die Software vorgegebene Verfahren zur Unterdrückung von etwaigen Störungen beruht auf der Differenzbildung zwischen einer geeigneten Referenzprobe und der zu untersuchenden Probe. Da hier primäres Interesse an der Absorption der eingebauten Hydroxyl-Ionen bestand, wurde als Referenzprobe immer eine getrocknete Probe gleichen Materials, wie die zu untersuchende Probe, benutzt. Da die Absorption von der Dicke der Probe abhängt, mußten Referenzproben und zu messende Proben gleiche Dicke aufweisen. Deren Präparation erfolgte durch Abschleifen kreisrunder Scheiben von etwa 10mm Durchmesser auf $350\mu\text{m}$ und anschließender mittiger Teilung. Die beiden Stücke dienten nach entsprechender Behandlung als Referenz- und Meßprobe. Die transmittierte Intensität I nimmt entsprechend einem exponentiellen Gesetz mit zunehmender Probendicke gemäß

$$I = \exp(-\alpha \cdot d) \quad 8.3$$

ab. Für die Absorption a bei einem Experiment mit Referenz- und Meßprobe läßt sich daher schreiben

$$a = -\ln\left(\frac{I_{\text{Meßprobe}}}{I_{\text{Referenzprobe}}}\right) \quad 8.4$$

Der Vergleich unterschiedlicher Proben wird durch Normierung auf eine "Standarddicke", üblicherweise von 1cm, möglich. Der Absorptionskoeffizient α ist dann gegeben durch

$$\alpha = \frac{a}{d} \quad 8.5$$

wobei d die Dicke der Probe in cm bedeutet.

Zur Trocknung der Referenzproben wurden diese 12h im Vakuum bei 800°C entgast, anschließend zur Einstellung eines definierten Gleichgewichtes mit der umgebenden Atmosphäre 10h in trockener synthetischer Luft behandelt und danach langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Für die zu messenden Proben ist eine möglichst hohe Hydroxyl-Konzentration sinnvoll. Aus diesem Grund erfolgte eine Beladung in synthetischer Luft mit einem Wasserdampf-Partialdruck von 40mbar. Nach einer Haltezeit bei 600°C von mehreren Stunden wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Aufgrund der negativen Lösungsenthalpie der Wassereinbaureaktion nimmt die Konzentration an Hydroxyl-Ionen beim Abkühlprozeß zu und man erreicht praktisch eine vollständige Sättigung. Zum eindeutigen Nachweis der Inkorporation von Wassermolekülen erfolgte in einem zweiten Schritt der Ionenaustausch des Protons mit dem Deuteron. Aufgrund der doppelten Masse dessen gegenüber dem Proton ist eine um $\sqrt{2}$ niedrigere Schwingungsfrequenz zu erwarten. Die Präparation erfolgte nach Entgasung der Proben im Vakuum in gleicher Weise wie bei der Beladung mit H₂O.

8.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 8.1 stellt die gemessenen IR-Spektren für SrCeO₃/5%Y dar. Für die H₂O beladene Probe ist eine deutliche Absorption zwischen 2300 und 3600cm⁻¹ zu erkennen, mit einem Maximum der Absorption bei 3300 Wellenzahlen. Außerhalb der Absorptionsbanden der OH-Schwingungen sollte aufgrund der Meßbedingungen (Referenz- und Meßprobe) die Absorption null sein. Der schwache Untergrund ist wahrscheinlich auf doch nicht vollkommen identische Meß- und Referenzproben zurückzuführen, wobei z.B. geringe Dickenunterschiede eine Restabsorption vortäuschen können. Bestätigt wird diese Annahme durch das identische Absorptionsprofil im Bereich zwischen 1000 und 1500 Wellenzahlen nach H₂O und D₂O Behandlung, in einem Bereich also der nicht durch den Einbau von OH- oder OD-Molekülen beeinflusst wird.

Nach einer Beladung der gleichen Probe in einer D₂O enthaltenden Atmosphäre ist die OH-Absorptionsbande vollständig durch die OD-Absorptionsbande ersetzt, erkennbar an der um $\sqrt{2}$ vergrößerten Absorptionswellenlänge gegenüber der H₂O beladenen Probe.

Die Frequenz der freien OH-Schwingung (ohne Wechselwirkung) liegt bei etwa 3500 Wellenzahlen und hat eine Breite von nur wenigen Wellenzahlen. Dieses Resultat

konnte zum Beispiel an sehr niedrig dotierten KTaO_3 -Einkristallen bei Raumtemperatur gemessen werden [70].

Im Gegensatz dazu sind die hier gemessenen OH-Banden über mehrere hundert Wellenzahlen verbreitert und zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Diese sehr breiten Absorptionsbanden sind ein deutlicher Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen OH-Gruppen, in Form von Assoziaten oder Wasserstoffbrückenbindungen [71]. Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen deutet darauf hin, daß die Protonen schwach an ein Sauerstoff-Ion des Gitters gebunden sind. Zu berücksichtigen ist, daß die hier behandelten Protonenleiter verhältnismäßig hoch dotiert sind und entsprechend auch eine hohe Konzentration an OH-Gruppen aufweisen können. Eine Betrachtung als "verdünntes System ohne Wechselwirkung" ist von daher nicht gegeben.

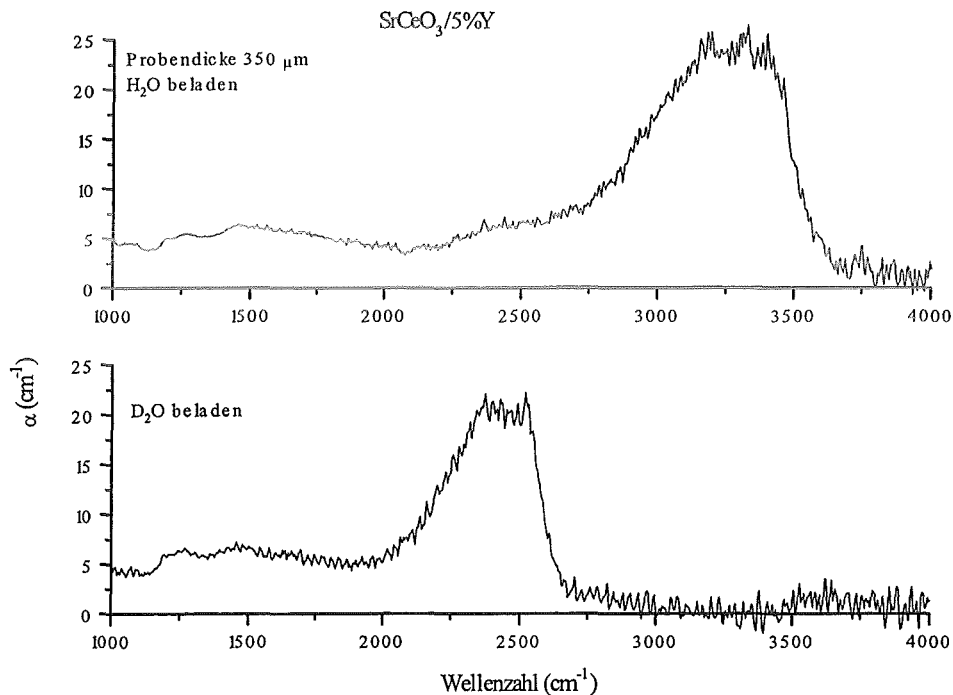


Abb. 8.1

Infrarot-Absorptionsspektrum einer $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}$ -Probe nach H_2O - und D_2O -Beladung. Meßtemperatur 25°C .

Unter der Annahme, daß die integrierte Absorption proportional zur Wasserstoff-Ionenkonzentration ist, läßt sich diese nach geeigneter Eichung bestimmen. Umgekehrt ist bei bekannter Eichung aus der integrierten Absorption der

Protonengehalt bestimmbar. Mit den Methoden der Thermogravimetrie und der quantitativen Entgasung konnte der Protonengehalt bestimmt werden. Da an den Proben für die Infrarotabsorption diese Untersuchungen nicht durchgeführt werden konnten, erfolgte die Bestimmung des Protonengehaltes an Proben gleicher Charge.

Der Eichfaktor ist durch das Verhältnis der Wasserstoff-Ionen-Konzentration zur integrierten Infrarot-Absorption

$$\frac{[H]}{I_{OH}} = \text{Eichfaktor} \quad 8.6$$

gegeben und für viele Substanzen ähnlich. Johnson [72] gibt für TiO_2 einen Wert von $1.16 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2$ an. Für Fe-dotierte KTaO_3 -Kristalle ermittelten Scherban und Nowick $1.0 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2$ [73]. Für das zu SrCeO_3 sehr ähnliche Y-dotierte BaCeO_3 geben Scherban und Baikov [74] ein Verhältnis von $4.0 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2$ an.

Die nach identischer Beladungsprozedur wie bei der IR-Absorption durchgeführten quantitativen Entgasungen an $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ ergaben bei verschiedenen Proben aus der gleichen Charge Protonen-Konzentrationen zwischen 1.6 und 2.1 mol%. Die thermogravimetrische Analyse lieferte eine Protonen-Konzentration von 1.6 mol%. Bei der thermogravimetrischen Bestimmung des Protonengehaltes ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei den Versuchsbedingungen 800°C und 40 mbar H_2O -Partialdruck noch keine vollständige Sättigung erreicht ist. Nach Daten von Krug [75] entspricht den vorgegebenen Bedingungen eine etwa 90% Sättigung. Daraus ergibt sich eine Protonen-Sättigungskonzentration von 1.77 mol% in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert der quantitativen Entgasung von etwa 1.8 mol%.

Mit diesem, nach unterschiedlichen Methoden bestimmten Wert der Protonenkonzentration von 1.8 mol% und der aus dem Infrarotspektrum ermittelten integrierten Absorption konnte der Eichfaktor zu $1.3 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2$ bestimmt werden. Eine ausgezeichnete Übereinstimmung zu den oben genannten Literaturwerten ist erkennbar.

In Abbildung 8.2 ist als weiteres Beispiel das IR-Absorptions-Spektrum einer $\text{SrZrO}_3/5\% \text{Y}$ -Probe abgebildet. Der Absorptionverlauf ist im Gegensatz zur $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ -Probe etwas anders. Deutlich sind nach H_2O -Beladung zwei Absorptionsbanden bei etwa 3060 und 2500 Wellenzahlen zu erkennen, die nach D_2O -Behandlung beide eine Isotopieverschiebung von $\sqrt{2}$ zeigen. Diese Absorptionsbande bei 2500 Wellenzahlen tritt in den IR-Spektren von Scherban, gemessen an dem System BaCeO_3 ebenfalls zu Tage.

Da an diesen Proben keine quantitative Bestimmung des Protonengehaltes vorgenommen werden konnte, wird mit dem an $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$ bestimmten Eichfaktor die Protonenkonzentration bestimmt. Diese Näherung ist bei der Ähnlichkeit der Substanzen und des für viele Oxide näherungsweise konstanten Eichfaktors sicher berechtigt. Der so berechnete Gehalt an Protonen ist bei maximaler Sättigung etwa 2.4mol%.

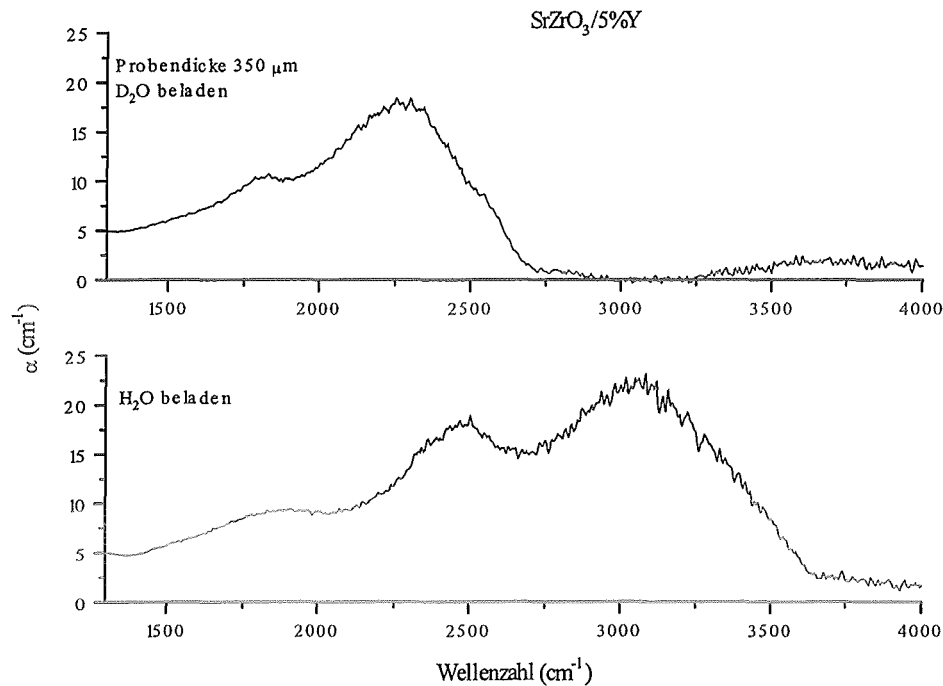


Abb. 8.2

Infrarot-Absorptionsspektrum einer $\text{SrZrO}_3/5\% \text{Y}$ -Probe nach H_2O - und D_2O -Beladung. Meßtemperatur 25°C.

Für alle untersuchten Proben ist charakteristisch, daß die theoretisch maximal erreichbare Protonen-Konzentration, die der Dotierkonzentration entsprechen sollte, nicht erreicht wird. Nach den eigenen Daten und thermogravimetrischen Messungen von Krug [24] ergeben sich für die Strontium-Cerate und -Zirkonate praktisch immer Protonenkonzentrationen von weniger als der Hälfte der durch die Dotierung festgelegten theoretischen maximalen Konzentration. Aussagen über mögliche Ursachen sind zum jetzigen Zeitpunkt jedoch noch spekulativ. Da die chemischen Analysen die eingewogenen Konzentrationen der Dotieratome immer bestätigten, ist eine Verteilung der Dotieratome auf A- und B-Plätzen denkbar, welche zu einer

niedrigeren effektiven Konzentration an Sauerstoff-Leerstellen, gleichbedeutend einer geringeren Wasserlöslichkeit, führt. Diese Hypothese wurde von Kreuer [76] nach einer exakten Bestimmung der Stöchiometrieverhältnisse der Ionen an dem System BaCeO_3 postuliert.

Die Infrarot-Spektroskopie hat den direkten Nachweis des Wassereinbaus aus der Gasphase in mit dreiwertigen Ionen dotierten Proben der Perowskitsysteme SrCeO_3 und SrZrO_3 erbracht. Nach Beladung in schwerem Wasser D_2O sind die OH-Banden vollständig durch die in der Frequenz um den Faktor $\sqrt{2}$ niedrigeren OD-Banden ersetzt. Die Absorptionsbanden sind sehr breit, Anzeichen für starke Wechselwirkungen zwischen den einzelnen OH-Gruppen. Die Protonen-Konzentration für nominell 5mol% dotierte Proben konnte zu etwa 2mol% bestimmt werden.

8.3 Ramanspektroskopie

8.3.1 Einleitung

Neben der Infrarot-Absorptionsspektroskopie wurden die SrCeO_3 -Proben auch mit der Methode der Ramanspektroskopie untersucht. Diese Methode liefert kurzreichweitige Strukturinformationen in der Größenordnung von 100Å und ist sehr sensitiv auf strukturelle Störungen, also zum Beispiel Symmetrieänderungen. Das Ziel der Messungen bestand hier in folgendem Punkt.

Durch Untersuchungen des niederenergetischen Energieübertrages im Bereich von $100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ sollte das Phononenspektrum dieser Substanzen aufgenommen und mit den Daten, die in der Literatur erhältlich sind verglichen werden. Aus diesen Ergebnissen lassen sich Schlüsse über die strukturelle Beschaffenheit der Proben ziehen.

8.3.2 Experimenteller Aufbau und Probengeometrie

Der experimentelle Aufbau für die ramanspektroskopischen Messungen bestand im wesentlichen aus 3 Teilen, dem Laser als Anregungsquelle, dem Monochromator, zur spektralen Trennung des Streulichtes, und dem Detektor, zur Registrierung der Counts. Im einzelnen handelte es sich um einen Argonlaser *Innova 90* der Firma *Coherent* mit den Emissionswellenlängen 514.5nm, 488nm und 457.9nm. Die

Leistung lag etwa bei 70mW. Nach einer Propagationsstrecke von mehreren Metern erfolgte die Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe. Es wurde immer in Rückwärtsstreuung gemessen. Zur spektralen Zerlegung des Streulichtes stand ein 1m Doppelgitter Monochromator der Firma *Jarrell-Ash* zur Verfügung. Zur Ausstattung des Monochromators gehörten holographische Gitter für den Wellenlängenbereich von 400-800nm. Die Strichzahl betrug 1800mm^{-1} . Im allgemeinen ist mit einer spektralen Auflösung von 4cm^{-1} gemessen worden. Die Registrierung der Zählraten am Monochromatorausgang erfolgte mit einem GaAs-Photomultiplier. Die Steuerung des Systems und die Datenaufnahme erfolgte über einen PC.

8.3.3 Ergebnisse und Diskussion

In der Abbildung 8.3 sind die gemessenen Spektren einer undotierten SrCeO_3 und einer $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}$ -Probe dargestellt. Die Proben wurden zuvor im Vakuum getrocknet und anschließend in trockener Luft 16h bei 600°C getempert.

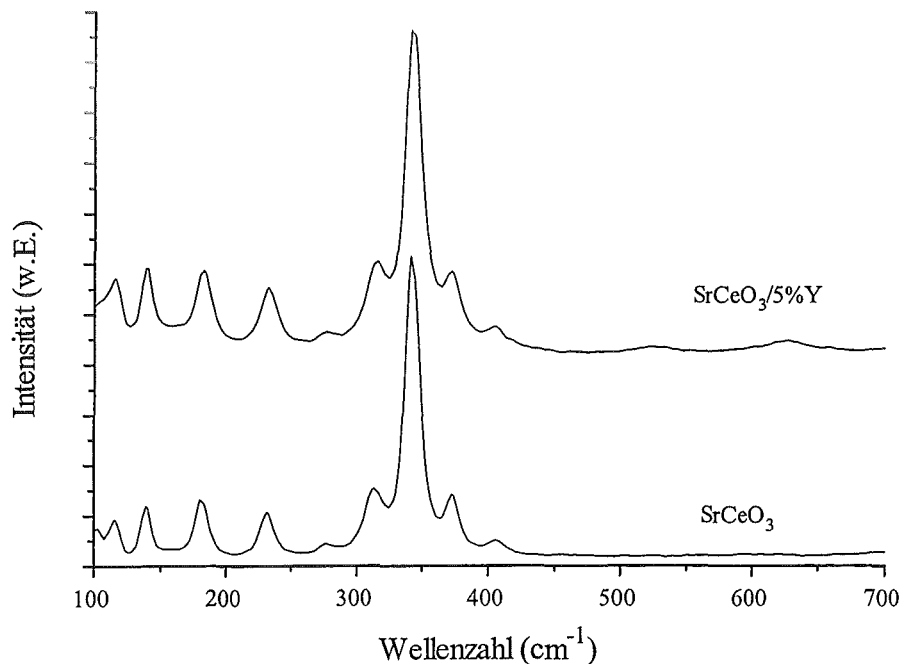


Abb. 8.3

Ramanspektren von SrCeO_3 und $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}$ in dem Bereich $100\text{-}700\text{cm}^{-1}$. Trockene Proben, Meßtemperatur 300K.

Vor der Interpretation der Daten soll auf eine Arbeit von Kosacki et al [60] hingewiesen werden. Zur Deutung ihrer Ramanspektren an dem sehr ähnlichen System $\text{SrCeO}_3/x\% \text{Yb}$ machte diese Arbeitsgruppe mit Strukturdaten aus der Röntgenbeugung (orthorombische Raumgruppe D_{2h}^{16}) eine detaillierte gruppentheoretische Analyse zur Bestimmung der ramanaktiven optischen Moden. Die Aussagen daraus lassen sich direkt auf das hier gemessene System übertragen.

Die im Ramanspektrum auftretenden Linien bei Wellenzahlen 115, 139, 182 und 231cm^{-1} sind auf Schwingungen, bei denen Strontiumatome involviert sind, zurückzuführen. Die Schlußfolgerung beruht auf der Unabhängigkeit der Intensität und Frequenzlage dieser Linien bei dotierten und undotierten Proben. Als weiteren Hinweis auf diese Hypothese kann man sich eine Abschirmung der Strontium-Ionen von den Cer-Ionen durch die dazwischenliegenden Sauerstoffoktaeder vorstellen. Eine teilweise Substitution der Cer-Ionen bei den dotierten Proben sollte demnach einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Bewegung der Strontium-Ionen haben. Die drei Linien bei 311 , 343 und 374cm^{-1} werden Schwingungen der Sauerstoffoktaeder-Ionen um die Oktaeder-Achse zugeordnet. Im idealen kubischen Perowskit sind alle drei Oktaeder-Achsen gleichwertig und deshalb die Schwingung dreifach entartet [78], wobei nach Angaben von Kosacki et al. [77] eine Schwingung entlang einer Achse stabilisiert wird und die anderen eine untergeordnete Rolle spielen sollten.

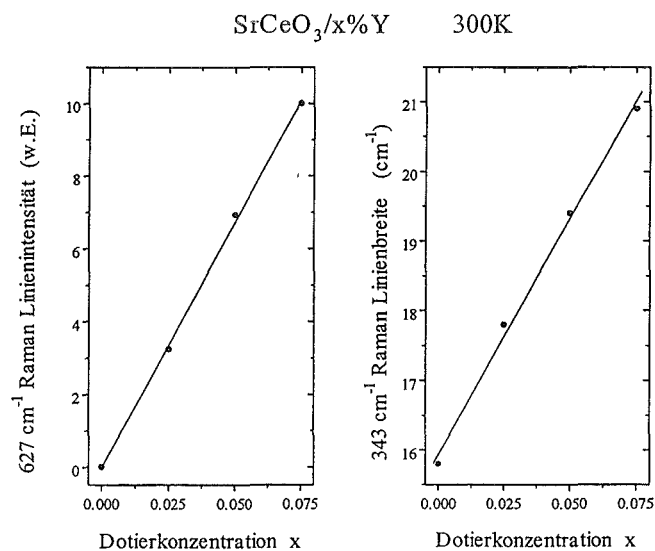


Abb. 8.4

Abhängigkeit der Intensität der 627cm^{-1} -Linie von der Dotierkonzentration, bezogen auf die Intensität der jeweiligen 343cm^{-1} -Linie (linkes Bild)

Abhängigkeit der 343cm^{-1} -Linienbreite von der Dotierkonzentration (rechts)

Bei $\text{SrCeO}_3/x\%\text{Y}$ führt die erniedrigte Symmetrie (verkippter Sauerstoff-Oktaeder) gegenüber dem kubischen Perowskit zu einer Aufhebung der Entartung. Die im Vergleich zur sehr starken 343cm^{-1} -Linie intensitätsschwachen 311cm^{-1} und 374cm^{-1} -Linien bestätigen die eben gemachten Aussagen. Die Zuordnung der 343cm^{-1} -Linie zu Schwingungen der AO_6 Oktaeder ($A = \text{Ce}$ oder Y) ist insofern sinnvoll, da eine direkter Zusammenhang zwischen Y-Dotieratom-Konzentration und der 343cm^{-1} -Linienbreite meßbar ist, wie in Abbildung 8.4 gezeigt. Diese Verbreiterung liegt in lokalen Störungen der um die Y-Dotieratome herum sich befindenden Sauerstoff-Oktaedern begründet. Linear mit dem Anstieg der Y-Dotieratom-Konzentration (Abb.8.4) entwickelt sich eine weitere Linie bei 627 Wellenzahlen. Wie bekannt, führt der Einbau von dreiwertigen Dotieratomen zu Fehlstellen auf dem Sauerstoff-Untergitter. Wegen der elektrostatischen Anziehung wird die Sauerstoff-Leerstelle mit dem Dotieratom einen Komplex bilden (Hantelkonfiguration) und zu einer weiteren Reduzierung der lokalen Symmetrie um das Dotieratom herum führen. Diese Reduzierung macht sich in einer, im Gegensatz zur orthorombischen Symmetrie, ramanaktiven symmetrischen Y-O-Streckschwingung bemerkbar. Die 627cm^{-1} -Linie ist also primär ein Maß für die Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration.

Ähnliche Ergebnisse ergaben Messungen an CaTiO_3 [79] und CaHfO_3 [80] bei denen Linien im Ramanspektrum bei 639cm^{-1} und 590cm^{-1} den symmetrischen Ti-O- und Hf-O-Streckschwingungen zugeordnet werden.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Ramanspektroskopie ist deren Sensibilität auf gewisse Fremdphasen. So sind schon geringe Spuren des bei der Probenpräparation möglicherweise nicht vollständig umgesetzten CeO_2 anhand einer intensiven Resonanz bei etwa 460cm^{-1} nachweisbar.

9. Zusammenfassung

Die mit Selten-Erd-Ionen dotierten Strontiumcerate besitzen in feuchten Atmosphären und bei hohen Temperaturen eine bemerkenswert große protonische Leitfähigkeit. Sie werden deshalb seit einigen Jahren für den Einsatz als Festelektrolyten in Brennstoffzellen diskutiert und erforscht. Man erhofft sich gegenüber herkömmlichen Sauerstoff-Ionen-Leitern größere ionische Leitfähigkeiten bei geringeren Temperaturen mit den daraus resultierenden technologischen Vorteilen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Untersuchung der Defektchemie der für Hoch-Temperatur-Protonenleiter als Modellsubstanz zu betrachtenden Verbindung $\text{SrCeO}_3/5\% \text{Y}$. Die Konzentration der unterschiedlichen ionischen und elektronischen Defekte eines Oxides, und damit auch die Leitfähigkeiten, werden im allgemeinen sehr stark durch das Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre bestimmt. Zur umfassenden Untersuchung des Materials wurde deshalb in trockenen und feuchten Atmosphären in einem weiten Bereich des Sauerstoff-Partialdruckes gemessen. Die eingesetzten Gase zur definierten Einstellung des Sauerstoff-Partialdruckes waren im trockenen Fall CO/CO_2 - und Ar/O_2 -Mischungen. Messungen in feuchter Atmosphäre konnten durch $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen realisiert werden. Diese Grenzen sind den Bedingungen eines Brennstoffzellenbetriebes mit großen Gradienten in der Sauerstoffaktivität ähnlich.

Die bei den hier untersuchten Oxiden zu betrachtenden Fehlstellen sind in einem einfachen Modell in ionische und elektronische Defekte zu unterteilen. Zu den ersten zählen je nach dem Beladungszustand der Probe mit H_2O die Sauerstoff-Leerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ und Hydroxyl-Ionen $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$. Die elektronischen Defekte sind Elektronen e' und Elektronen-Löcher $h^{\bullet}$.

Die wichtigste zur Charakterisierung der Cerate eingesetzte Untersuchungsmethode war eine dem Hebb-Wagner-Experiment ähnliche Polarisations-technik, mit der erstmals eine Trennung der ionischen und elektronischen Leitfähigkeitsbeiträge möglich wurde. Grundlage dieser Methode ist eine für Ionen blockierende Elektrode, gepaart mit einer porösen, reversiblen Gegenelektrode. Über diese poröse Elektrode steht die Probe mit der umgebenden, definierten Gasatmosphäre im

thermodynamischen Gleichgewicht. Die blockierende Elektrode bewirkt bei einer Polarisierung der Probe eine zeitliche Abnahme des Ionenstromes bis auf null. Es wird dann nur noch die elektronische Leitfähigkeit gemessen. Aus den zeitlichen Entwicklungen der Polarisierungsspannungen bei diesem Experiment lassen sich ferner effektive Diffusionskonstanten der polarisierten Defektspezies bestimmen.

Zur Überprüfung der bei den Polarisierungsexperimenten bestimmten Leitfähigkeiten wurden zusätzlich Impedanzmessungen durchgeführt, die in allen Fällen die gemessenen Werte der Gleichstrommessungen bestätigten.

Mit magnetischen Untersuchungen an abgeschreckten Proben konnte zusätzlich die Elektronenkonzentration in Abhängigkeit des Gleichgewichtes der Proben mit der umgebenden Atmosphäre bestimmt werden. Die Messungen zeigen, daß die in reduzierender Atmosphäre erzeugten Elektronen kleine Polaronen mit den Cer-Ionen bilden. Aus dem bekannten magnetischen Moment der entstandenen polaronischen Defekte errechnet sich direkt die Konzentration der Elektronen.

Mit der Methode der Infrarotabsorptionsspektroskopie konnte nach geeigneter Eichung die maximale Konzentration der $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -Ionen in $\text{SrCeO}_3/5\%\text{Y}$ bestimmt werden. Es ergaben sich Werte von $\approx 2\text{mol}\%$ in Übereinstimmung zu den ebenfalls durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen.

Die elektrischen Leitfähigkeiten werden durch die dominierenden Defekte bestimmt, welche wiederum durch das Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre festgelegt sind. In feuchten Atmosphären sind die Protonen als dominierende ionische Defekte anzusehen. Zusätzlich zu den als Akzeptoren wirkenden Dotieratomen sind bei hohen Sauerstoff-Partialdrücken Elektronen-Löcher, bei niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken Elektronen die kompensierenden Defekte. In trockenen Atmosphären hingegen wird die ionische Leitfähigkeit hauptsächlich durch Leitung über Sauerstoff-Leerstellen bestimmt, wobei wie in feuchter Atmosphäre neben den Dotieratomen Elektronen und Elektronen-Löcher die kompensierenden Defekte darstellen.

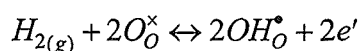
Die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen der vier untersuchten Grenzbereiche, hoher und niedriger Sauerstoff-Partialdruck mit jeweils hohem und niedrigem Wasserdampf-Partialdruck (feuchte und trockene Bedingungen), lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a.) Die Polarisationsmessungen in feuchter Sauerstoffatmosphäre ergeben eine vom Sauerstoff-Partialdruck nahezu unabhängige protonische Leitfähigkeit. Die elektronische Leitfähigkeit steigt dagegen mit zunehmendem Sauerstoff-Partialdruck nach $\sigma_e \sim p(\text{O}_2)^{1/4}$ an. Im gesamten Temperaturbereich zwischen 700°C - 900°C und

Zusammenfassung

bei geringen Sauerstoff-Partialdrücken überwiegt die protonische Leitung, in 1 bar Sauerstoff hingegen die Elektronen-Loch-Leitung.

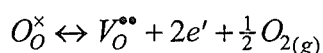
b.) In feuchter, wasserstoffhaltiger Atmosphäre wird ein nahezu paralleler Anstieg der elektronischen und der ionischen Teilleitfähigkeiten gemessen, wobei die Absolutwerte größer als in Sauerstoff-Atmosphäre sind. Die Daten lassen den Schluß zu, daß die Defekterzeugung hauptsächlich durch den Wasserstoff-Einbau gemäß



bestimmt wird. Durch Entgasungsexperimente erfolgte zusätzlich die Bestimmung des Protonengehaltes an abgeschreckten Proben. Es zeigte sich, daß der Protonengehalt in wasserstoffhaltiger Atmosphäre $\approx 50\%$ größer als in feuchter Sauerstoff-Atmosphäre ist. Unter Einbeziehung der gemessenen Elektronenkonzentrationen kann ein Defektmodell postuliert werden, dem eine starke Komplexbildung von Protonen $H^\bullet$ und Dotieratomen Y'_{Ce} zugrunde liegt. Das Modell läßt im gemessenen Temperaturbereich einen großen Prozentsatz an getrappten Protonen von etwa 95-97% erwarten.

c.) In trockener Sauerstoff-Atmosphäre wird, wie im feuchten Fall, eine vom Sauerstoff-Partialdruck unabhängige ionische Leitfähigkeit gemessen (durch Sauerstoff-Leerstellen). Allerdings sind die absoluten Werte deutlich niedriger als in feuchter Atmosphäre. Die elektronische Loch-Leitung steigt dagegen wie erwartet mit zunehmendem Sauerstoff-Partialdruck nach $\sigma_{e'} \sim p(O_2)^{1/4}$ an. Im gesamten untersuchten Temperatur- und Sauerstoff-Partialdruck-Bereich überwiegt die elektronische Loch-Leitung.

d.) In trockener, reduzierender Atmosphäre wurde ein Anstieg der ionischen Sauerstoff-Leerstellen-Leitung und der Elektronen-Leitung mit abnehmendem Sauerstoff-Partialdruck gemessen. Die Ergebnisse sind durch die Annahme der gleichzeitigen Bildung von Elektronen und Sauerstoff-Leerstellen nach



zu interpretieren.

Aus den Relaxationsprozessen der polarisierten Proben konnten die chemischen Diffusionskoeffizienten der involvierten Spezies ermittelt werden. Die ähnlichen Resultate unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen, einerseits für die trockenen, andererseits für die feuchten Proben legen den Schluß nahe, daß die gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten der Defektpaare durch eine Spezies

Zusammenfassung

dominiert werden. So kann für die Aktivierungsenergie der Protonen-Diffusion in feuchter Atmosphäre ein Wert von $\approx 0.6\text{eV}$ und für die Sauerstoff-Leerstellen-Diffusion in trockener Atmosphäre ein Wert von etwa 0.8eV angegeben werden.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* **3/4** (1981) 359
- [2] S. Chandra, *Superionic Solids*, North Holland, Amsterdam (1981)
- [3] T. Matsui, J.B. Wagner, *Solid Electrolytes*, hrsg. von P. Hagemuller et al., Academic Press (1978) 248
- [4] M.S. Whittingham, R.A. Huggins, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 414
- [5] J.A. Archer, *Solid State Ionics* **9/10** (1983) 505
- [6] P. Duwez, F.H. Brown, F. Odell, *J. Electrochem. Soc.* **98** (1951) 356
- [7] H. Iwahara, Possible Devices using High Temperature Proton Conducting Solid Electrolytes, *Solid State Ionic Devices*, Proc. Int. Seminar, Singapore, July 18-23 (1988)
- [8] B.V.R. Chowdari, S. Radhakrishna, *Solid State Ionic Devices*, Proc. Int. Seminar, World Scientific Publ., Singapore, 18-23 July (1988)
- [9] A.T. Howe, M. G. Shilton, *J. Solid State Chem.* **28** (1979) 345
- [10] K.D. Kreuer, I. Stoll, A. Rabenarl, *Solid State Ionics* **9/10** (1983) 1061
- [11] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, Extended Abstracts 6th International Conference on Solid State Ionics, Sept. 6-11, Garmisch-Partenkirchen, Germany (1987) 191
- [12] C.E. Rice, J.L. Jackel, *J. Solid State Chem.* **41** (1982) 308
- [13] P.W. Murphy, R.J. Cava, K. Rhyne, R.S. Roth, A. Santoro, S.M. Zahurak, J.L. Dye, *Solid State Ionics* **18/19** (1986) 799
- [14] A.J. Appleby, F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, van Nostrand Reinhold, New York (1989) 18
- [15] O.T. Sorensen, *Nonstoichiometric Oxides*, hrsg. von O.T. Sorenson, Academic Press New York (1981) 5
- [16] T. Matzke, Dissertation Universität Bonn (1995)
- [17] F.A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, 2. Auflage, North Holland Amsterdam (1974) Kap. 21.2
- [18] H. Iwahara, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 573
- [19] G. Brouwer, *Philips Res. Rep* **9** (1954) 366

- [20] T. Norby, *Advances in Ceramics*, Vol. 23 Nonstoichiometric Compounds, The American Ceramic Society, (1987)
- [21] W. Schilling, KFA Ferienschule 1995 über "Elektrokeramik"
- [22] H. Uchida, H. Yoshikawa, T. Esaka, S. Ohtsu, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **36** (1989) 89
- [23] T. Kudo, K. Fueki, *Solid State Ionics*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, (1990)
- [24] F. Krug, Dissertation RWTH Aachen (1996)
- [25] T. Norby, Y. Larring, *Proc. Electroceramics IV*, hrsg. von R. Waser, S. Hoffmann, D. Bonnenberg, Ch. Hoffmann (Ed.), RWTH Aachen, Verlag Augustinus Buchhandlung (1994) 703
- [26] T. Scherban, A.S. Nowick, *Solid State Ionics* **35** (1989) 189
- [27] T.-L. Wen, Z. Xu, Z. Lu, wird veröffentlicht in *Solid State Ionics*
- [28] N. Bonanos, *Solid State Ionics* **53-56** (1992) 967
- [29] I. Kosacki, J.G.M. Becht, R. van Landschoot, J. Schoonman, *Solid State Ionics* **59** (1993) 287
- [30] I. Kosacki, H.L. Tuller, *Solid State Ionics* **80** (1995) 223
- [31] C. Wagner, *Int. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinet. Proc. Meet.*, 7th, (1955) 301
- [32] I. Yokota, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16** (1961) 2213
- [33] A.V. Joshi, J.B. Wagner Jr., *J. Phys. Chem. Solids* **33** (1972) 205
- [34] J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**[5] (1993) 1218
- [35] J. Maier, *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge* **140** (1984) 191
- [36] J. Maier, *J. Phys. Chem. Solids* **46**[2] (1985) 197
- [37] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Friedrich Vieweg & Sohn (1988)
- [38] I. Riess, *Proceedings of the 2th International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, hrsg. von T.A. Ramanarayanan, W.L. Worrell, H.L. Tuller, The Electrochemical Society (1994) 286
- [39] Viking Chemicals, 4591 Follenslev, Denmark
- [40] H.H. Möbius, *Z. phys. Chem.* **230** [5/6] (1964) 396
- [41] H. Schmalzried, *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge* **38** (1963) 87
- [42] T. He, P. Ehrhart, wird veröffentlicht in *Solid State Ionics*
- [43] F. Krug, T. Schober, T. Springer, *Solid State Ionics* **81** (1995) 111
- [44] M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C. van Miltenburg, E.H.P. Cordfunke, *Thermochimica Acta* **268** (1995) 161

- [45] I. Yasuda, Proc. 13th Solid State Ionics (1986) 91
- [46] L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B **6** (1972) 4718
- [47] M. Cardona, Phys. Rev. **140** (1965) 651
- [48] M. Capizzi, A. Frova, Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 1298
- [49] J.-H. Park, R.N. Blumenthal, J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 2867
- [50] T. Norby, Solid State Ionics **28-30** (1988) 1586
- [51] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 8. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München, Wien (1989)
- [52] O. T. Sorenson, Non-Stoichiometric Compounds Surfaces, Grain Boundaries and Structural Defects, hrsg. von J. Nowotny, W. Weppner, Kluwer Academic Publishers (1989) 123
- [53] Y. Hinatsu, J. of Solid State Chem. **100** (1992) 136
- [54] I. Denk, W. Münch, J. Maier, J. Am. Ceram. Soc. **78**[12] (1995) 3265
- [55] J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford University Press, Oxford (1956)
- [56] R. Metselaar, P.K. Larsen, J. Phys. Chem. Solids **37** (1976) 599
- [57] J. Maier, J. Am. Ceram. Soc. **76** [5] (1993) 1212
- [58] R. Waser, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90** (1986) 1223
- [59] L. Zimmermann, Dissertation RWTH Aachen (1994)
- [60] I. Kosacki, J. Schoonman, M. Balkanski, Solid State Ionics **57** (1992) 345
- [61] K.D. Kreuer, E. Schönherr, J. Maier, Solid State Ionics **70/71** (1994) 278
- [62] D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M. Buchanan, F.E.G. Henn, Solid State Ionics **62** (1993) 279
- [63] M. Weller, H. Schubert, J. Am. Ceram. Soc. **69** (1986) 573
- [64] B.A. Boukamp, Equivalent Circuit Users Manual, Universität Twente (1988/89)
- [65] D.W. Marquardt, J. Soc. Indust. Appl. Math. **11** (1963) 431
- [66] T. van Dijk, A.J. Burggraaf, Phys. stat. sol. a **63** (1981) 229
- [67] S. Shin, H.H. Huang, M. Ishigame, H. Iwahara, Solid State Ionics **40/41** (1990) 910
- [68] T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, H. Iwahara, Solid State Ionics **58** (1992) 85
- [69] A. Fadini, I. Jooss, S. Kemmler-Sack, G. Rauser, H.-J. Rother, E. Schillinger, H.-J. Schittenhelm, U. Treiber, Z. Anorg. Allg. Chem. **439** (1978) 35
- [70] H. Engstrom, J.B. Bates, L.A. Boatner, J. Chem. Phys. **73**(3) (1980) 1073
- [71] J.H. van der Mass, Basic Infrared Spectroscopy, Heyden&Son London (1969)
- [72] O.W. Johnson, J. de Ford und J.W. Shaner, J. Appl. Phys. **44** (1973) 3008.

- [73] T. Scherban, A.S. Nowick, L.A. Boatner und M.M. Abraham, *Appl. Phys. A* **55** (1992) 324
- [74] T. Scherban, Y.M. Baikov und E.K. Shalkova, *Solid State Ionics* **66** (1993) 159.
- [75] T. Sato, M. Yoshimura, *Bulletin of the Tokyo Institute of Technology* Number 84 (1968)
- [76] K.D. Kreuer wird veröffentlicht in *Solid State Ionics*
- [77] P. Meuffels, private Mitteilung
- [78] L.L. Boyer, J.R. Hardy, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 2577
- [79] U. Balachandran, N.G. Eror, *Solid State Commun.* **44** (1982) 815
- [80] C.I.L. Park, R.A. Condrate, R.L. Snyder, *Appl. Spectrosc.* **30** (1976) 352
- [81] F.S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, Pergamon Press, New York (1969)
- [82] M. Yoshimura, T. Nakamura, T.Sata, *Chemistry Letters* (1973) 923
- [83] M. Yoshimura, T. Nakamura, T.Sata, *Bulletin of the Tokyo Institute of Technology* Number 120 (1974)
- [84] J.A. Kilner, B.C.H. Steele, *Nonstoichiometric Oxides*, hrsg. von O.T. Sorenson, Academic Press New York (1981) 233
- [85] T.H. Etsell, S.N. Flengas, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1
- [86] A. Mitsui, M. Miyayama, H. Yanagida, *Solid State Ionics* **22** (1987) 213
- [87] E. Ahlgren, J.R. Hansen, N. Bonanos, F.W. Poulsen, M. Mogensen, 17th Riso International Symposium on Metallurgy and Material Science
- [88] N. Bonanos, B. Ellis, M.N. Mahmood, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 579
- [89] T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **57** (1992) 303
- [90] J. Vangrunderbeek, J. Luyten, F. de Schutter, R. van Landschoot, H. Schram, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, Editors M.Balkanski, T. Takahashi, H.L. Tuller, Elsevier Science Publishers B.V. 1992
- [91] J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**[5] (1993) 1228
- [92] H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* **11** (1983) 109
- [93] T. Schober, J. Friedrich, J.B. Condon, *Solid State Ionics* **77** (1995) 175

Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Schilling danke ich ganz herzlich für die Einstellung als Doktorand am Institut für Festkörperforschung, für das stete Interesse am Fortgang meiner Arbeit und die vielen gehaltvollen Diskussionen zur Interpretation der Ergebnisse.

Herrn Dr. R. R. Arons gilt mein besonderer Dank für die Betreuung dieser Arbeit, für viele stimulierende Diskussionen und seine zahllosen neuen Inspirationen.

Herrn Prof. Dr. T. Schober danke ich für seine vielen wertvollen Hinweise zur Elektronen-Mikroskopie.

Herrn Dr. P. Meuffels bin ich zu großem Dank verpflichtet für seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie seine engagierte Unterstützung zu theoretischen und experimentellen Problemen, desweiteren für die schnelle Ausführung der Experimente.

Herrn Dr. W. Krasser danke ich für die gute Zusammenarbeit bei den Ramanmessungen.

Dr. C. Osthöver und Dipl.-Mineraloge M. Barton danke ich für die überaus freundliche und herzliche Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich allen Kollegen, die auf dem gleichen Gebiet gearbeitet haben für ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Besonders erwähnt seien: Dr. T. Matzke, Dr. L. Zimmermann, Dr. F. Krug und Diplom-Werkstoffwissenschaftler T. Mono.

Danksagung

Allen Kolleginnen und Kollegen des Institutes gilt mein Dank für das angenehme Arbeitsklima. Ein herzliches Dankeschön gilt besonders Frau M. Garcia für die stete Hilfsbereitschaft in administrativen Fragestellungen.

Den Herren H. Bierfeld und F. Römer danke ich für die große Hilfsbereitschaft, die prompte Durchführung der Experimente sowie die hervorragende Präparation der Elektroden.

Ich danke den Mitarbeitern der Zentralabteilung für chemische Analysen, des Lagers und der mechanischen Werkstätten.

Jül-3318
Dezember 1996
ISSN 0944-2952