

Montanuniversität Leoben

# **Perowskit-Nanoschichten als Modellelektroden für die Festoxid-Brennstoffzelle**



Diplomarbeit

von

Martin Perz

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der  
Montanuniversität Leoben durchgeführt.

**Leoben, 19.9.2013**

**Eidesstattliche Erklärung:**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

**Affidavit:**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, 19.9.2013

Martin Perz

## **Vorwort**

Diese Diplomarbeit entstand im Jahr 2013 im Rahmen meines Studiums der Werkstoffwissenschaften. Sie wurde im Rahmen der Projekte KATOX (gefördert vom Zukunftsfonds Steiermark, Projekt Nr. 5027) und ELTSECCS (gefördert vom österreichischen 'Klima- und Energiefonds' und AVL List GmbH im Programm "Neue Energien 2020", Projekt Nr. 834431) finanziell unterstützt. Mehrere Analysen an externen Forschungseinrichtungen im Rahmen dieser Projekte konnten die Ergebnisse dieser Arbeit erweitern. Die Röntgendiffraktometrie wurde am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung in der Arbeitsgruppe von Prof. Christian Mitterer durchgeführt. Chemische Analysen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie erfolgten am Institut für Chemie der Universität Innsbruck. Die hochauflösenden REM-Aufnahmen wurden am FELMI-ZFE in Graz angefertigt.

## **Danksagung**

Ich bedanke mich herzlich bei Assoz.-Prof. Dr. Edith Bucher für die umfassende Betreuung und Unterstützung während dieser Arbeit.

Weiters danke ich Mag.rer.nat. Jörg Waldhäusl für die Durchführung und Auswertung der impedanzspektroskopischen Untersuchungen, sowie Karin Stanglauer für die Durchführung von REM- und EDX-Analysen am Lehrstuhl für Physikalische Chemie.

Nicht zuletzt gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben für die freundliche Aufnahme und ein angenehmes Arbeitsklima.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) . . . . .	9
2.1.1	Aufbau und Funktionsweise . . . . .	9
2.1.2	Kathodenmaterialien für SOFCs . . . . .	10
2.1.3	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC64) . . . . .	12
2.1.4	$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF64) . . . . .	12
2.2	Präparative Methoden . . . . .	13
2.2.1	Pulsed Laser Deposition . . . . .	13
2.2.2	Sol-Gel Verfahren . . . . .	14
2.3	Charakterisierungsmethoden . . . . .	14
2.3.1	Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	14
2.3.2	Elektrische dc-Leitfähigkeit nach van der Pauw . . . . .	15
2.3.3	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	16
2.3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	17
2.3.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	18
<b>3</b>	<b>PLD-Schichten von <math>\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}</math></b>	<b>19</b>
3.1	Experimentelles . . . . .	19
3.1.1	Präparation . . . . .	19
3.1.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	20
3.1.3	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	20
3.1.4	dc-Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	20
3.2	Ergebnisse und Interpretation . . . . .	21
3.2.1	Übersicht . . . . .	21
3.2.2	Kristallstruktur . . . . .	21
3.2.3	Schichtdicke . . . . .	24
3.2.4	Thermomechanische Stabilität . . . . .	26
3.2.5	Elektrische dc-Leitfähigkeit . . . . .	31
3.3	Zusammenfassung . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Spin-Coating Schichten von <math>\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}</math></b>	<b>35</b>
4.1	Experimentelles . . . . .	35
4.1.1	Herstellung des Precursors . . . . .	35
4.1.2	Substrate . . . . .	35

4.1.3	Spin-Coating und Wärmebehandlung . . . . .	36
4.1.4	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	39
4.1.5	Röntgendiffraktometrie . . . . .	39
4.1.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	39
4.1.7	Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	40
4.1.8	dc-Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	40
4.2	Ergebnisse und Interpretation . . . . .	42
4.2.1	Übersicht . . . . .	42
4.2.2	Chemische Zusammensetzung . . . . .	43
4.2.3	Kristallstruktur und Gefüge . . . . .	46
4.2.4	Schichtdicke . . . . .	52
4.2.5	Impedanzspektren und Polarisationswiderstand . . . . .	54
4.2.6	Langzeitdegradation . . . . .	56
4.2.7	Elektrische dc-Leitfähigkeit . . . . .	57
4.3	Zusammenfassung . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Spin-Coating Schichten von <math>\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b>61</b>
5.1	Experimentelles . . . . .	61
5.1.1	Herstellung des Precursors . . . . .	61
5.1.2	Substrate . . . . .	65
5.1.3	Spin-Coating . . . . .	65
5.1.4	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	65
5.1.5	Röntgendiffraktometrie . . . . .	66
5.1.6	dc-Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	66
5.2	Ergebnisse und Interpretation . . . . .	67
5.2.1	Übersicht . . . . .	67
5.2.2	Optische Beurteilung . . . . .	67
5.2.3	Chemische Zusammensetzung . . . . .	69
5.2.4	Kristallstruktur und Gefüge . . . . .	69
5.2.5	Schichtdicke . . . . .	72
5.2.6	Elektrische dc-Leitfähigkeit . . . . .	74
5.3	Zusammenfassung . . . . .	75
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>77</b>
	<b>Literatur</b>	<b>79</b>

# 1 Einleitung

Festoxid-Brennstoffzellen (engl.: solid oxide fuel cells, SOFCs) ermöglichen eine direkte Umwandlung von chemischen Brennstoffen in elektrische Energie mit hohem Wirkungsgrad und weisen sehr geringe Emissionswerte für klimarelevante Schadstoffe auf. Somit könnte die großflächige Markteinführung dieser Technologie einen wertvollen Beitrag zur nachhaltigen Entwicklung unserer Energiewirtschaft leisten. Zurzeit existieren bereits Prototypen und erste kommerzielle Anbieter für stationäre und mobile Anwendungen von SOFCs. Die unzureichende Langzeitstabilität der Komponenten und die vergleichsweise hohen Kosten der Systeme stellen aber nach wie vor große Herausforderungen für die Material- und Systementwicklung dar.

Kritisch für die Zuverlässigkeit von SOFCs sind nach dem derzeitigen Stand der Wissenschaft vor allem Degradationseffekte, welche die unmittelbare Oberfläche der SOFC-Kathode im Bereich einiger 10-100 Nanometer betreffen. In diesem Zusammenhang stellen Nanoschichten von Kathodenmaterialien, welche auf Festelektrolytsubstrate aufgebracht werden, interessante Modellsysteme für die Forschung dar. Grundlagenorientierte Untersuchungen an diesen dünnen Filmen ermöglichen Rückschlüsse auf die Degradationsmechanismen von Kathoden und können einen wichtigen Beitrag zur Verlängerung der Lebensdauer von SOFCs leisten.

Ziel der gegenständlichen Arbeit war es, am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben eine Methodik zur Synthese von Nanoschichten verschiedener SOFC-Kathodenmaterialien, sowie das weiterführende Know-how zu deren Charakterisierung zu erschließen.

Zunächst wurden in Kooperation mit der Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH dünne Filme von  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC64) mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) hergestellt. Diese Methode ist jedoch kostenintensiv, apparativ aufwändig, und weist für die Herstellung von Targets einen hohen Materialbedarf auf.

Als mögliche Alternative wurde die Methode Spin-Coating am Lehrstuhl für Physikalische Chemie neu eingeführt. Zunächst sollten LSC64-Schichten nach einem in der Literatur beschriebenen Sol-Gel-Prozess, basierend auf einem Acetat/Essigsäure-System, präpariert werden. Im Vergleich zur PLD erwies sich Spin-Coating als wesentlich kostengünstiger und experimentell weniger aufwändig. Zudem ist der Materialbedarf sehr gering.

Schließlich wurde das erarbeitete Know-how auf die Entwicklung einer eigenen Präparationsroute für das neue Kathodenmaterial  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNF64) mittels Spin-Coating angewendet. Da die Vorschrift für LSC64 nicht unmittelbar auf die Herstellung von LNF64 übertragen werden konnte, wurden anhand von Literaturrecherchen über ähnliche Materialien neue Synthesevorschriften basierend auf Acetaten bzw. Nitraten in wässriger Lösung erstellt.

Struktur, Zusammensetzung und elektrische Eigenschaften der dünnen Oxidfilme aus den unterschiedlichen Herstellungsmethoden wurden mit starkem Bezug zur Grundlagenforschung, aber auch als wichtige Kenngrößen für SOFC-Kathoden, untersucht. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung wurden jeweils in die Optimierung der Präparation miteinbezogen.



# 2 Theoretische Grundlagen

## 2.1 Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)

### 2.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Brennstoffzellen sind elektrochemische Zellen, welche elektrische Energie liefern, indem ein Brennstoff auf elektrochemischem Wege oxidiert wird. Die Verbrennungsreaktion wird hierbei in zwei Teilreaktionen aufgliedert. An der *Kathode* wird Sauerstoff aus der Luft reduziert:



Die dabei entstehenden  $\text{O}^{2-}$ -Ionen werden zur *Anode* transportiert, wo der Brennstoff (z. B. Wasserstoff) oxidiert wird:



Für die Aufrechterhaltung dieser zwei Teilreaktionen finden also zwei Transportvorgänge statt: Ein Elektronentransport von der Anode zur Kathode sowie ein  $\text{O}^{2-}$ -Ionen-transport von der Kathode zur Anode. Hierbei liefert der Elektronentransport die für den Verbraucher nutzbare elektrische Energie. Der Sauerstoffionentransport erfolgt innerhalb der Zelle von der Kathode zur Anode über einen Elektrolyten.

Im Fall von *Festoxid-Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)* bestehen die Komponenten (Kathode, Elektrolyt und Anode) aus Oxidkeramiken. Die Kathoden- und Anodenreaktionen sind katalytische Grenzflächenreaktionen. Der Sauerstoffionentransport durch den festen Elektrolyten ist ein Diffusionsvorgang. Bei derzeitigen SOFC-Systemen sind Betriebstemperaturen von bis zu  $1000^\circ\text{C}$  notwendig, um eine ausreichend rasche Reaktionskinetik zu erzielen. Die Absenkung der Betriebstemperatur unter  $700^\circ\text{C}$  ist ein Ziel aktueller Forschungsaktivitäten. Somit ergeben sich spezifische Anforderungsprofile für die Materialien der einzelnen Komponenten. Anode und Kathode müssen elektronisch leitfähig sein und eine entsprechende katalytische Aktivität aufweisen. Der Elektrolyt muss elektronisch isolierend sein und gleichzeitig eine rasche Sauerstoff-Diffusion ermöglichen. Weiters müssen alle Komponenten im Bereich der Betriebstemperatur thermisch stabil sein.

Das state-of-the-art Elektrolytmaterial ist heute Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ). Andere Oxide, wie z. B. Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC), haben zwar günstigere Diffusionseigenschaften als YSZ, aber eine deutlich geringere Langzeitstabilität unter Betriebsbedingungen. Als Anode werden Compositmaterialien aus Nickel und YSZ eingesetzt.

Neben diesen grundlegenden Aspekten für die einzelne Brennstoffzelle kommen weitere Anforderungen für die technische Realisierung der SOFC hinzu. Um eine technisch nutzbare Leistung zu erzielen, müssen mehrere SOFCs in Stacks zusammengeschaltet werden. Dies erfordert

metallische Interkonnektoren und Dichtungen zur Lenkung der Gasströme als weitere Komponenten.

Der Vorteil von SOFC-Systemen ist ihre hohe Effizienz. Der elektrische Wirkungsgrad kann bei SOFCs bis zu 50% erreichen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die Abwärme zu nutzen, was zu Systemwirkungsgraden bis 70% führt. Ein weiterer Vorteil ist die breite Auswahl an Brennstoffen: Während andere Typen von Brennstoffzellen nur auf den Betrieb mit Wasserstoff ausgelegt sind, kann die SOFC auch mit konventionellen Brennstoffen auf Kohlenwasserstoff-Basis betrieben werden [1, 2].

### 2.1.2 Kathodenmaterialien für SOFCs

Die Kathode der SOFC hat die Aufgabe, molekularen Sauerstoff zu  $O^{2-}$ -Ionen zu reduzieren. Diese werden in das Gefüge des Festelektrolyten eingebaut. Die Kathode muss also elektrisch leitfähig sein und gleichzeitig eine hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion haben. Die gesamte Sauerstoffaustauschreaktion der Kathode ist ein komplexer mehrstufiger Prozess, welcher aber anhand phänomenologischer Modelle beschrieben werden kann.

Zunächst wird molekularer Sauerstoff an der Oberfläche der Kathode adsorbiert und dissoziiert. Die adsorbierten Sauerstoffatome werden an die Dreiphasengrenze zwischen Atmosphäre, Kathode und Elektrolyt transportiert. An dieser Stelle werden die Sauerstoffatome zu Ionen reduziert und in den Elektrolyten eingebaut [3]. Dieses Modell beschreibt das Austauschverhalten von Kathodenmaterialien mit vorwiegend elektronischer Leitfähigkeit und geringer Sauerstoffionenleitfähigkeit. Ein Beispiel für ein Kathodenmaterial mit diesem Mechanismus ist  $La_xSr_{1-x}MnO_3$ . Dieses Material ist heute der gängige Standard für SOFC-Kathoden.

Die gesamte Reduktionskinetik der Kathode hängt vom langsamsten Reaktionsschritt ab. Ein wesentlicher limitierender Faktor ist hierbei die Existenz von Dreiphasengrenzen, welche die aktiven Zonen für die Sauerstoffreduktion sind. Der Anteil dieser Dreiphasengrenzen an der gesamten Kathodenfläche sollte möglichst hoch sein. Dies lässt sich durch eine hohe Porosität der Kathode und eine möglichst große Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt erreichen [3, 4].

Etwas anders stellt sich der Mechanismus bei Kathodenmaterialien mit gemischter elektronischer und ionischer Leitfähigkeit dar. Bei diesen gibt es neben dem Transportpfad entlang der Oberfläche zusätzlich die Möglichkeit, Sauerstoffionen durch den Bulk der Kathode zum Elektrolyten zu transportieren. Somit werden Sauerstoffatome direkt an der Kathodenoberfläche reduziert und in den Bulk eingebaut. Die Zone, in der die Sauerstoffreduktion aktiv stattfindet ist also wesentlich größer und nicht mehr auf die Dreiphasengrenze beschränkt. Das bedeutet für die gesamte Brennstoffzelle, dass der Polarisationswiderstand geringer ist [2].

Kathodenmaterialien mit gemischter ionischer und elektronischer Leitfähigkeit (mixed ionic electronic conductors, kurz MIECs) sind Gegenstand aktiver Forschung. Diese Materialien weisen meistens eine Perowskit-Struktur auf, wie sie in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Materialien mit dieser Struktur lassen sich mit der chemischen Formel  $ABO_3$  beschreiben, wobei die Kationen von Element A an den Ecken der Einheitszelle sitzen, jene von Element B im Zentrum und die Oxid-Ionen auf den Flächenzentren. Um die Eigenschaften dieser Materialien zu modifizieren, ist es möglich, die Kationen A und/oder B teilweise mit Fremdionen zu substituieren. Wählt man dazu Akzeptorionen, wird ein Überschuss an negativer Ladung im Gitter erzeugt.

Dieser Überschuß kann durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen kompensiert werden, welche die Diffusion von Sauerstoff durch das Gitter ermöglichen.

Diese Modifikationen werden in den chemischen Formeln solcher Materialien zum Ausdruck gebracht: Aus  $ABO_3$  wird durch Substitution  $A_xC_{1-x}BO_{3-\delta}$ . Hierbei steht  $x$  für den Grad der Substitution der Kationen A durch C und der Ausdruck  $3-\delta$  beschreibt die Sauerstoffnichtstöchiometrie, also den Anteil von Sauerstoffleerstellen. Die vorliegende Arbeit behandelt die Kathodenmaterialien  $La_xSr_{1-x}CoO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ , Kurzbezeichnung: LSC) und  $LaNi_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ , Kurzbezeichnung: LNF). Sie werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

Ein wichtiges Forschungsgebiet im Bereich der SOFCs ist die Langzeitstabilität der Kathoden. Es gibt einige Effekte im Betrieb der SOFC, welche die Leistung der Kathoden negativ beeinflussen, zum Beispiel Reaktionen zwischen der Kathode und dem Elektrolyten oder Vergiftungseffekte an der Oberfläche der Kathode. Silizium und Chrom sind zwei der wichtigsten Elemente, die Vergiftungseffekte hervorrufen. Diese Elemente spielen vor allem im Hinblick auf das Gesamtsystem des SOFC-Stacks eine kritische Rolle: Silizium ist der Hauptbestandteil von Glas, welches in der SOFC für Dichtungen verwendet wird. Chrom ist als Legierungselement für den Korrosionsschutz in Hochtemperaturstählen vorhanden. Über die Gasphase können diese Elemente an die Kathodenoberfläche transportiert werden [5].

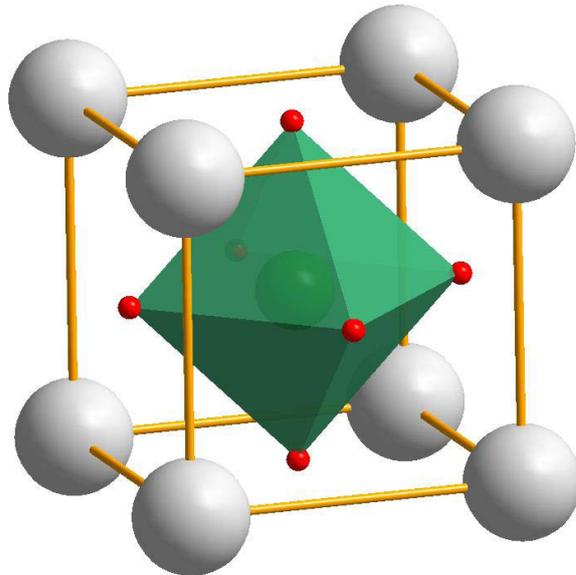


Abbildung 2.1: Einheitszelle der kubischen Perowskit-Struktur

### 2.1.3 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC64)

Das System  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) beschreibt Oxide mit rhomboedrischer oder kubischer Perowskitstruktur, bei denen ausgehend vom reinen  $\text{LaCoO}_3$  Lanthan durch Strontium substituiert wird. Lanthan hat eine Oxidationszahl von 3+, während Strontium 2-fach positiv geladen ist. Somit ergibt sich ein Überschuß an negativen Ladungen, der entweder durch die Änderung der Valenz von Cobalt von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  kompensiert wird, oder durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen. Letzteres tritt bei höheren Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auf und bewirkt die ionische Leitfähigkeit [6, 7].

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC64) ist ein vielversprechendes Kathodenmaterial für SOFCs, welche im Temperaturbereich zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  aktiv sind. Oxide mit dieser Zusammensetzung haben die höchste elektronische Leitfähigkeit des Systems [8]. Allerdings sind für den Einsatz dieses Materials als SOFC-Kathode einige technische Probleme zu lösen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von LSC64 ist signifikant höher als jener von typischen Elektrolytmaterialien [9, 10]. Ein weiteres Problem ist die chemische Instabilität des Materials im Kontakt mit dem Standard-Elektrolytmaterial YSZ. Bei Temperaturen über  $1200^\circ\text{C}$  reagiert LSC mit YSZ unter Bildung von Strontium-Zirkonaten und Cobaltoxid, wodurch die Leistung der Kathode drastisch reduziert wird [11]. Dieser Effekt ist vor allem kritisch für die Herstellung von Zellen, da Sintern üblicherweise bei diesen Temperaturen durchgeführt wird. Um diese Reaktionen zu vermeiden wird in der Literatur der Einsatz von GDC diskutiert, entweder als alternativer Elektrolyt oder in Form einer Diffusionsbarriereschicht.

### 2.1.4 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF64)

Die Oxide der Zusammensetzung  $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) kann man als quasibinäre Mischungen von  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  und  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  betrachten. Es handelt sich wie bei LSC um komplexe Oxide mit Perowskitstruktur. Zum Verständnis der Eigenschaften des gemischten Oxids ist es hilfreich, jene der reinen Oxide zu betrachten. Reines Lanthan-Nickelat  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  hat eine rhomboedrisch verzerrte Perowskitstruktur. Es weist bereits bei Raumtemperatur eine relativ hohe Leitfähigkeit auf, ist aber bei Temperaturen über  $850^\circ\text{C}$  instabil und zerfällt zu  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  und  $\text{NiO}$ .  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  kristallisiert in einer orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur und bleibt bis zum Schmelzpunkt von ca.  $1900^\circ\text{C}$  stabil. Somit bewirkt die Substitution von Nickel mit Eisen eine Stabilisierung der Perowskitphase, welche abhängig vom Fe-Anteil rhomboedrisch oder orthorhombisch verzerrt ist [12–14].

Es zeigt sich, dass die Zusammensetzung  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNF64) sehr günstige Eigenschaften für SOFC-Kathoden aufweist. Dieses Material besitzt die höchste elektrische Leitfähigkeit des Systems (ca.  $600 \text{ S/cm}$ ) und einen moderaten thermischen Ausdehnungskoeffizienten, welcher gut mit jenem von YSZ-Elektrolyten übereinstimmt [13]. Die Kristallstruktur ist rhomboedrisch. Besonders interessant für den Einsatz in der SOFC ist die relativ hohe Resistenz dieses Materials gegenüber *Chromvergiftung* [15, 16]. Aufgrund dieser Eigenschaft ist LNF64 nicht nur als Kathodenmaterial, sondern auch für Schutzschichten auf Cr-haltigen Interkonnektoren Gegenstand der Forschung [17].

## 2.2 Präparative Methoden

### 2.2.1 Pulsed Laser Deposition

Die Pulsed Laser Deposition (PLD) ist ein Verfahren zur Abscheidung von dünnen Schichten aus verschiedenen, meist oxidkeramischen Materialien. Das Grundprinzip dieses Beschichtungsverfahrens ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt und funktioniert wie folgt: Ein hochenergetischer, gebündelter Laserstrahl wird auf ein Target fokussiert. Durch diesen Energieeintrag wird Material des Targets verdampft. Dieser Dampf kondensiert auf einem Substrat, wodurch es zu einer Abscheidung und zum Wachstum einer Schicht kommt. Dieses Verfahren läuft meist in einer Vakuumkammer ab, es ist aber auch der Einsatz von reaktiven Atmosphären möglich [18].

Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode ist, dass beim Stofftransport vom Target zum Substrat die Stöchiometrie des Materials erhalten bleibt. Somit lassen sich Schichten mit hoher Reinheit und Reproduzierbarkeit herstellen. Für solche Schichtsysteme gibt es viele potentielle Anwendungsmöglichkeiten, von strukturellen Beschichtungen bis hin zu funktionellen Schichten in der Elektronik und Sensorik. Im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren hat die PLD allerdings eine geringere Effizienz aufgrund langsamer Schichtwachstumsraten. Deshalb hat sich diese Technologie bisher nicht für eine Produktion im industriellen Maßstab durchgesetzt [19].

In der vorliegenden Arbeit wurden Proben charakterisiert und analysiert, auf denen durch Pulsed Laser Deposition dünne Schichten aus LSC64 auf Substraten von einkristallinem Yttriumstabilisiertem Zirkonoxid abgeschieden wurden. Die Herstellung dieser Proben erfolgte am Laserzentrum der Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH.

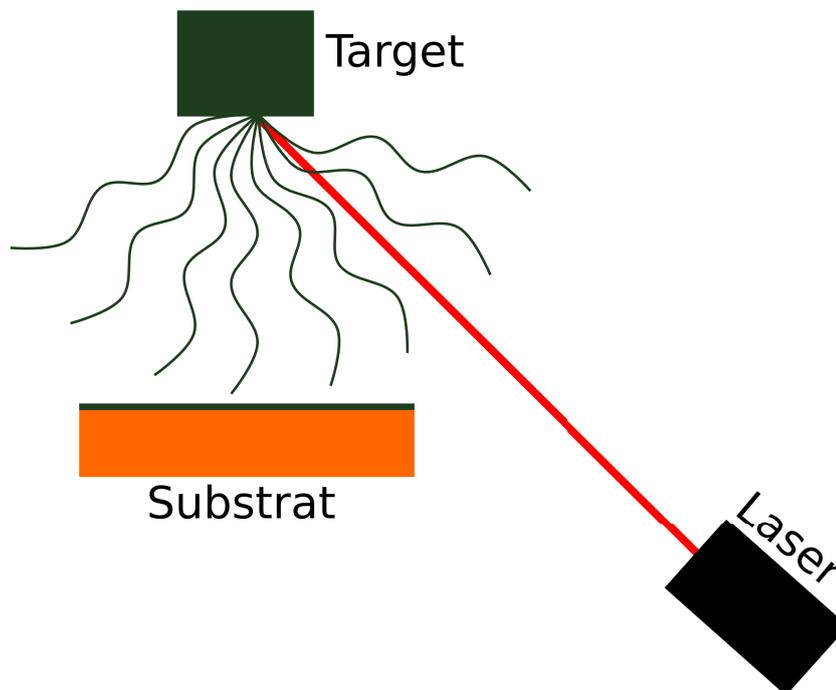


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Pulsed Laser Deposition

## 2.2.2 Sol-Gel Verfahren

Als Sol-Gel Verfahren bezeichnet man Synthesemethoden, bei denen Keramiken aus flüssigen Lösungen gebildet werden. Die Ausgangsmaterialien, sogenannte *Precursors*, sind hierbei in einem Lösungsmittel gelöste anorganische oder organische Verbindungen von Metallionen. Durch Wärmebehandlung wird der Precursor getrocknet und in eine (in der Regel oxidische) Keramik umgewandelt [20].

Die häufigste Anwendung von Sol-Gel-Verfahren ist die Herstellung keramischer Pulver, welche durch konventionelle Technologien weiter verarbeitet werden. Darüber hinaus gibt es Sol-Gel-Verfahren, welche Möglichkeiten zur Herstellung spezieller Strukturen bieten, z.B. Spinnverfahren zur Herstellung keramischer Fasern oder Beschichtungsverfahren zur Herstellung dünner Schichten.

Sol-Gel Spin-Coating eignet sich zur Herstellung von sehr dünnen Schichten mit einer Dicke im Sub- $\mu\text{m}$ -Bereich. Hierbei wird ein flüssiger Precursor auf ein glatt poliertes Substrat aufgebracht. Danach wird das Substrat in Rotation versetzt, sodass nur ein dünner Flüssigkeitsfilm des Precursors haften bleibt. Durch eine mehrstufige Wärmebehandlung wird der Precursor ausgetrocknet und in das gewünschte Schichtmaterial umgewandelt.

Im Rahmen der gegenständlichen Arbeit wurden mit dieser Methode Proben hergestellt, bei denen Schichten der SOFC-Kathodenmaterialien LSC64 und LNF64 auf Substraten aus  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC10) abgeschieden wurden. Diese Kathodenschichten wurden in ihren elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert und die Mikrostruktur und chemische Zusammensetzung mittels verschiedener Methoden analysiert.

## 2.3 Charakterisierungsmethoden

### 2.3.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein Messverfahren zur Charakterisierung verschiedener elektrochemischer Vorgänge wie z.B. Ionen- und Elektronentransport, Redox-Reaktionen, Korrosions- oder Passivierungsmechanismen. Das Grundprinzip besteht darin, dass eine Probe mit einem sinusförmigen Eingangssignal, zum Beispiel einer Wechselspannung  $U(t)$  belastet wird. Das Antwortsignal der Probe ist ein sinusförmiger Wechselstrom  $I(t)$  mit Phasenverschiebung  $\theta$ . Das Verhältnis zwischen Eingangsspannung und Ausgangsstrom ist die komplexe Impedanz  $Z$ :

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t) + \theta}} \quad (2.3)$$

$U_0$  und  $I_0$  stehen hierbei für die Amplitude von  $U$  bzw.  $I$ . Der übliche Ablauf von Impedanzanalysen ist die Aufnahme von Messreihen, in denen die Frequenz  $\omega$  des Anregungssignals variiert wird. Damit erhält man einen frequenzabhängigen Verlauf der Impedanz, das sogenannte Impedanzspektrum  $Z(\omega)$ . Dieses Spektrum wird meist in einem Cole-Cole- oder Nyquist-Diagramm dargestellt, bei dem die einzelnen gemessenen Impedanzen in der komplexen Zahlenebene aufgetragen werden. In dieser Darstellung erscheint das Impedanzspektrum meist als

Kurve mit einem oder mehreren Halbkreisen. Aus diesen Diagrammen ist die Frequenz nicht direkt ablesbar. Generell gilt, dass die Impedanz mit steigender Frequenz kleiner wird, die Punkte nahe des Koordinatenursprungs also höheren Frequenzen entsprechen [21].

Entscheidend für die Auswertung solcher Spektren ist es, ein Modell zu finden, welches die physikalischen und chemischen Vorgänge in der Probe beschreibt und mit dem Verlauf des Impedanzspektrums in Zusammenhang bringt. Dazu ist es in der Regel hilfreich, bei der Messung verschiedene Umgebungsparameter, zum Beispiel die Temperatur oder den Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre, zu variieren, um differenziertere Informationen zu gewinnen. Häufig werden solche Modelle in Form von Ersatzschaltbildern dargestellt, in denen die einzelnen Mechanismen durch elektrische Schaltungen symbolisiert werden. Allerdings reichen die elementaren elektrischen Elemente (Ohm'scher Widerstand, Kapazität und Induktivität) in der Regel nicht aus, um reale Impedanzspektren sinnvoll zu modellieren. In der Praxis verwendet man sogenannte *Constant Phase Elements* (CPE). Zur Modellierung von komplexeren Mechanismen gibt es spezielle Schaltelemente, z.B. die Warburg-Impedanz für bestimmte Diffusionsvorgänge [22].

Zur impedanzspektroskopischen Charakterisierung von Kathodenmaterialien für die SOFC wird häufig die Probengeometrie der *symmetrischen Zelle* gewählt (Abbildung 2.3). Hierbei handelt es sich um eine dünne Probe eines Elektrolyten, welche auf beiden Seiten mit dem Kathodenmaterial beschichtet ist. Beide Schichten sollten die selbe Dicke aufweisen. Das Impedanzspektrum solcher Zellen wird im Hochfrequenzbereich durch die Sauerstoffdiffusion im Elektrolyten geprägt, bei niedrigen Frequenzen durch die Sauerstoffaustauschreaktion und Transportvorgänge an der Kathode. Zur Beurteilung der Leistung der Kathode ist es üblich, den flächenspezifischen Widerstand (area-specific resistance, ASR) zu ermitteln. Das ist der aus dem Impedanzspektrum ermittelte elektrische Gesamtwiderstand der Kathode multipliziert mit der Kathodenfläche. Für effiziente Brennstoffzellen sollte der ASR möglichst klein sein.

In der vorliegenden Arbeit wird EIS zur Bestimmung des ASR von SOFC-Kathodenmaterialien, welche als dünne Nanoschichten auf symmetrischen Zellen abgeschieden wurden, verwendet.



Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer symmetrischen Zelle

### 2.3.2 Elektrische dc-Leitfähigkeit nach van der Pauw

Die Methode nach van der Pauw wird zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von dünnen Proben angewendet [23]. Der Vorteil ist eine hohe Flexibilität in der Probengeometrie: Die einzige geometrische Bedingung ist die Dicke, welche deutlich geringer als die lateralen Ausdehnungen der Probe sein muss, und idealerweise konstant sein sollte. Ansonsten kann die Probe eine beliebige Form annehmen. Mögliche Probengeometrien sind somit dünne Plättchen oder Schichten des leitfähigen Materials auf einem elektrisch isolierenden Substrat.

Für die Messung wird die Probe am Rand an vier Punkten elektrisch kontaktiert, welche in Abbildung 2.4 mit A, B, C und D benannt werden. Die Kontakte sollten ungefähr den selben Ab-

## 2 Theoretische Grundlagen

stand zueinander haben. Die Messung läuft in zwei Schritten ab: Im ersten Schritt wird zwischen den Kontakten A und B ein konstanter Strom angelegt und gleichzeitig die Spannung zwischen den Punkten C und D gemessen. Aus diesen beiden Werten berechnet man nach dem Ohm'schen Gesetz einen Widerstand  $R_1$ . Danach legt man einen Strom durch die Punkte B und C und misst die Spannung zwischen den Punkten D und A. Aus diesen beiden Werten berechnet man den Widerstand  $R_2$ . Zwischen den Widerständen  $R_1$  und  $R_2$ , der Probendicke  $d$  und der spezifischen Leitfähigkeit der Probe  $\sigma$  besteht folgender Zusammenhang:

$$e^{(-\pi R_1 \sigma d)} + e^{(-\pi R_2 \sigma d)} = 1 \quad (2.4)$$

Sind die Widerstände  $R_1$  und  $R_2$  sowie die Probendicke  $d$  bekannt, so lässt sich durch iterative Lösung von Gleichung 2.4 die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde mit der Methode nach van der Pauw die elektrische Leitfähigkeit von Nanoschichten aus LSC64 und LNF64 temperatur- und  $p_{O_2}$ -abhängig gemessen.

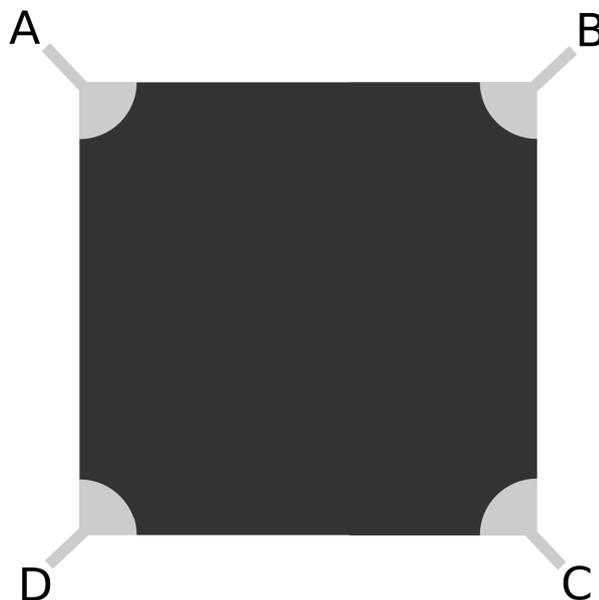


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer Probe mit Vierpunkt-Kontaktierung für dc-Leitfähigkeitsmessungen nach van der Pauw

### 2.3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometrie ist ein Standardverfahren zur Ermittlung der atomaren Struktur von kristallinen Festkörpern bei dem Effekte der Interaktion von elektromagnetischen Wellen mit Materie genutzt werden. Bei der Röntgen-Strukturanalyse wird ein Röntgenstrahl auf die zu untersuchende Probe gerichtet, welche in fester Form oder als Pulver vorliegen kann. Die elektromagnetischen Wellen treten in Wechselwirkung mit den Elektronen der Materie und werden dadurch in alle Richtungen gebeugt. Da bei kristallinen Festkörpern die Atome in einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind, gibt es bestimmte Richtungen, in denen die gebeugten Wellen konstruktiv

interferieren. Diese Richtungen stehen in einem Verhältnis zu den Gitterabständen der Atome im Kristall, welches durch das Bragg'sche Gesetz mathematisch beschrieben wird:

$$d * \sin(\theta) = n * \lambda \quad (2.5)$$

Hierbei ist  $d$  der Abstand zwischen parallelen Ebenen im Kristallgitter, welche die Interferenz verursachen,  $\theta$  der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und den Ebenen,  $n$  die Ordnung der Interferenz und  $\lambda$  die Wellenlänge des Röntgenstrahls. Eine schematische Darstellung des Bragg'schen Gesetzes liefert Abbildung 2.5. Gemessen werden bei der Röntgenbeugung alle Winkel  $2\theta$  zwischen den Reflexen der konstruktiven Interferenz und dem einfallenden Strahl. Aus diesen Winkeln lässt sich die Kristallstruktur der Probe ableiten [24].

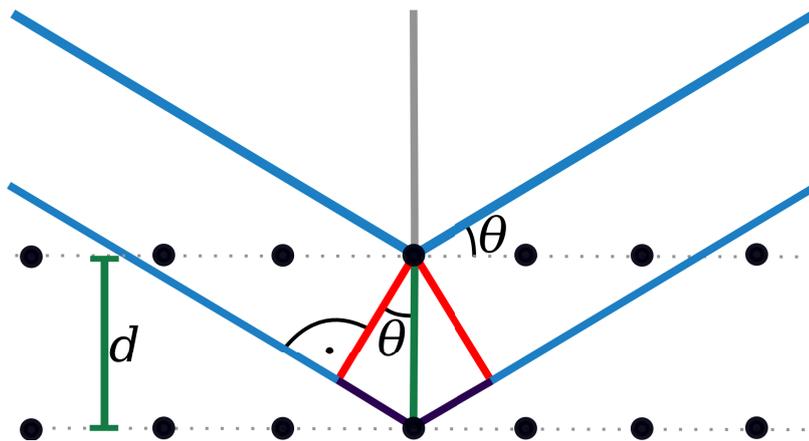


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Bragg'schen Gesetzes

### 2.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine weit verbreitete Methode zur Analyse der Oberflächenstruktur von Festkörpern. Dabei wird im Vakuum ein feiner, hochenergetischer Elektronenstrahl auf einen Festkörper gerichtet und über die Oberfläche gerastert. Durch die Interaktion der einfallenden Elektronen mit der Materie werden verschiedene Signale freigesetzt, welche mit Detektoren aufgezeichnet werden. Diese Signale liefern die Informationen, um ein Bild der gerasterten Fläche zu berechnen, aber auch, um die chemische Zusammensetzung der Probe zu bestimmen. Sie lassen sich im Wesentlichen auf folgende Weise klassifizieren:

- **Sekundäre Elektronen:** Die sekundären Elektronen sind die freigesetzten Elektronen mit der geringsten kinetischen Energie von etwa 0-50 eV. Sie stammen aus dem Leitungsband des Festkörpers und sind nur schwach an diesen gebunden. Die geringe Energie hat zur Folge, dass sekundäre Elektronen nur aus den obersten 5-10 nm der Probe ins Vakuum freigesetzt werden. Somit liefern sie die Information über die Topographie der Oberfläche.
- **Rückgestreute Elektronen:** Diese Elektronen stammen aus tieferen Bereichen der Probe (etwa 10-100 nm). Sie werden durch die Elektronen des einfallenden Strahls freigesetzt

und regen ihrerseits weitere Elektronen zur Freisetzung an. Sie leisten einen wesentlichen Beitrag zur Freisetzung von sekundären Elektronen in höheren Schichten. Ihre kinetische Energie liegt im Bereich von einigen keV und hängt wesentlich von der chemischen Bindung ab. Eine Aufnahme des Kontrasts von rückgestreuten Elektronen liefert somit Informationen über die chemische Zusammensetzung.

- **Charakteristische Röntgenstrahlung:** Durch die Anregung der Elektronen in der Probe wird auch charakteristische Röntgenstrahlung freigesetzt. Vereinfacht lässt sich dieser Mechanismus anhand der Orbitale der Atome beschreiben: Durch die Energie des einfallenden Elektronenstrahls werden teilweise Elektronen aus tiefen Orbitalen freigesetzt, welche durch Elektronen aus höheren Orbitalen nachbesetzt werden. Bei diesem Übergang wird Energie in Form von Photonen im Bereich der Röntgenstrahlung frei. Diese Photonen haben eine für das jeweilige chemische Element charakteristische Energie. Somit kann aus der Röntgenstrahlung auf die chemische Zusammensetzung geschlossen werden. Die Auswertung der charakteristischen Röntgenstrahlung kann mit *Energiedispersiver Röntgenspektroskopie* (EDX) oder *Wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie* (WDX) erfolgen [25].

### 2.3.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) beruht auf dem photoelektrischen Effekt: Trifft monochromatisches Licht auf einen Festkörper, so können Elektronen durch die Energie der Photonen angeregt werden und sich von ihrer Bindung an den Festkörper lösen. Diese Photoelektronen können detektiert und ihre kinetische Energie gemessen werden, woraus Informationen über die elektronische Struktur des Festkörpers gewonnen werden.

XPS-Messungen werden im Hochvakuum durchgeführt. Die Probe wird mit hochenergetischer Röntgenstrahlung angeregt, wodurch sie Photoelektronen emittiert. Die Energieverteilung der Photoelektronen wird analysiert, indem die Anzahl von Elektronen in einem bestimmten Energieintervall gezählt wird. Die Anzahl der detektierten Elektronen als Funktion der Energie entspricht in etwa der elektronischen Zustandsdichteverteilung (Density of States, DoS).

Da Photoelektronen eine geringe freie Weglänge haben, welche in der Größenordnung von 1-10 Atomlagen liegt, werden nur Elektronen aus diesen Randbereichen der Probe als Photoelektronen emittiert. Das bedeutet, dass XPS eine oberflächensensitive analytische Messmethode ist. Um Informationen über die chemische Zusammensetzung in der Tiefe zu bekommen, gibt es die Möglichkeit, durch Sputtern der Probe mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen Atome von der Oberfläche schichtweise abzutragen. Durch in-situ Analysen der Probe mit XPS während des Sputterns erhält man Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung [26].

# 3 PLD-Schichten von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$

## 3.1 Experimentelles

### 3.1.1 Präparation

Im Rahmen des Projektes KATOX wurden von der Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH mehrere Proben hergestellt, auf denen mit Pulsed Laser Deposition (PLD)  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC64) auf einkristallinen YSZ-Substraten abgeschieden wurde. Die Substrate waren nahezu quadratisch mit einer Fläche von etwa  $1 \text{ cm}^2$ . Als Target für den Abscheidungsprozess diente eine gesinterte LSC64-Tablette. Für die Herstellung dieser Proben wurden sowohl die Temperatur als auch die Sauerstoffzufuhr in der Abscheidungskammer variiert.

Um die Dicke der auf diese Weise abgeschiedenen Schichten zu ermitteln, wurde in der selben Kammer mit dem Substrat auch ein Silizium-Wafer mit LSC64 bedampft. Dieser Wafer war zum Teil mit einem Klebeband aus einem wärmefesten Kunststoff beklebt, welches nach der Abscheidung abgezogen wurde. Dadurch erhielt man eine Stufe, deren Höhe mit Profilometrie gemessen wurde. Dieser Wert diente zunächst als Schätzwert für die Schichtdicke.

Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Herstellungsbedingungen der vier Proben, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit charakterisiert und analysiert wurden, sowie die geschätzte Schichtdicke. Von jeder Probe wurden jeweils zwei Stück unter den selben Herstellungsbedingungen präpariert, von denen jeweils eine für dc-Leitfähigkeitsmessungen herangezogen wurde, während die zweite für Analysen verwendet wurde.

Tabelle 3.1: Herstellungsparameter der PLD-Proben von LSC64

Probenbezeichnung	Herstellungsbedingungen		Schichtdicke lt. Profilometrie nm
	Temperatur	$\text{O}_2$ -Zufuhr $\text{cm}^3/\text{min}$	
PLD_A160_20	Raumtemperatur	0	808
PLD_A160_32	Raumtemperatur	30	764
PLD_A160_39	$562^\circ\text{C}$	30	683
PLD_A160_40	$561^\circ\text{C}$	60	859

### 3.1.2 Röntgendiffraktometrie

Es wurden von den PLD-Proben jeweils vor und nach Abschluss der dc-Leitfähigkeitsmessungen XRD-Spektren aufgenommen. Die Analyse erfolgte mit dem Diffraktometer Bruker AXS-D8 Advance am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben.

### 3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Analyse der Beschaffenheit der Schicht vor und nach den dc-Leitfähigkeitsmessungen sowie zur Ermittlung der Schichtdicke wurden Querschnittsaufnahmen der Schichten von sechs Proben im hochauflösenden REM am FELMI-ZFE Graz aufgenommen. Die Querschnitte wurden dafür mit einer speziellen Methode (Slope-Cutting) präpariert. Dabei wurden die Proben zunächst scharf gebrochen. Um in den Bildern die Oberfläche möglichst scharf abzubilden wurde die Probe mit einer Au/Pd-Schicht besputtert, welche im REM einen hellen Kontrast erzeugt. Danach wurde die Probe mit Leitsilber auf einen Probenhalter geklebt und der Querschnitt durch besputtern mit  $Ar^+$ -Ionen poliert. Als Beispiel für eine Querschnittsaufnahme mit Erläuterungen dient Abbildung 3.1.

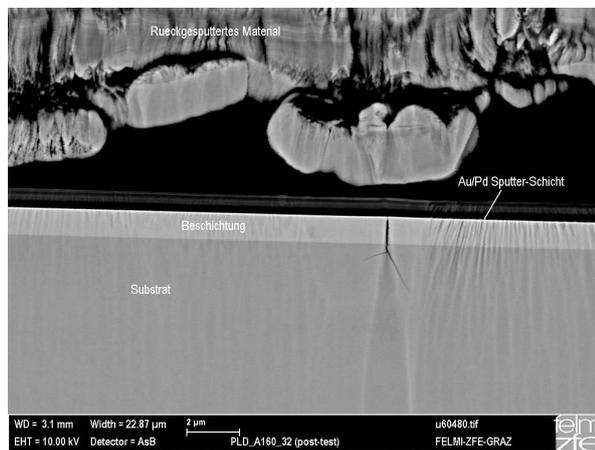


Abbildung 3.1: REM-Querschnittsaufnahme der LSC64-Schicht von PLD\_A160\_32 mit Erläuterungen zu den einzelnen Bereichen

### 3.1.4 dc-Leitfähigkeitsmessungen

Es wurden an insgesamt vier Proben mit unterschiedlicher Herstellungsgeschichte dc-Leitfähigkeitsmessungen nach van der Pauw durchgeführt. Diese Messungen erfolgten als Funktion von Temperatur und  $p_{O_2}$ : Es wurden drei Messreihen in reinem Sauerstoff, 1% und 0,1%  $O_2$  in Ar durchgeführt, wobei in jeder Messreihe die Temperatur in 100 K-Schritten von Raumtemperatur auf 500°C erhöht und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die einzelnen Messungen wurden in einem Abstand von ca. 24 h durchgeführt, um möglichst konstante Umgebungsbedingungen während der Messung zu gewährleisten.

## 3.2 Ergebnisse und Interpretation

### 3.2.1 Übersicht

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Ergebnisse analysiert und interpretiert. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die untersuchten Proben.

Tabelle 3.2: Übersicht zu den LSC64-PLD-Proben und deren Charakterisierung

Bezeichnung	Untersuchungen
PLD_A160_20	dc-Leitfähigkeit, XRD
PLD_A160_32 fresh	hochauflösendes REM, XRD
PLD_A160_32 post-test	dc-Leitfähigkeit, hochauflösendes REM, XRD
PLD_A160_39 fresh	hochauflösendes REM, XRD
PLD_A160_39 post-test	dc-Leitfähigkeit, hochauflösendes REM, XRD
PLD_A160_40 fresh	hochauflösendes REM, XRD
PLD_A160_40 post-test	dc-Leitfähigkeit, hochauflösendes REM, XRD

### 3.2.2 Kristallstruktur

In den XRD-Spektren waren große Unterschiede zwischen den frischen Proben im Herstellungszustand und den post-test Proben nach den Messreihen zur dc-Leitfähigkeit zu beobachten. Die Proben zeigten im frischen Zustand je nach Herstellungsgeschichte keine oder nur wenig ausgeprägte Peaks. Nach den Messungen traten schärfere Peaks auf, die sich der LSC64-Perowskitphase zuordnen ließen (Abbildungen 3.2-3.4). Offensichtlich befanden sich die LSC64-Schichten auf den Proben nach der Herstellung in einem metastabilen Zustand und wandelten sich durch das Aufheizen auf bis zu 500°C im Laufe der dc-Leitfähigkeitsmessungen zur stabilen Perowskitphase um.

Eine Analyse der Daten dieser Messreihen bestätigt diese These. Alle PLD-Proben hatten zu Beginn der Messungen bei Raumtemperatur eine geringe elektronische Leitfähigkeit, die teilweise unter 1 S/cm lag. Beim Aufheizen stieg die Leitfähigkeit um 2-3 Größenordnungen an. Exemplarisch ist dies für Probe PLD\_A160\_40 in Abbildung 3.5 dargestellt.

Der metastabile Zustand einer PLD-Schicht hängt von den Umgebungsbedingungen bei der Herstellung ab, im Wesentlichen von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck während des Abscheidvorganges. So sind bei den Proben mit den Nummern 39 und 40, auf denen bei hoher Temperatur LSC64 abgeschieden wurde, schon im Herstellungszustand LSC64-Peaks zu beobachten (Abbildungen 3.3 und 3.4), während die bei Raumtemperatur abgeschiedene Schicht von Probe 32 amorph zu sein scheint (Abbildung 3.2). In Abschnitt 3.2.4 wird gezeigt, dass der Ausgangszustand einen kritischen Einfluss auf die thermomechanische Stabilität der Schicht hat.

### 3 PLD-Schichten von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$

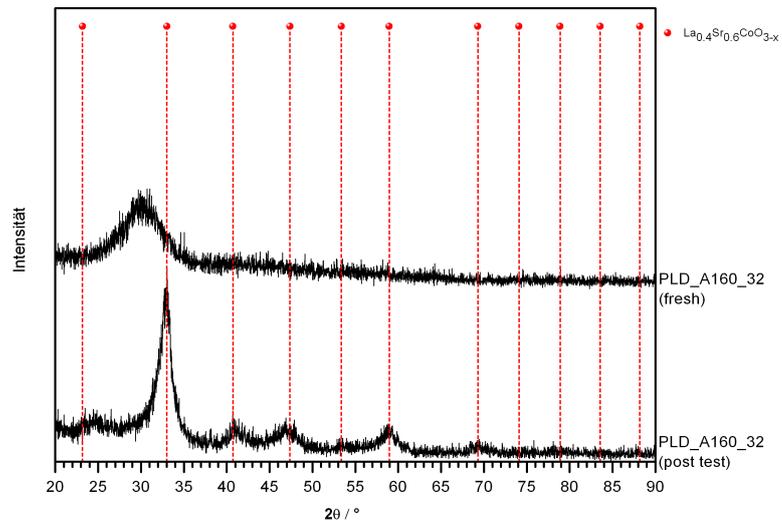


Abbildung 3.2: XRD-Spektren von PLD\_A160\_32 im Herstellungszustand ("fresh") und nach den dc-Leitfähigkeitsmessungen ("post-test")

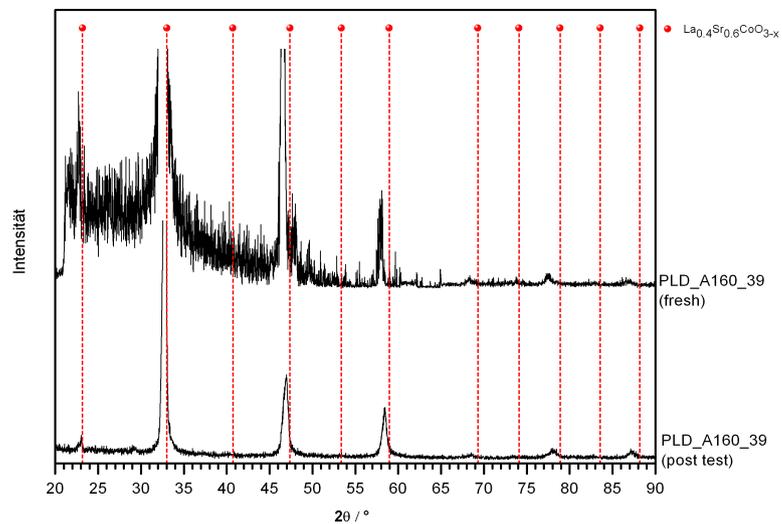


Abbildung 3.3: XRD-Spektren von PLD\_A160\_39 im Herstellungszustand ("fresh") und nach den dc-Leitfähigkeitsmessungen ("post-test")

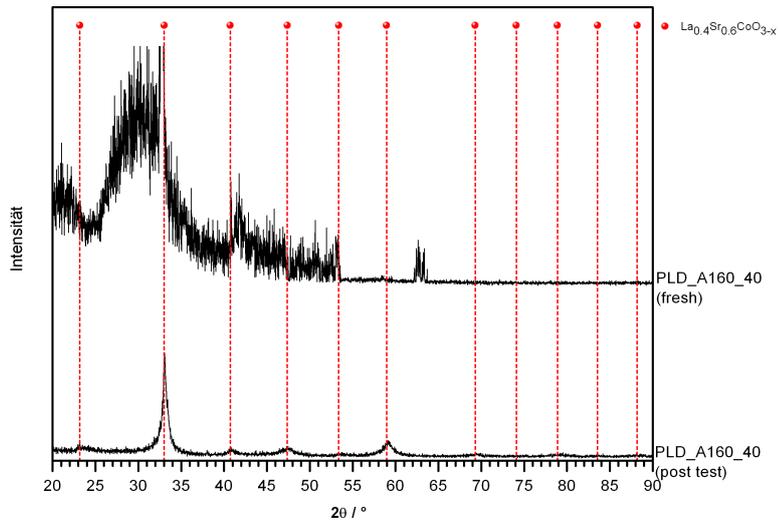


Abbildung 3.4: XRD-Spektren von PLD\_A160\_40 im Herstellungszustand ("fresh") und nach den dc-Leitfähigkeitsmessungen ("post-test")

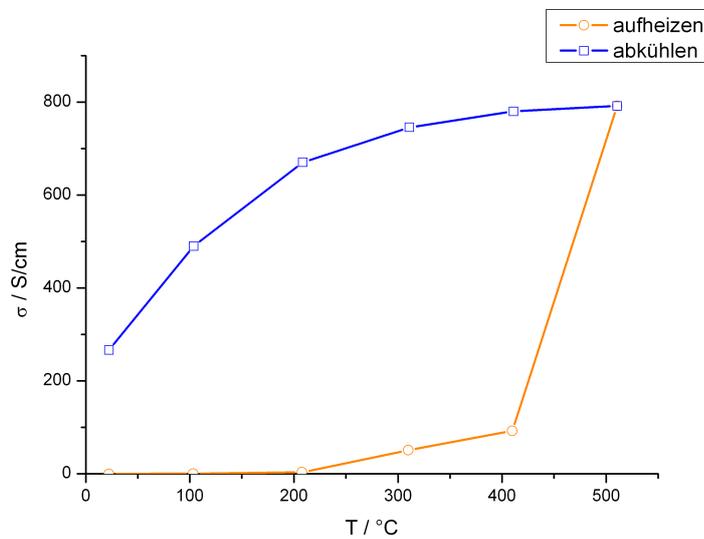


Abbildung 3.5: Elektronische Leitfähigkeit im ersten Heizzyklus der Probe PLD\_A160\_40 als Funktion der Temperatur; der irreversible Verlauf beim ersten Aufheizen deutet auf eine Phasenumwandlung hin

### 3.2.3 Schichtdicke

Die Dicke der PLD-Schichten wurde vom Hersteller auf indirektem Weg gemessen. In den REM-Aufnahmen der Querschnitte der Schichten (Abbildungen 3.6 und 3.7) war zu erkennen, dass diese Messwerte zu ungenau waren. In Tabelle 3.3 sind die Herstellerangaben und die aus den REM-Aufnahmen gemessenen Werte gelistet. Dabei fällt auf, dass bei zwei von drei Proben die Schicht auf der post-test-Probe dünner ist als auf der frischen Probe. Dies kann auf eine mögliche Dickenabnahme infolge der in Abschnitt 3.2.2 erwähnten Umwandlungen während der Messungen oder auf eine natürliche Streuung der sich ausbildenden Schichtdicke beim PLD-Prozess zurückzuführen sein.

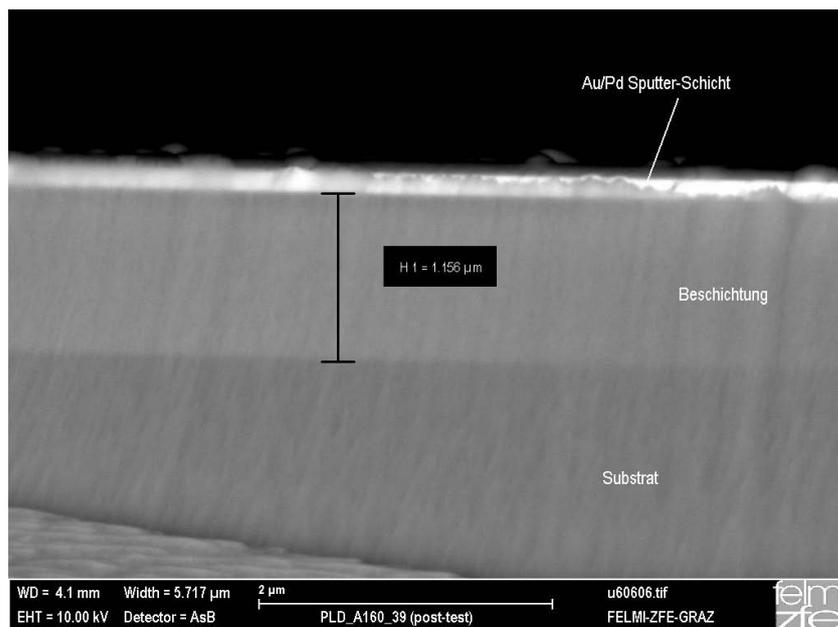


Abbildung 3.6: REM-Querschnittsaufnahme der LSC64-Schicht von Probe 39

Tabelle 3.3: Dicke der LSC64-PLD-Schichten; Vergleich zwischen Schätzwerten aus Profilometrie und tatsächlichen Messwerten aus dem REM

Proben	Schichtdicke in nm	
	laut Profilometrie	aus REM
PLD_A160_32 fresh	764	1055
PLD_A160_32 post-test	764	977
PLD_A160_39 fresh	683	1077
PLD_A160_39 post-test	683	1156
PLD_A160_40 fresh	859	441
PLD_A160_40 post-test	859	407

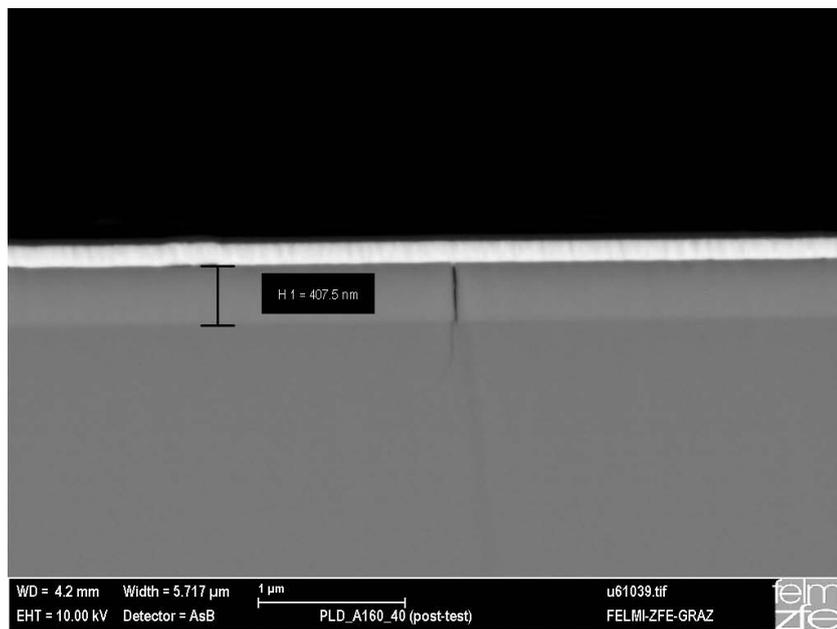


Abbildung 3.7: REM-Querschnittsaufnahme der LSC64-Schicht von Probe 40

### 3.2.4 Thermomechanische Stabilität

Bei allen untersuchten PLD-Proben ist nach den Leitfähigkeitsmessungen eine gewisse Schädigung der PLD-Schicht durch Risse und Ablösung vom Substrat festzustellen. Diese Schädigungen sind auf thermomechanische Spannungen zurückzuführen, welche infolge der Heiz- und Kühlvorgänge innerhalb der Schichten auftreten. Zwei Faktoren bedingen das Auftreten von Thermospannungen in der Schicht:

- Unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Schicht: Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (kurz TEC für thermal expansion coefficient) von für die SOFC relevanten Materialien sind Gegenstand einiger Publikationen ([10],[27]). Im vorliegenden Fall sind die TECs von LSC64 und YSZ von Bedeutung. Während YSZ einen TEC von  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  hat [10], beträgt jener von LSC64  $20,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [9]. Der Unterschied ist also sehr groß, sodass mit thermischen Spannungen zu rechnen ist.
- Änderung des Volumens des Schichtmaterials aufgrund von Phasenumwandlungen: Dieser Einflussfaktor kommt bei der in Abschnitt 3.2.2 erwähnten Umwandlung der PLD-Schichten vom Herstellungszustand in die stabile Perowskit-Struktur zum Tragen. Diese Umwandlungsreaktionen können einen kritischen Einfluss auf die Stabilität der Schicht haben.

Wie stark sich diese Einflussfaktoren auf das thermomechanische Verhalten der Schichten auswirken, kann man besonders gut bei den Proben 20 und 32 beobachten, an denen während der Heiz- und Kühlvorgänge der Leitfähigkeitsmessungen eine komplette Schädigung der Schichtstruktur auftrat. Die Schichten dieser Proben wurden bei Raumtemperatur abgeschieden, wobei Probe 20 im Vakuum abgeschieden wurde und Probe 32 unter Zufuhr von Sauerstoff als Prozessgas.

Bei Probe 20 war das Ausmaß der Schädigung schon im Lichtmikroskop deutlich zu erkennen (Abbildung 3.8). Die Schicht war teilweise abgelöst und wies ein durchgehendes Netzwerk von geradlinigen Rissen auf. Die Entwicklung der Schädigung lässt sich am Verlauf der gemessenen Leitfähigkeit während des ersten Aufheizzyklus verfolgen (Abbildung 3.9). Die Leitfähigkeit stieg bei 300-400°C auf etwa 20 S/cm, zeigte aber bereits bei 500°C einen kompletten Abfall auf unter 1 S/cm. Die Leitfähigkeit blieb danach auf diesem Niveau. Aufgrund dieses Verlaufes ist davon auszugehen, dass die Schädigung durch die Phasenumwandlung vom amorphen Ausgangszustand zum Perowskit verursacht wurde. Da die Schicht ohne Zusatz von  $O_2$  abgeschieden wurde, dürfte der Sauerstoffanteil im Ausgangszustand sehr gering gewesen sein. Durch die Aufnahme von Sauerstoff durch das Schichtmaterial beim ersten Aufheizzyklus dürfte es zu einer kritischen Volumenzunahme des Schichtmaterials gekommen sein, was zum Ablösen der Schicht vom Substrat führte.

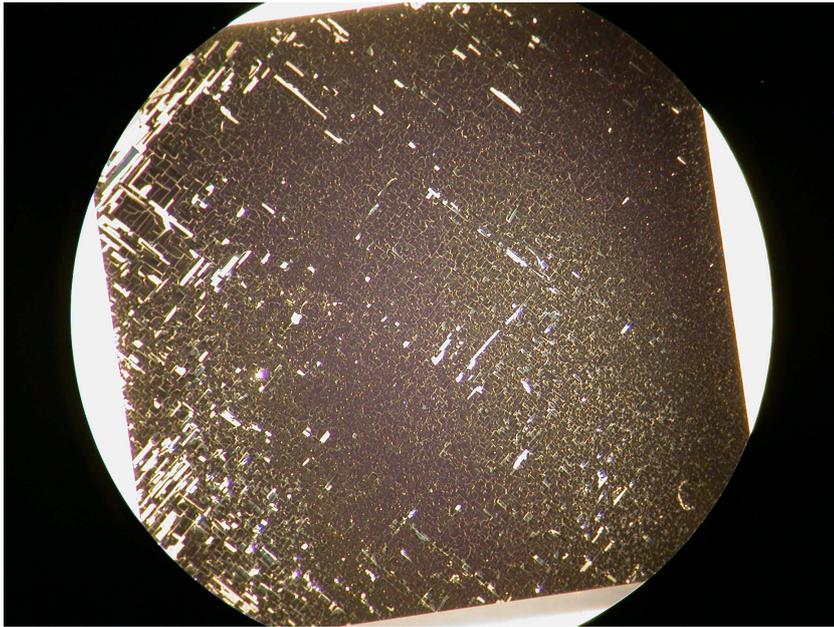


Abbildung 3.8: Lichtmikroskopische Aufnahme von PLD\_A160\_20 nach den dc-Leitfähigkeitsmessungen, 4-fache Vergrößerung; das Ausmaß der Schädigung der Schicht ist deutlich sichtbar

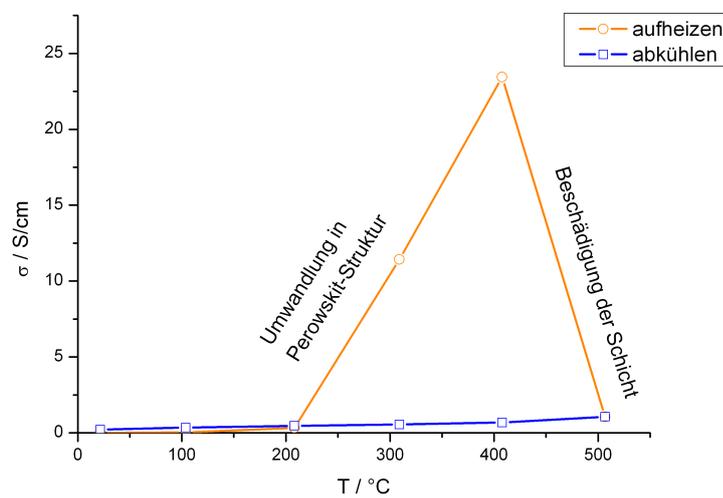


Abbildung 3.9: Elektronische Leitfähigkeit im ersten Heizzyklus der Probe PLD\_A160\_20 als Funktion der Temperatur bei  $p_{O_2} = 1$  bar

Etwas anders zeigte sich das Schädigungsmuster bei Probe 32. Im Lichtmikroskop ließen sich bei dieser Probe lediglich unter einem bestimmten Lichteinfall Linien sichtbar machen, die auf Risse hindeuten können (Abbildung 3.10). Erst die REM-Querschnittsaufnahme zeigte das tatsächliche Ausmaß der Schädigung (Abbildung 3.11 und 3.12). Im temperaturabhängigen Verlauf der Leitfähigkeit (Abbildung 3.13) ist wiederum die Leitfähigkeitszunahme beim ersten Aufheizen zu erkennen. Im ersten Kühlzyklus nahm die Leitfähigkeit kontinuierlich ab und blieb für die restlichen Messzyklen bei einem Wert von unter 1 S/cm. Bei dieser Probe dürfte die Sauerstoffaufnahme beim ersten Aufheizen geringer gewesen sein. Da die starke Abnahme der Leitfähigkeit erst beim Abkühlen auf ca. 100°C auftrat, können als Schadensursache thermische Eigenspannungen angenommen werden. Da das Kathodenmaterial LSC64 einen höheren TEC als YSZ hat, zog sich die Schicht beim Abkühlen stärker zusammen, was Zugspannungen verursachte, die schließlich zur Rissbildung führten.

Auch bei Probe 40 waren im REM vereinzelt Risse zu sehen, welche wie bei Probe 32 thermische Spannungen als Ursache haben dürften. Die Schädigung war aber deutlich geringer. Die Schicht blieb durchgehend erhalten, sodass über die gesamte Messreihe eine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit messbar war. Ein Einfluss der entstandenen Risse auf die Leitfähigkeit ist dennoch nicht ganz auszuschließen.

Es kann also angenommen werden, dass der Herstellungszustand die thermomechanische Stabilität der Schicht bestimmt. PLD-Schichten von LSC64, die bei Raumtemperatur abgeschieden werden, zeigen beim ersten Aufheizen in Sauerstoff starke Umwandlungsreaktionen, wodurch sie beschädigt werden. Thermisch stabile Schichten werden durch Präparation bei höheren Temperaturen mit  $O_2$  als Prozessgas erhalten. Eine Abscheidung bei ca. 560°C mit Sauerstoffzufuhr erwies sich als günstig. Anzumerken ist noch, dass in der vorliegenden Arbeit die Leitfähigkeit nur bis 500°C gemessen wurde. Möglicherweise sind bei Temperaturen, die über der Abscheidetemperatur liegen, weitere Umwandlungsreaktionen festzustellen.

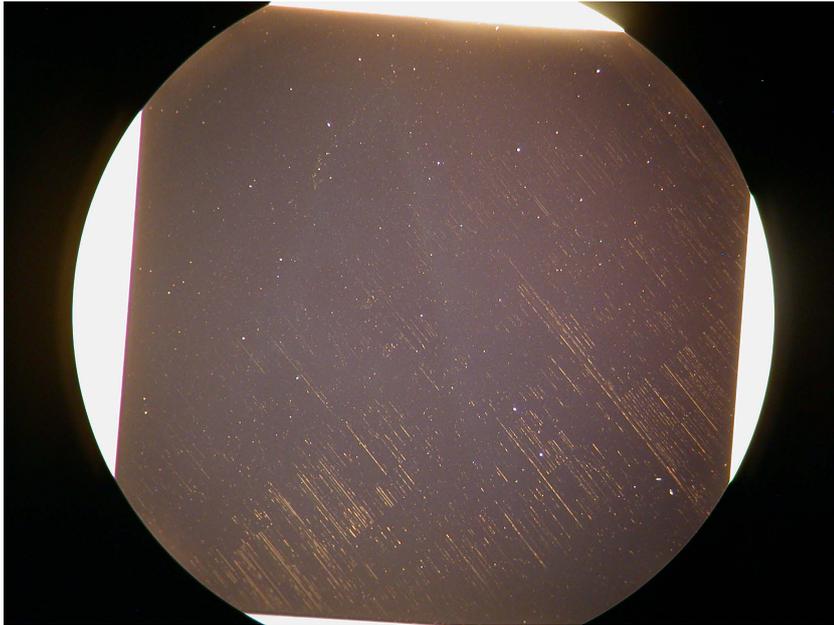


Abbildung 3.10: Lichtmikroskopische Aufnahme von PLD\_A160\_32 nach den dc-Leitfähigkeitsmessungen, 4-fache Vergrößerung; die Linien deuten auf Risse hin

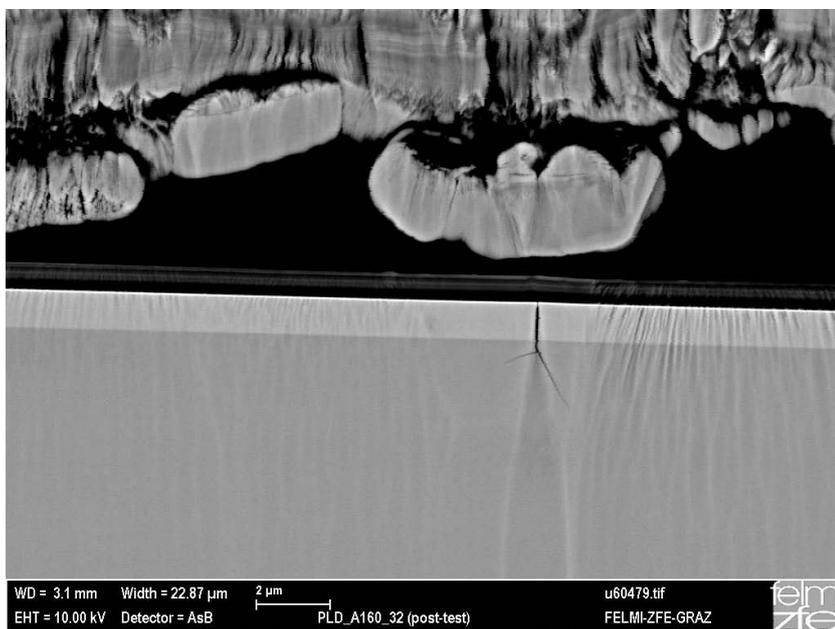


Abbildung 3.11: REM-Querschnittsaufnahme der LSC64-Schicht von PLD\_A160\_32 (post-test)

### 3 PLD-Schichten von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$

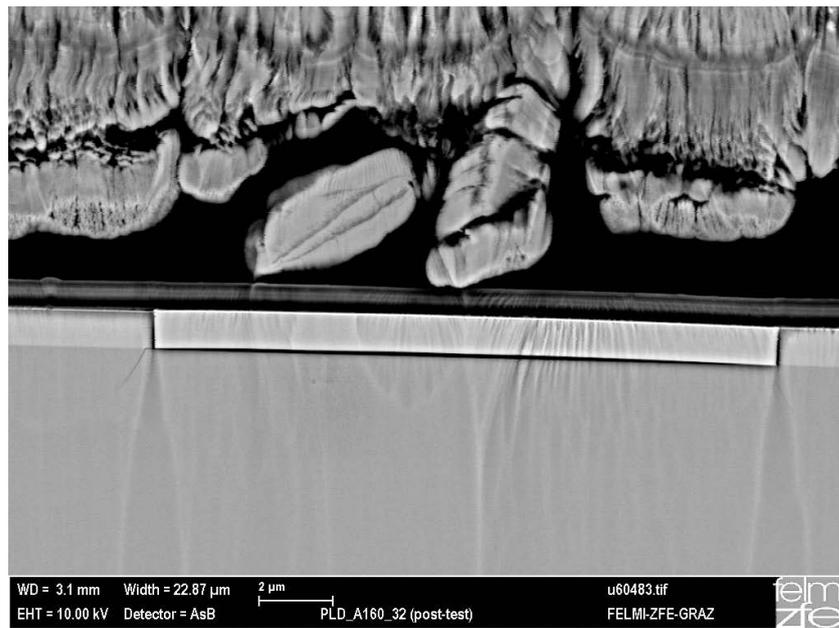


Abbildung 3.12: REM-Querschnittsaufnahme der LSC64-Schicht von PLD\_A160\_32 (post-test)

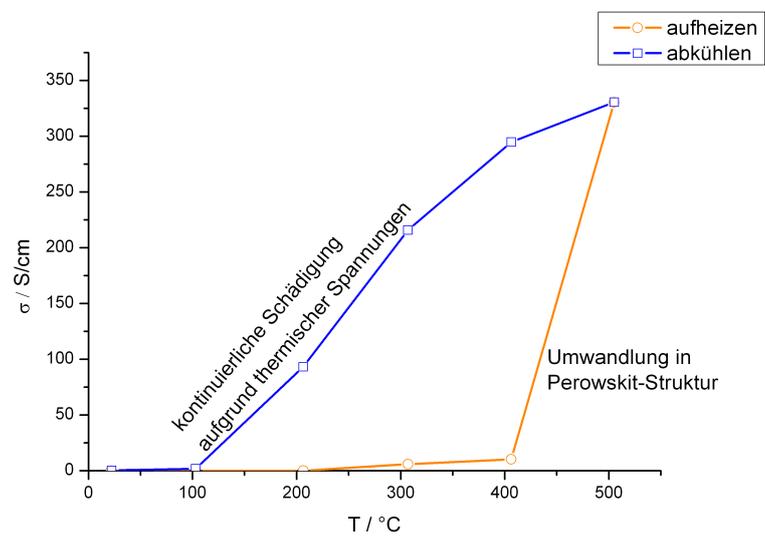


Abbildung 3.13: Elektronische Leitfähigkeit im ersten Heizzyklus der Probe PLD\_A160\_32 als Funktion der Temperatur bei  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$

### 3.2.5 Elektrische dc-Leitfähigkeit

Anhand der durchgeführten Messreihen für die dc-Leitfähigkeit kann man Aussagen über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der LSC64-Schichten von der Temperatur und dem  $O_2$ -Gehalt der Atmosphäre treffen. Hierbei sind die Messdaten der thermisch stabilen Proben 39 und 40 relevant.

Die temperaturabhängigen Verläufe der Leitfähigkeit beider Proben sind gut miteinander vergleichbar (Abbildung 3.14). Die maximal gemessenen Leitfähigkeiten liegen in einem Bereich zwischen 750-850 S/cm. Die Leitfähigkeit nimmt zunächst mit steigender Temperatur zu. Dieser Verlauf entspricht der Charakteristik eines Halbleiters. Bei 500°C stellt sich allerdings ein Plateau ein. Bei Probe 39 nimmt die Leitfähigkeit bereits leicht ab. Diese Abnahme wurde bereits bei dickeren Bulk-Proben von LSC64 beobachtet [28]. Der Vergleich der Leitfähigkeit über der Temperatur zwischen PLD-Schichten und Bulk von LSC64 zeigt, dass die Bulk-Probe bei 500°C eine etwa doppelt so hohe Leitfähigkeit wie die PLD-Schichten hat (Abbildung 3.15).

In Abbildung 3.16 ist die elektrische Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks aufgetragen. Die  $p_{O_2}$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit ist bei Probe 39 etwas größer als bei Probe 40, liegt aber in der selben Größenordnung.

Das temperatur- und  $p_{O_2}$ -abhängige Verhalten der dc-Leitfähigkeit von LSC64 lässt sich über die Defektchemie erklären: Bei steigender Temperatur und sinkendem  $p_{O_2}$  bilden sich Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter. Diese behindern die Bewegung der Elektronen und senken somit die elektronische Leitfähigkeit.

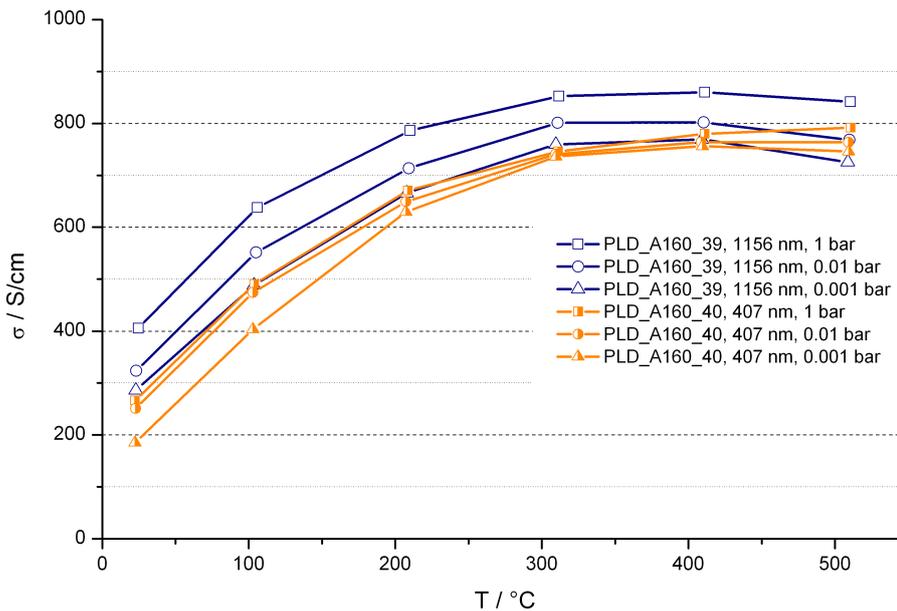


Abbildung 3.14: Elektrische Leitfähigkeit der LSC64-Proben 39 und 40 als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

### 3 PLD-Schichten von $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$

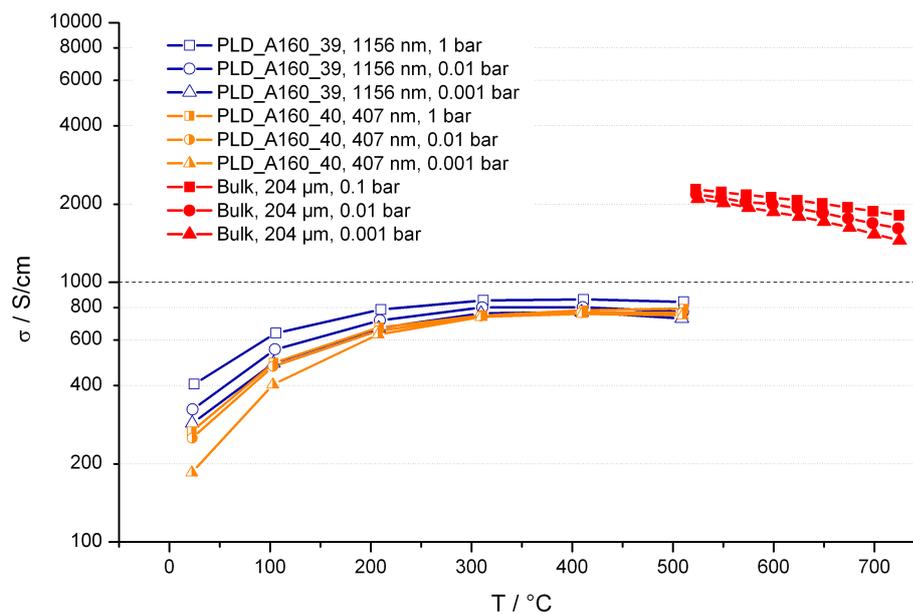


Abbildung 3.15: Vergleich der Leitfähigkeiten von dünnen LSC64-Schichten aus Pulsed Laser Deposition und einer LSC64 Bulk-Probe ( $d=204 \mu\text{m}$ , [28])

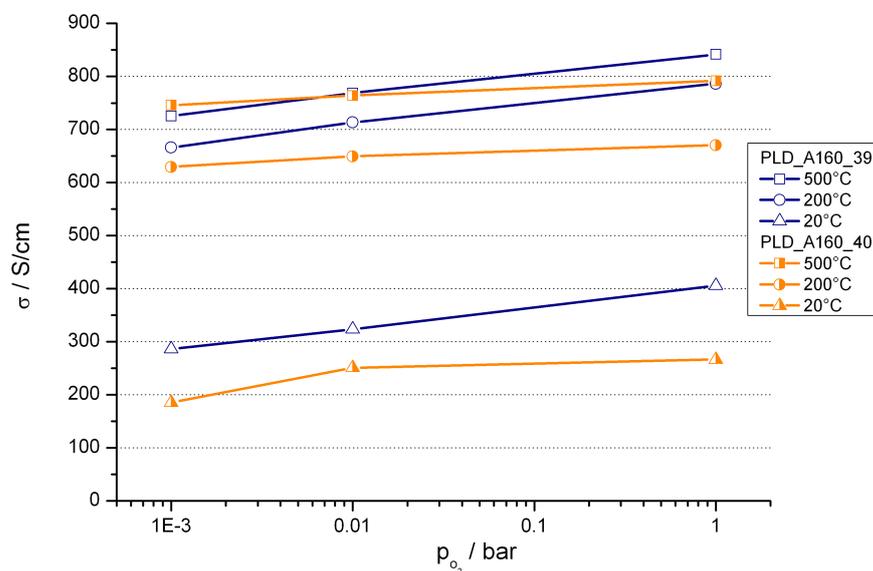


Abbildung 3.16: Elektrische Leitfähigkeit von dünnen LSC64-Schichten aus Pulsed Laser Deposition als Funktion des  $p_{O_2}$

### 3.3 Zusammenfassung

- Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 0,4-1  $\mu\text{m}$  dicke Schichten aus  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC64) durch Pulsed Laser Deposition (PLD) bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen (Temperatur und  $\text{O}_2$ -Zufuhr) auf einem Substrat aus einkristallinem Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) abgeschieden.
- Die dc-Leitfähigkeit dieser Schichten wurde mit der Methode nach van der Pauw bei Temperaturen von Raumtemperatur bis  $500^\circ\text{C}$  und Sauerstoffpartialdrücken von 0,001 bis 1 bar gemessen. Die maximale Leitfähigkeit betrug etwa 860 S/cm bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  und  $p_{\text{O}_2} = 1$  bar. Die Leitfähigkeit war signifikant niedriger als jene von Bulk-Proben aus der Literatur.
- Proben, welche bei Raumtemperatur abgeschieden wurden, waren thermomechanisch nicht stabil, da sie durch Thermospannungen beschädigt wurden. Dies wurde durch eine starke, irreversible Abnahme der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen beobachtet und in hochauflösenden REM-Aufnahmen des Querschnitts bestätigt. Stabile Schichten wurden bei einer Abscheidetemperatur von etwa  $560^\circ\text{C}$  mit Sauerstoffzufuhr hergestellt.



# 4 Spin-Coating Schichten von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$

## 4.1 Experimentelles

### 4.1.1 Herstellung des Precursors

Für das Spin-Coating von  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC64)-Schichten wurde ein Precursor auf Basis von Acetaten nach der Vorschrift von Januschewsky et. al. [29] hergestellt. Lanthan-Acetat ( $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 99,9%), Strontium-Acetat ( $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , Sigma-Aldrich,  $\geq 97\%$ ) und Cobalt-Acetat ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich,  $> 98,0\%$ ) wurden in 98%-iger Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Fluka) aufgelöst. Weiters wurden der Lösung 38 mg Polyvinylalkohol ( $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ , Fluka) zugegeben. Dieses Polymer diente als Bindemittel, um die Viskosität des Precursors und somit die Schichtdicke zu erhöhen. Tabelle 4.1 listet die Zusammensetzung auf, Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Ablauf der Herstellung.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung des LSC64-Precursors

Lösungsmittel	Menge ml		
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (Essigsäure)	3,5		
$\text{CH}_3\text{NO}$ (Formamid)	0,2		
Reagenzien	Ansatz mmol	Molmasse g/mol	Einwaage mg
$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	0,6	343,06	205,84
$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,4	205,71	82,28
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1	249,08	249,08
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ (PVA)			38,00

### 4.1.2 Substrate

In Vorversuchen wurden Tabletten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Frialit-Degussit) als Substrate für das Spin-Coating verwendet. Die Tabletten wurden vor der Beschichtung mit Aceton gereinigt.

Proben für die elektrochemischen Messungen sowie für pre-test und post-test Analysen wurden auf Substraten aus  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (GDC10, Treibacher Industrie AG) abgeschieden. Es handelte sich um gesinterte Tabletten mit etwa 1 cm Durchmesser und 1 mm Dicke. Die Tabletten wurden

#### 4 Spin-Coating Schichten von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$

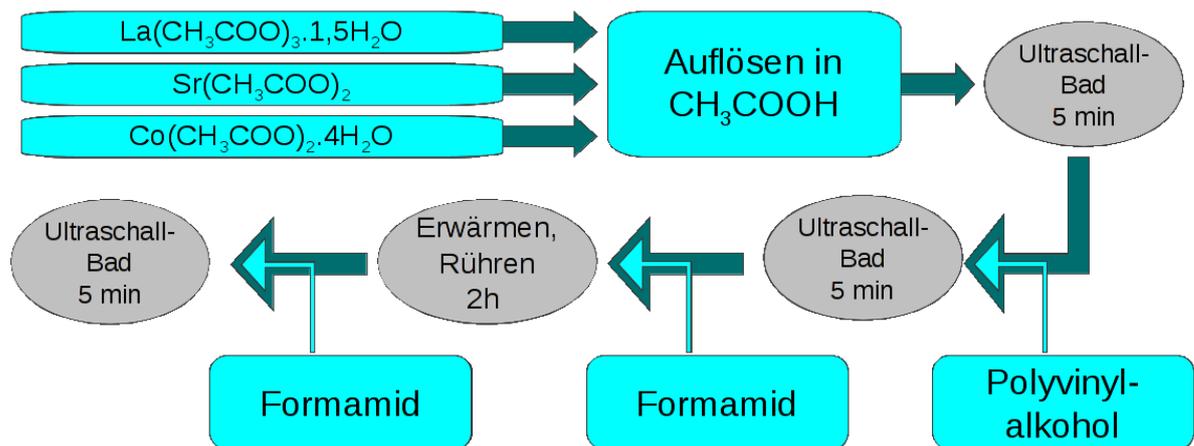


Abbildung 4.1: Herstellung des LSC64-Precursors

vor der Beschichtung an der Oberfläche glatt geschliffen (Minimet Polisher, 180, 360, 600 und 1200 Grit).

#### 4.1.3 Spin-Coating und Wärmebehandlung

Eine schematische Darstellung des Spin-Coating Prozesses liefert Abbildung 4.2. Die Beschichtungen wurden am Spin-Coater (Modell SCV-10, Schaefer Technologie GmbH) durchgeführt. Das Substrat wurde mit doppelseitigem Klebeband am Probenteller des Spin-Coaters befestigt. Darauf wurden 100  $\mu\text{l}$  des Precursors pipettiert. Die wählbaren Parameter für den Spin-Coating Prozess waren die Drehzahl und die Zeit. In den Vorversuchen wurden als optimale Parameter 3 min Rotationszeit bei 3000 Umdrehungen/min bestimmt. Das Resultat des Spin-Coating Prozesses war ein dünner Film des flüssigen Precursors auf dem Substrat.

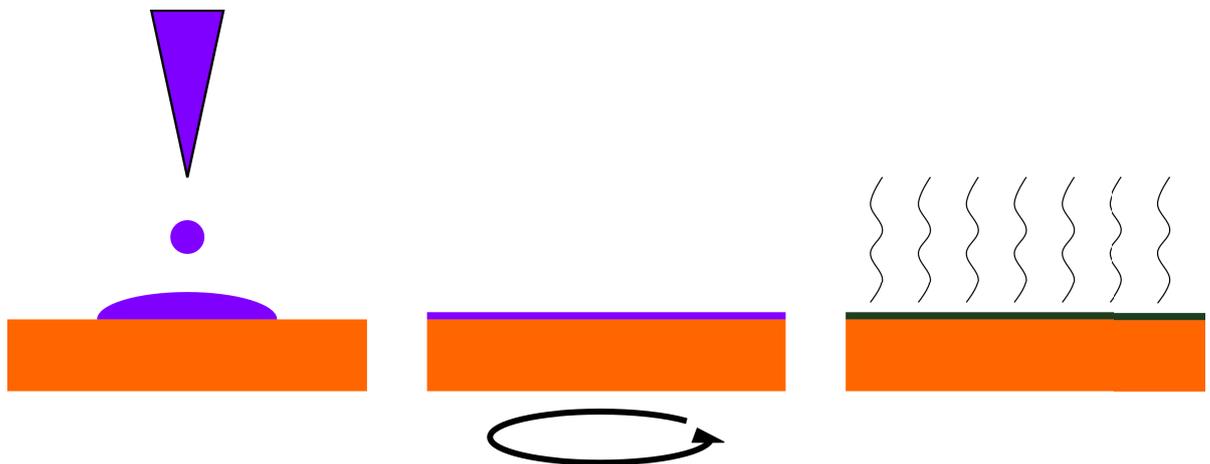


Abbildung 4.2: Schema des Spin-Coating Prozesses: Pipettieren, Rotation, Wärmebehandlung

Anschließend wurde die Probe einer Wärmebehandlung unterzogen, um den Flüssigkeitsfilm in eine feste Schicht umzuwandeln. Dieser Schritt hat einen bedeutenden Einfluss auf die Kristall-

und Mikrostruktur der Schicht. In der vorliegenden Arbeit wurde die folgende Wärmebehandlungsvorschrift wiederum von [29] übernommen:

1. Trocknen auf der Heizplatte bei 180°C, 3 min
2. Pre-Anneal bei 360°C, 3 min, schnelle Aufheizung und Quenchen
3. Anneal bei 600°C, 3 min, schnelle Aufheizung und Quenchen

Diese relativ rasche Wärmebehandlung führte zu Schichten mit einer teilweise amorphen Struktur. Die Vorschrift wurde umgesetzt, indem die Proben zunächst auf der Heizplatte trockneten und danach für jeweils drei Minuten in Kammeröfen gelegt wurden, welche auf 360°C und 600°C vorgeheizt waren.

Im Laufe der Versuche wurde die Wärmebehandlung optimiert. Die Praxis zeigte, dass eine schnelle Aufheizung und Abkühlung für GDC-Substrate problematisch ist. Einzelne GDC-Tabletten gingen nach der Wärmebehandlung bei 600°C aufgrund der zu schnellen Abkühlung zu Bruch. Andererseits wurde beobachtet, dass der dünne Film des Precursors dazu neigt, sich zu Tropfen zusammenzuziehen. Bei zu langsamer Trocknung der Probe nach dem Spin-Coating erhielt man somit keine durchgehende Schichtstruktur (Abbildung 4.3). Diese Beobachtungen führten zu einer modifizierten Wärmebehandlungsvorschrift mit schneller Vortrocknung und kontrollierten, moderaten Aufheiz- bzw. Abkühlraten.

1. Trocknen auf der Heizplatte bei 180°C, 3 min
2. Aufheizen auf 360°C mit 10 K/min, 3 min Haltezeit
3. Aufheizen auf 600°C mit 10 K/min, 3 min Haltezeit
4. Abkühlen auf Raumtemperatur mit 10 K/min

Nachdem sich jedoch gezeigt hatte, dass die auf diese Weise hergestellten Schichten zeitlich nicht stabil sind, wurde die Glühzeit von 3 min auf 3 h verlängert und die Temperatur auf 700°C erhöht.

1. Trocknen auf der Heizplatte bei 180°C, 3 min
2. Aufheizen auf 360°C mit 10 K/min, 3 min Haltezeit
3. Aufheizen auf 700°C mit 10 K/min, 3 h Haltezeit
4. Abkühlen auf Raumtemperatur mit 10 K/min



Abbildung 4.3: Tropfenbildung des Precursors aufgrund zu langsamer Trocknung; Aufnahme im Lichtmikroskop bei 4-facher Vergrößerung

## 4.1.4 Rasterelektronenmikroskopie

### Oberflächenanalysen

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (Cambridge Instruments Stereoscan 250MK3) wurden mehrere Proben mit Spin-Coating Schichten analysiert, sowohl auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten als auch auf GDC-Substraten. Die chemische Zusammensetzung der Schicht einer Probe wurde zusätzlich mit EDX analysiert.

Von zwei Spin-Coating Proben wurden Aufnahmen mit dem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop am FELMI-ZFE in Graz (Zeiss Ultra 55 mit EDAX Phoenix EDX-Detektor) gemacht. Eine dieser Proben wurde im Zustand kurz nach der Herstellung analysiert, die zweite nach einer Langzeit-EIS-Analyse (Siehe Abschnitt 4.1.7). Daraus konnten Informationen über die Kornstruktur und Degradationsmechanismen gewonnen werden.

### Querschnittsanalysen von Bruchflächen und Slope-Cuts

Um weitere Informationen über die Struktur der Schichten in der Tiefe sowie über die Dicke der Schichten zu erhalten, wurden Querschnitte der beschichteten Proben im hochauflösenden REM am FELMI-ZFE Graz analysiert. Zunächst wurde eine Probe in der Mitte gebrochen und die Bruchfläche im Bereich der Beschichtung aufgenommen. Hierbei war die Schicht deutlich zu erkennen und eine Dicke messbar. Um detailreichere Abbildungen zu erhalten wurden in weiterer Folge zwei Proben mit Slope-Cuts präpariert (siehe Abschnitt 3.1.3). Die daraus resultierenden Aufnahmen zeigten Details über die Kornstruktur und Beschaffenheit der Schichten.

## 4.1.5 Röntgendiffraktometrie

Um die Phasenreinheit der LSC64-Schichten zu überprüfen wurde von einer Spin-Coating Probe mit LSC64-Schicht (Probenbezeichnung SC27) ein XRD-Spektrum aufgenommen. Die Analyse erfolgte mit dem Diffraktometer Bruker AXS-D8 Advance am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung in Leoben.

## 4.1.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Ar-Sputtern wurden Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung einer frischen Probe und einer im EIS-Langzeitversuch degradierten Probe aufgenommen. Aus den Tiefenprofilen wurden Informationen über die chemische Zusammensetzung der Schicht, die Dicke der Schicht auf dem Substrat sowie über Degradationsmechanismen gewonnen. Diese Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Innsbruck durchgeführt.

Bei der Auswertung solcher Tiefenprofile ist zu beachten, dass die Sputtertiefe einer Unsicherheit unterliegt. Dieser Parameter kann bei der Tiefenprofilanalyse nicht direkt gemessen werden, sondern wird aus der Sputterzeit über eine vorher ermittelte Sputterrate kalibriert. Die Sputterrate wird gemessen, indem eine Ti-Schicht auf Si mit definierter Dicke auf die selbe Weise wie die Probe abgesputtert und das Spektrum analysiert wird. Aufgrund der unterschiedlichen

Materialien ergibt sich für die Sputtertiefe ein Unsicherheitsfaktor von etwa 2, welcher bei der Interpretation der Daten zu berücksichtigen ist [30].

### 4.1.7 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopische Untersuchung wurden zwei symmetrische Zellen mit der Probenbezeichnung SC17a und SC17b hergestellt. GDC-Substrate wurden beidseitig mit LSC64 durch Spin-Coating beschichtet, wobei auf jeder Seite zwei Schichten aufgetragen wurden. Mit diesen Zellen wurden Impedanzspektren im Temperaturbereich von 500-700°C in einer Atmosphäre von 10%  $\text{O}_2$  in Ar gemessen.

Zusätzlich wurde mit Probe SC17a ein Langzeitversuch durchgeführt. Dabei wurde die Probe zunächst 1000 h lang bei 600°C gehalten und in regelmäßigen Abständen ein Spektrum aufgenommen. Anschließend wurde der Atmosphäre Wasserdampf zugeführt (30% relative Feuchtigkeit). Unter diesen Bedingungen wurde für weitere 1000 h Impedanzspektren aufgenommen.

Die Messungen erfolgten mit dem Novocontrol Alpha A Impedance Analyzer. Die Proben wurden beidseitig über Elektroden aus Pt-Blech elektrisch kontaktiert, welche mit einem Pt-Gitter überzogen waren, um eine gute Gaszufuhr zu ermöglichen. Der Frequenzbereich für die Impedanzmessungen wurde so gewählt, dass der zu den Kathoden gehörige Impedanzverlauf aufgezeichnet wurde, jedoch nicht jener des GDC-Elektrolyten. Die Auswertung erfolgte computerunterstützt mit dem Programm Z-View.

Nach dem Langzeitversuch wurde der Zustand der Probe mit REM und XPS analysiert (siehe Abschnitte 4.1.4 und 4.1.6) und mit einer Vergleichsprobe im frischen Ausgangszustand verglichen.

### 4.1.8 dc-Leitfähigkeitsmessungen

An einer weiteren Probe mit doppelter Spin-Coating-Beschichtung von LSC64 auf GDC (Probenbezeichnung SC22) wurde mit der Methode nach van der Pauw die elektrische dc-Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur und des  $p_{\text{O}_2}$  gemessen. Dazu wurden drei Messreihen mit reinem Sauerstoff, 1% und 0,1%  $\text{O}_2$  in Ar durchgeführt, wobei in jeder Messreihe die Temperatur in 100 K-Schritten von Raumtemperatur auf 700°C erhöht und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Die Probe wurde auf einem Probenhalter aus Quarzglas mit Ag-Paste kontaktiert (siehe Abbildung 4.4). Die Messung erfolgte mit dem Keithley Source Meter 2400, gesteuert mit einer LabView-Applikation am Messrechner, wobei das Eingangssignal ein konstanter Strom (ca. 10-200  $\mu\text{A}$ ) war und als Ausgangssignal die Spannung gemessen wurde.

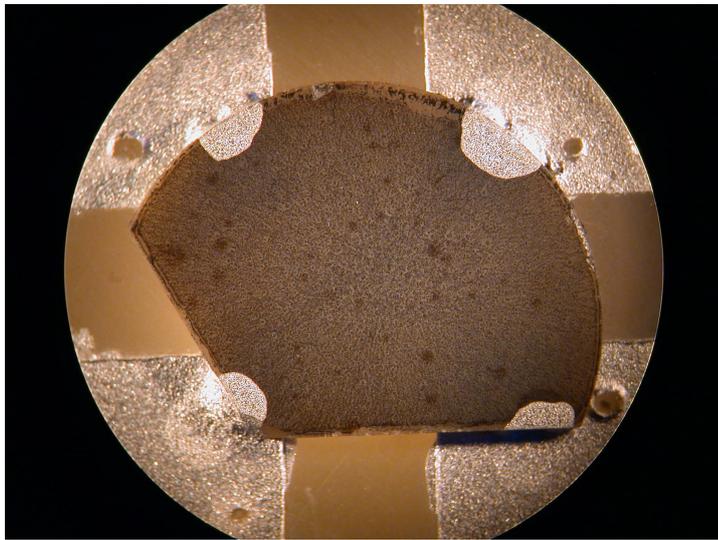


Abbildung 4.4: LSC64-Probe SC22 mit Silberkontaktierung für die dc-Leitfähigkeitsmessung; der Probenhalter besteht aus Quarzglas

## 4.2 Ergebnisse und Interpretation

### 4.2.1 Übersicht

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Ergebnisse analysiert und interpretiert. Tabelle 4.2 liefert den Überblick über die Proben und Experimente.

Tabelle 4.2: Übersicht über die durchgeführten Charakterisierungen und Analysen

Probe	Beschichtungsparameter	Charakterisierung	Analysen	Anmerkungen
SC21	2 Schichten, 3 min bei 600°C		Hochauflösendes REM, XPS	Analyse des Herstellungszustandes
SC17a	Je 2 Schichten auf beiden Seiten, 3 min bei 600°C	EIS: Temperaturlauf 500–700°C, Langzeitmessung bei 700°C	Hochauflösendes REM, XPS	Post-Test Analysen nach EIS-Langzeitversuch mit Degradation
SC17b	Je 2 Schichten auf beiden Seiten, 3 min bei 600°C	EIS: Temperaturlauf 500–700°C		
SC22	2 Schichten, 3 h bei 700°C	dc-Leitfähigkeit	REM+EDX	
SC27	2 Schichten, 3 h bei 700°C		XRD	

## 4.2.2 Chemische Zusammensetzung

Die EDX-Analyse einer Probe mit LSC64-Schicht auf GDC (SC22, Tabelle 4.3) zeigte, dass die mittleren Konzentrationen der Schichtelemente Lanthan, Strontium und Cobalt über die gesamte Probe sehr gut mit den nominellen Werten übereinstimmen. Weiters wurde ein signifikanter Anteil an Schwefel nachgewiesen.

Tabelle 4.3: Auswertung der EDX-Analyse von LSC64-Probe SC22

Element	Konzentration at-%	Kationenkonzentration der Schicht	
		at-% experimentell	at-% nominell
O	22,18		
S	2,47		
Co	9,81	54,8	50
Sr	3,11	17,4	20
La	4,98	27,8	30
Ce	52,35		
Gd	5,09		

In den XPS-Tiefenprofil-Analysen wurden die Elemente La, Sr und Co aus der Schicht und Ce und Gd aus dem Substrat nachgewiesen. Die Konzentration der Schichtelemente nahm mit der Ätztiefe kontinuierlich ab, während jene der Substratelemente zunahm. Zusätzlich wurden in der degradierten post-test-Probe Spuren der Elemente Si, Pt und Bi nachgewiesen (Abbildungen 4.5 und 4.6).

Ein Vergleich der Mengenverhältnisse von La, Sr und Co in diesen Tiefenprofilen zeigte, dass es an der Oberfläche der Schicht lokal Abweichungen von der nominellen Zusammensetzung gab. Bei der frischen Probe lag der Anteil von Lanthan in den obersten 100 nm über der nominellen Zusammensetzung, jener von Strontium darunter (siehe Abbildung 4.7) Bei der degradierten Probe kam es zu einer leichten Anreicherung von Sr an der Oberfläche (siehe Abbildung 4.8). Dieser Effekt wurde bereits bei Bulk-Proben von LSC64 entdeckt [30].

#### 4 Spin-Coating Schichten von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$

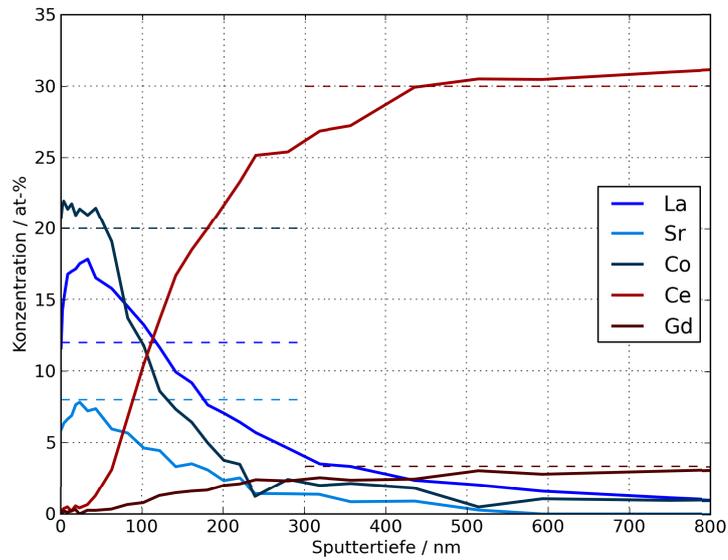


Abbildung 4.5: XPS-Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung der frischen Probe (SC21); die unterbrochenen Linien markieren die nominellen Anteile der jeweiligen Elemente

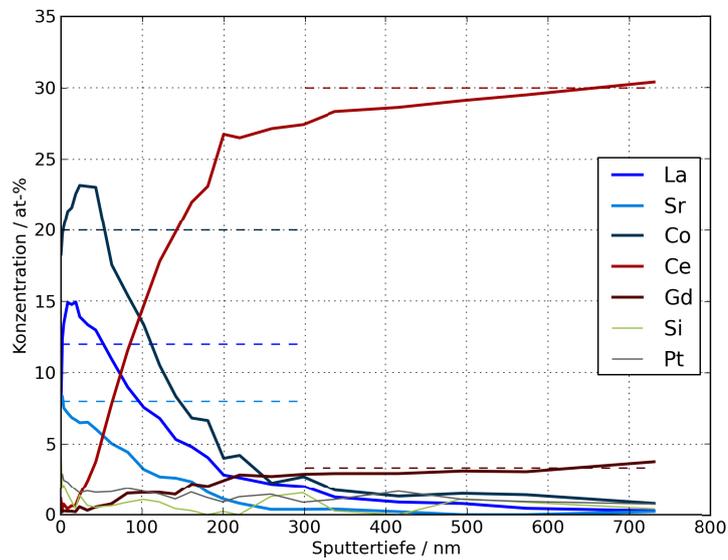


Abbildung 4.6: XPS-Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung der degradierten Probe (SC17a); die unterbrochenen Linien markieren die nominellen Anteile der jeweiligen Elemente

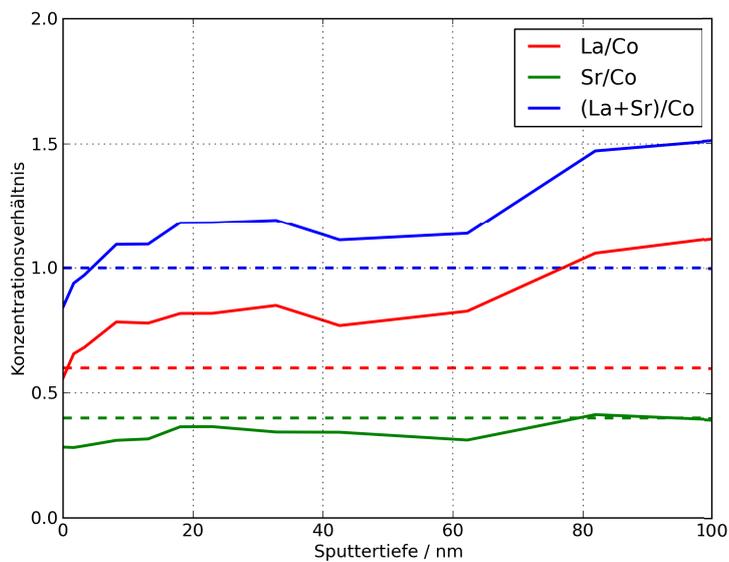


Abbildung 4.7: Mengenverhältnisse der Schichtelemente aus dem XPS-Tiefenprofil der frischen Probe (SC21); die unterbrochenen Linien markieren die nominellen Mengenverhältnisse

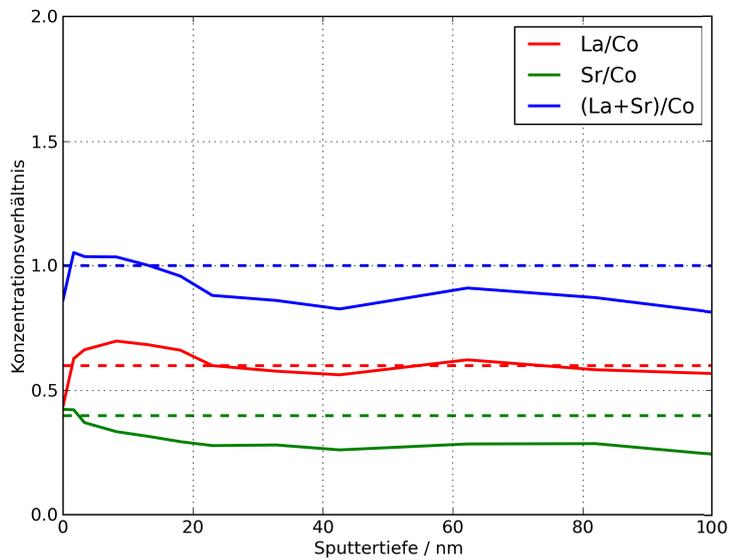


Abbildung 4.8: Mengenverhältnisse der Schichtelemente aus dem XPS-Tiefenprofil der degradierten Probe (SC17a); die unterbrochenen Linien markieren die nominellen Mengenverhältnisse

### 4.2.3 Kristallstruktur und Gefüge

Im XRD-Spektrum einer Probe mit 2 LSC64-Schichten auf GDC treten die zu erwartenden Phasen (Perowskit-Struktur von LSC64 bzw. Fluorit-Struktur von GDC) auf (Abbildung 4.9). Die Peaks der Schicht sind schwach ausgeprägt, was auf die geringe Dicke der Schicht zurückzuführen ist. Die Ursache für die Verbreiterung der LSC64-Peaks dürfte im nanokristallinen Gefüge der Schicht liegen.

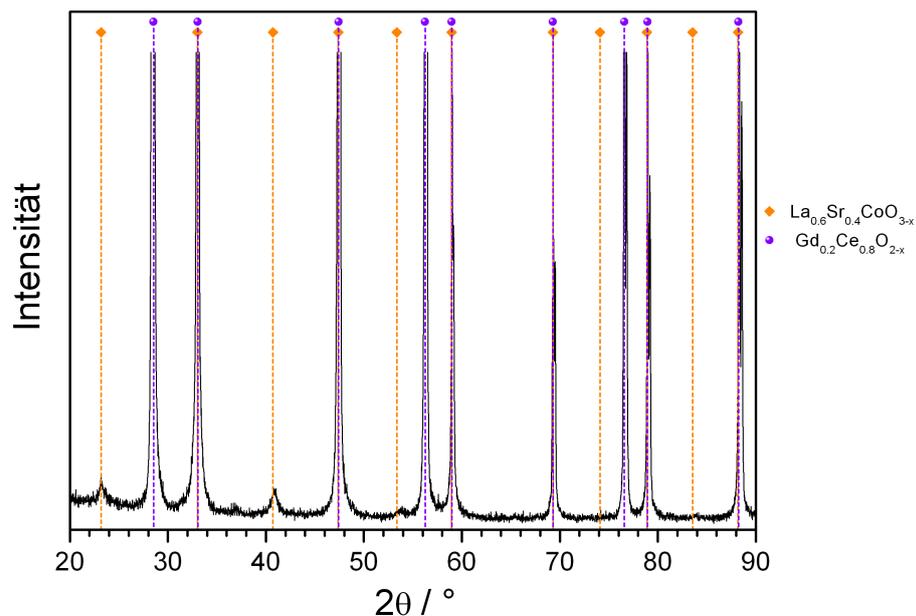


Abbildung 4.9: XRD-Spektrum der Probe; die Peakpositionen für GDC und LSC64 sind eingezeichnet

REM-Aufnahmen der Oberflächen zeigen in geringer Vergrößerung (Abbildungen 4.10 und 4.11) sowohl bei der frischen als auch bei der degradierten Probe eine ähnliche Oberflächenstruktur. Zu sehen sind vereinzelte Risse und punktuelle Defekte in der Schicht, die auf eine Tropfenbildung des Precursors nach der Abscheidung zurückzuführen sein dürften.

Bei hoher Vergrößerung sind deutliche Unterschiede in der Kornstruktur zu erkennen: Während die frische Schicht ein relativ gleichmäßiges nanokristallines Gefüge mit einigen Rissen aufweist (Abbildung 4.12), sind bei der degradierten Schicht größere Körner und fein verteilte Poren zu erkennen (Abbildung 4.13). Offensichtlich kam es bei den Langzeitversuchen mit Impedanzspektroskopie (2000 h, 600°C) zu einem Kornwachstum mit gleichzeitiger Zunahme der Porosität.

Weitere Informationen lieferten die Aufnahmen der Querschnitte der Schichten. In diesen Bildern ist zu erkennen, dass auf dem Substrat zwei LSC64-Schichten vorliegen, eine direkte Folge des zweistufigen Herstellungsprozesses. Vergleicht man die Aufnahmen der frischen Probe (Abbildungen 4.14 – 4.16) mit jenen der degradierten (Abbildungen 4.17 und 4.18), erkennt man wiederum deutliche Unterschiede in der Kornstruktur: Die frische Probe zeigt sehr feine

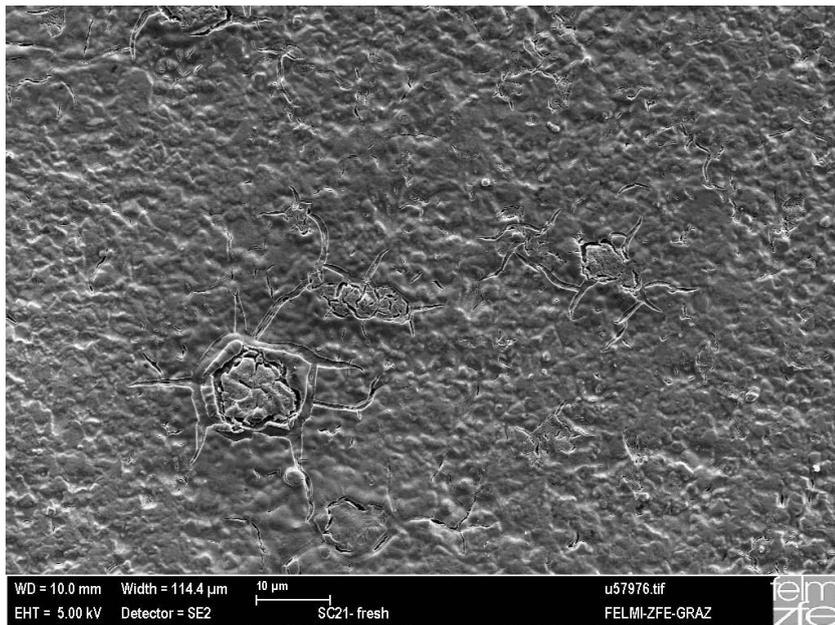


Abbildung 4.10: REM-Aufnahme der Oberfläche der frischen Probe (SC21)

Strukturen, welche als Körner oder Poren im Nanometerbereich interpretiert werden können. Im Gegensatz dazu ist bei der degradierten Probe eine deutlich gröbere Korn- und Porenstruktur zu erkennen. In einem Bereich mit höherer Schichtdicke ist eine Doppelschicht-Struktur zu erkennen, bei der die untere Schicht poröser als die Deckschicht erscheint (Abbildung 4.17).

#### 4 Spin-Coating Schichten von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$

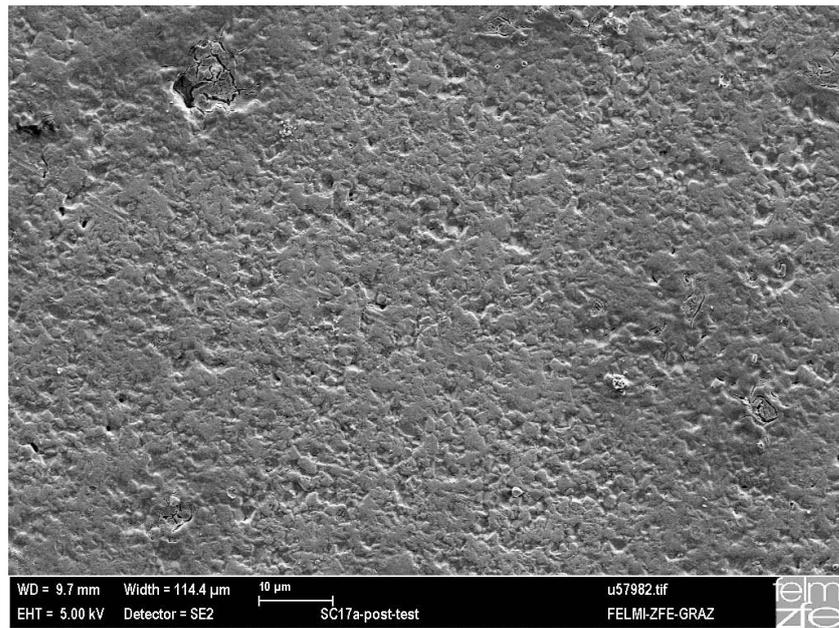


Abbildung 4.11: REM-Aufnahme der Oberfläche der degradierten Probe (SC17a)

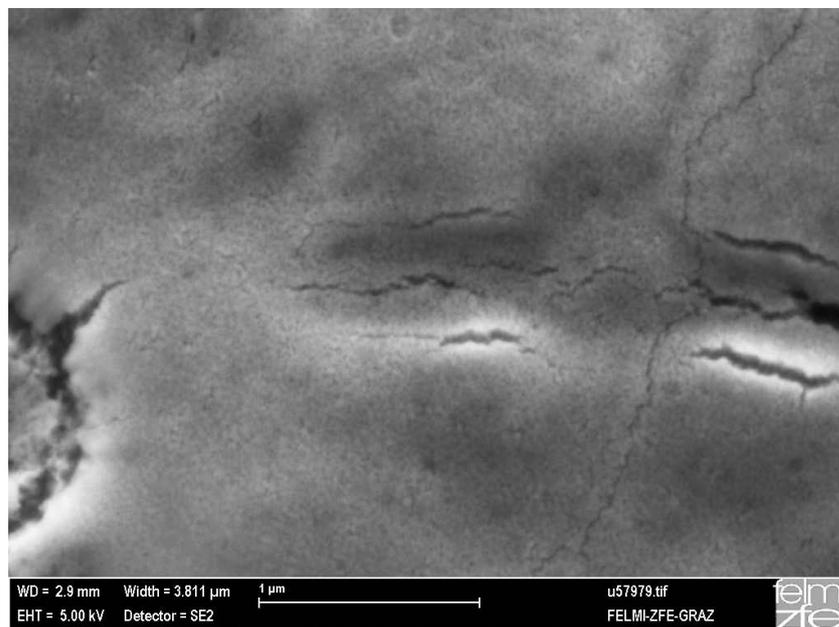


Abbildung 4.12: REM-Aufnahme der Oberfläche der frischen Probe in hoher Vergrößerung (SC21)

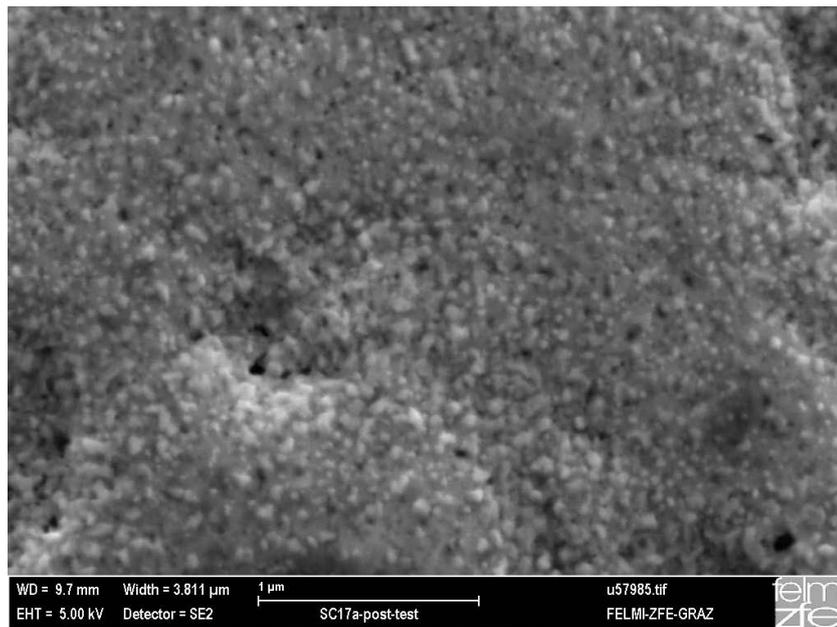


Abbildung 4.13: REM-Aufnahme der Oberfläche der degradierten Probe in hoher Vergrößerung (SC17a)

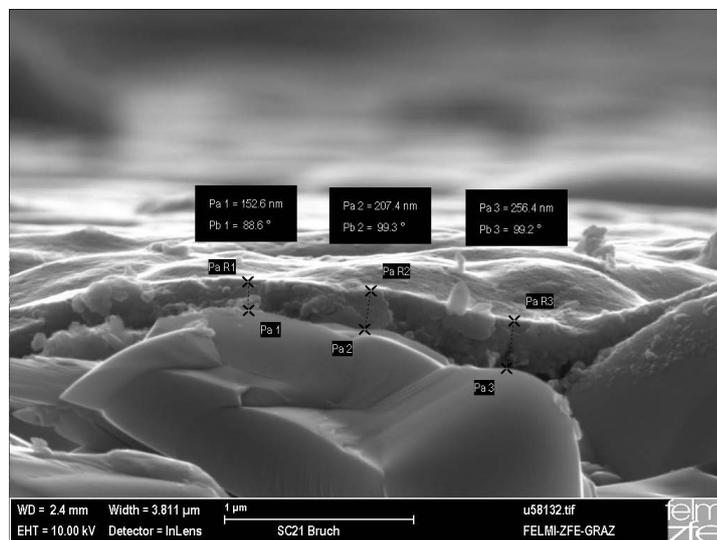


Abbildung 4.14: Bruchflächen-Querschnitt der LSC64-Schicht der frischen Probe (SC21) im REM

#### 4 Spin-Coating Schichten von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$

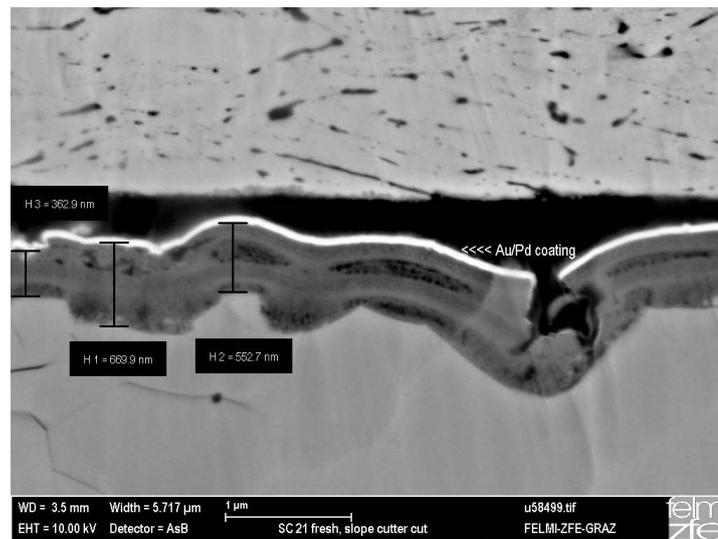


Abbildung 4.15: Slope-Cut-Querschnitt der LSC64-Schicht der frischen Probe (SC21) im REM

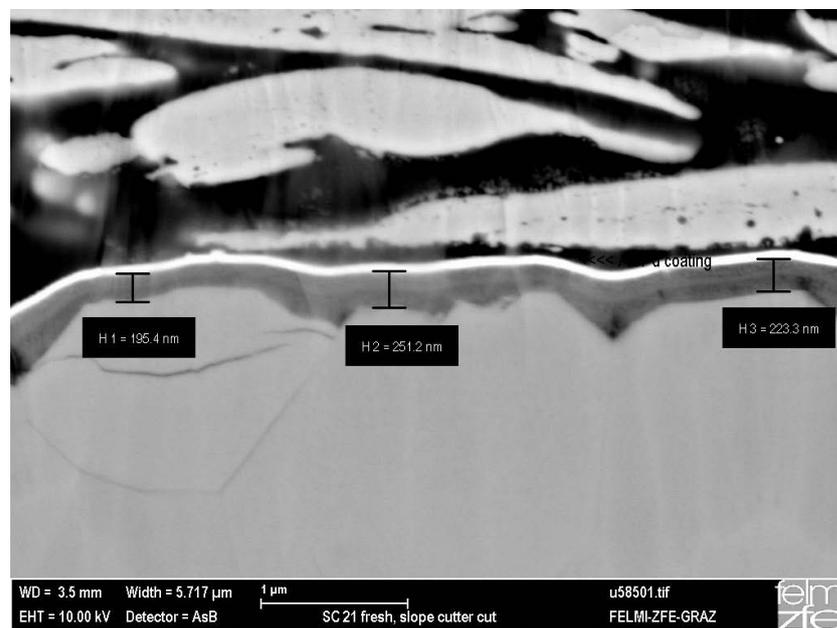


Abbildung 4.16: Querschnitt der LSC64-Schicht der frischen Probe (SC21) im REM

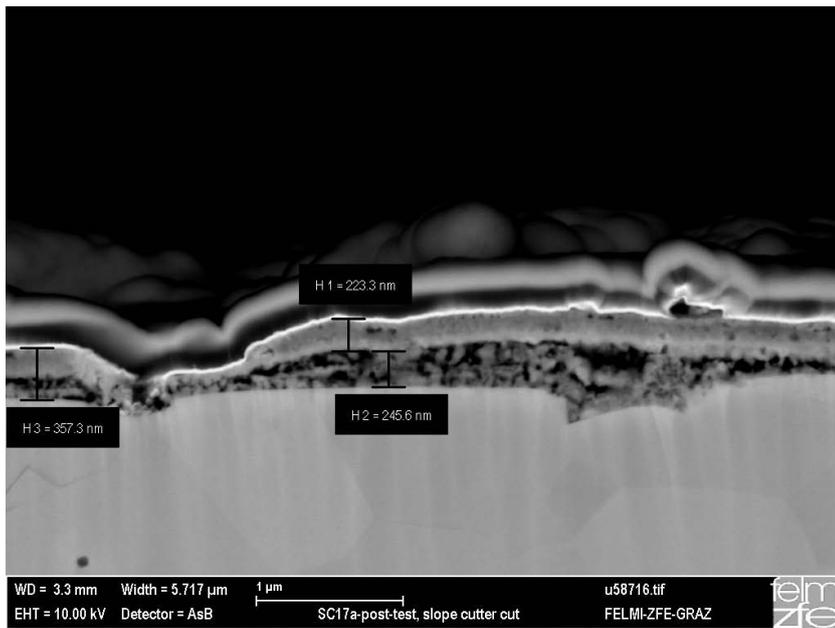


Abbildung 4.17: Querschnitt der LSC64-Schicht im REM nach EIS-Langzeitversuch (SC17a)

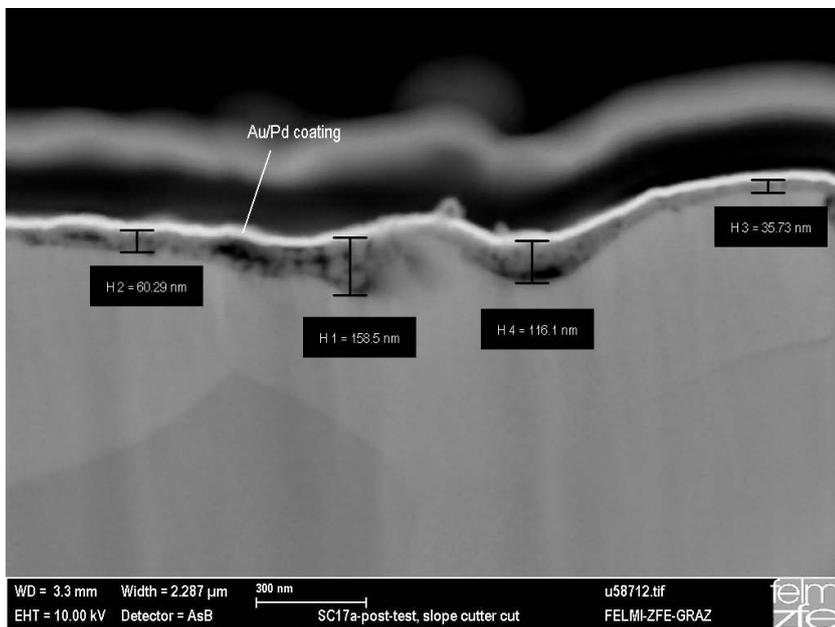


Abbildung 4.18: Querschnitt der LSC64-Schicht im REM nach EIS-Langzeitversuch (SC17a)

#### 4.2.4 Schichtdicke

Die Kenntnis der Dicke der Spin-Coating Proben ist vor allem für die korrekte Berechnung der elektronischen Leitfähigkeit der Schicht notwendig. Die hergestellten Spin-Coating-Schichten weisen eine Dicke auf, die weit unter einem Mikrometer liegt. Es waren somit Analysemethoden erforderlich, die Größenordnungen im Bereich weniger Nanometer auflösen können. In der vorliegenden Arbeit wurden für die Ermittlung der Schichtdicke Querschnittsaufnahmen im hochauflösenden REM sowie Ergebnisse der XPS-Tiefenprofilanalyse verwendet.

Wie in den REM-Querschnittsaufnahmen (Abbildungen 4.15-4.18) zu erkennen ist, verläuft die Dicke der Schichten nicht homogen über die gesamte Fläche, was vor allem auf die Rauheit des GDC-Substrats zurückzuführen ist. Die REM-Aufnahmen liefern Stichproben der Schichtdickenverteilung. Bildet man aus den einzelnen Messwerten einen Mittelwert, ergibt sich für die frische Probe eine mittlere Schichtdicke von 376 nm (Standardabweichung 194 nm) und für die degradierte Probe 149 nm (Standardabweichung 153 nm). Es liegt also eine Schichtdickenverteilung mit hoher Streuung vor, welche sich in der Größenordnung von knapp 100 bis etwa 500 nm eingrenzen lässt.

Die XPS-Tiefenprofile (Abbildungen 4.5 und 4.6) liefern Informationen über die tiefenabhängige chemische Zusammensetzung im Nanometerbereich. Um daraus Informationen über die Schichtdicke zu gewinnen, kann der Verlauf der Cer-Konzentration über die Ätztiefe herangezogen werden. Dieser stieg über die Probentiefe stetig an, da mit jedem Ätzschritt ein höherer Anteil an GDC-Substrat freigelegt wurde. Allerdings ist auch dieser Verlauf vor allem auf die hohe Rauheit der Proben an der Oberfläche zurückzuführen. Eine Abschätzung der Schichtdicke aus diesen Informationen ist daher mit experimentellen Unsicherheiten behaftet. Qualitativ lassen sich jedoch einige Aussagen treffen.

Vergleicht man die Verläufe der Cer-Konzentration der frischen und der degradierten Probe (Abbildung 4.19), erkennt man, dass sie sich ähnlich verhalten. Bei der post-test-Probe sind die Konzentrationen aber zu geringeren Ätztiefen verschoben. Diese Differenz bestätigt die Beobachtung aus den REM-Querschnitten, dass die LSC64-Schicht der degradierten Probe dünner ist als jene der frischen Probe. Dies kann auf eine mögliche Dickenabnahme der Probe während der Langzeit-EIS-Messungen deuten, welche eine Folge der mikrostrukturellen Umwandlungen sein könnte (siehe Abschnitt 4.2.3).

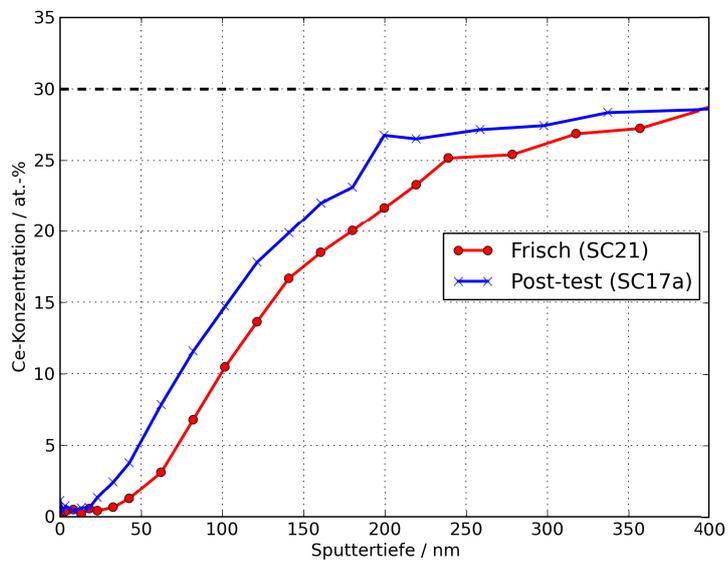


Abbildung 4.19: XPS-Tiefenprofil der Ce-Konzentration der frischen und der degradierten Probe

## 4.2.5 Impedanzspektren und Polarisationswiderstand

Veränderungen der Schicht waren auch bei den Impedanzmessungen zu beobachten. Im frischen Zustand bestand das Impedanzspektrum der Probe aus drei teilweise überlagerten Halbkreisen (Abbildung 4.20). Dies lässt sich anhand der Herstellungsgeschichte erklären: Nach jeder Beschichtung wurde die Probe einer schnellen Glühbehandlung von 3 min bei  $600^\circ\text{C}$  unterzogen (siehe Abschnitt 4.1.3). Da die Probe insgesamt viermal beschichtet wurde (zweimal auf jeder Seite), erhielt jede Schicht eine unterschiedlich lange Glühbehandlung, was zu geringfügig unterschiedlichen Dicken bzw. Widerständen für jede Schicht führte. Durch den Temperaturlauf bei den Impedanzmessreihen erhielten die Schichten eine weitere Wärmebehandlung. Es stellte sich schließlich ein Impedanzspektrum ein, welches in der Form dem Gerischer-Modell entsprach [31] (Abbildung 4.21).

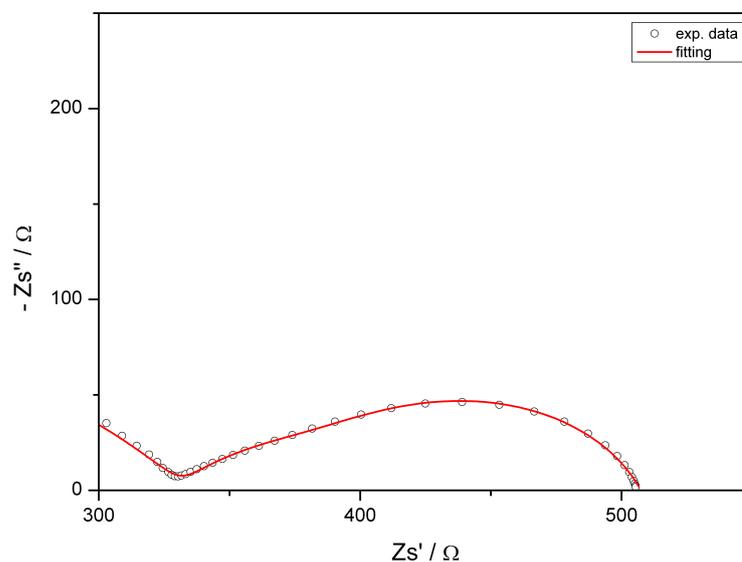


Abbildung 4.20: Beispiel für ein Impedanzspektrum der frischen LSC64-Probe bei  $500^\circ\text{C}$  an  $10\% \text{O}_2$  in Ar

Die Impedanzmessungen wurden hinsichtlich des flächenspezifischen Widerstandes (area-specific resistance, ASR) ausgewertet. Für die Kathode wurde ein flächenspezifischer Widerstand zwischen  $4,3 \Omega\text{cm}^2$  bei  $700^\circ\text{C}$  und  $238,5 \Omega\text{cm}^2$  bei  $500^\circ\text{C}$  gemessen. Das liegt etwas höher als jene Werte, die von Januschewsky et. al. für LSC64 Spin-Coating Schichten auf GDC publiziert wurden [29].

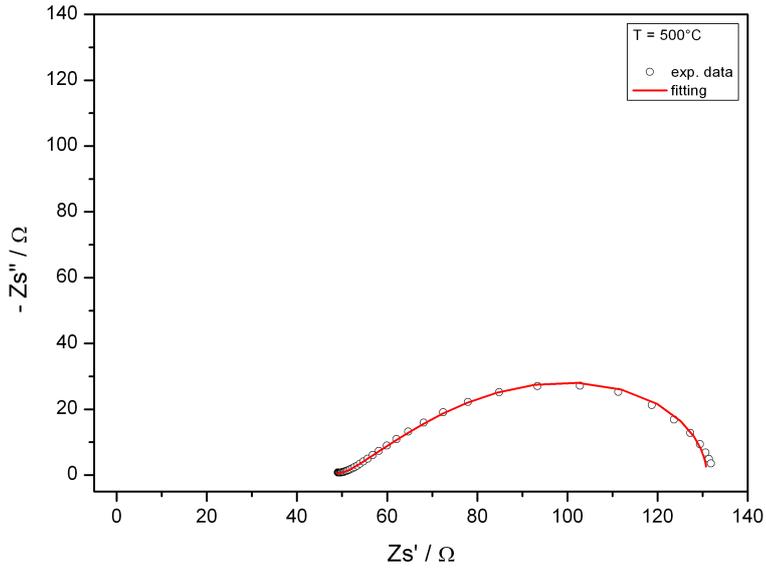


Abbildung 4.21: Beispiel für ein Impedanzspektrum von LSC64 auf GDC im zweiten Temperaturlauf bei 500°C an 10% O<sub>2</sub> in Ar, das Spektrum entspricht dem Gerischer-Modell

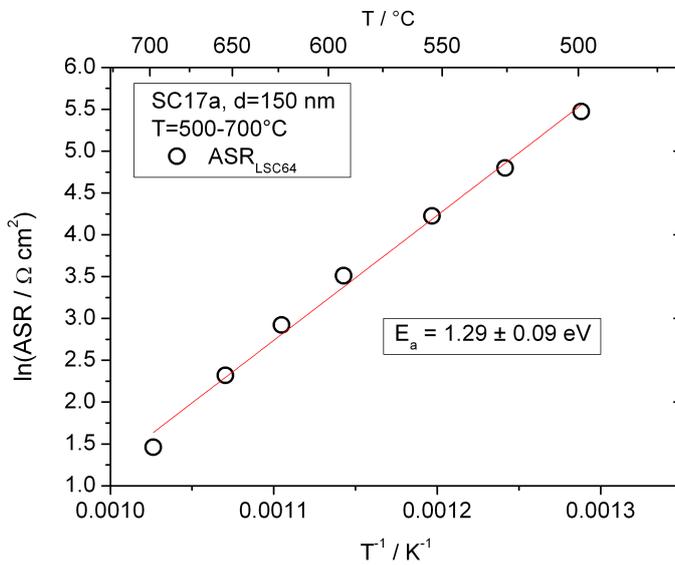


Abbildung 4.22: Temperaturabhängigkeit des flächenspezifischen Widerstandes von LSC64 auf GDC; die Aktivierungsenergie wurde bestimmt

## 4.2.6 Langzeitdegradation

In den Langzeit-EIS-Messungen war eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften der LSC64-Kathoden zu beobachten. Der flächenspezifische Widerstand nahm im Langzeitversuch kontinuierlich zu, sowohl in trockener als auch in feuchter Atmosphäre (Abbildung 4.23), wobei der Anstieg in der feuchten Atmosphäre deutlich stärker war.

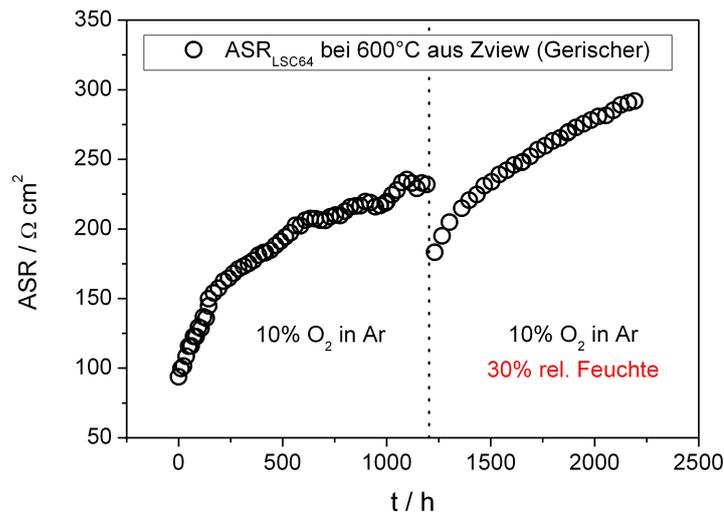


Abbildung 4.23: Zeitliche Entwicklung des flächenspezifischen Widerstandes der symmetrischen Zelle SC17a (LSC64 auf GDC) bei 600°C in trockener und feuchter Atmosphäre

Die Degradation in trockener Atmosphäre dürfte mit den mikrostrukturellen Veränderungen der Kathodenschichten zusammenhängen, insbesondere mit der Kornvergrößerung und Zunahme der Porosität. In feuchter Atmosphäre führte eine Si-Vergiftung an der Oberfläche zu einer starken Zunahme des flächenspezifischen Widerstandes. Wie die XPS-Profile zeigen, lagerte sich im Laufe der Messung Silizium an den obersten 2-5 nm der Oberfläche ab (Abbildung 4.24). Das Silizium stammte aus der Quarzglasapparatur, welche bei der Messung verwendet wurde. Aus thermodynamischen Daten ist bekannt, dass Si in wasserdampfhaltigen Atmosphären über die Gasphase transportiert wird und mit der Oberfläche von LSC64 reagiert [30, 32]. Dieser Degradationsmechanismus besitzt eine technische Relevanz, da Dichtungen auf Glasbasis in SOFC-Systemen Verwendung finden, welche in feuchter Atmosphäre zu einer starken Schädigung der Kathode führen können.

Die Spuren von Platin und Wismut, welche ebenfalls in der XPS-Analyse detektiert wurden, sind auf Reste der Platinpaste, welche in der Messapparatur für die elektrische Kontaktierung verwendet wurde, zurückzuführen. Auf die Degradation haben diese Elemente jedoch keinen Einfluss.

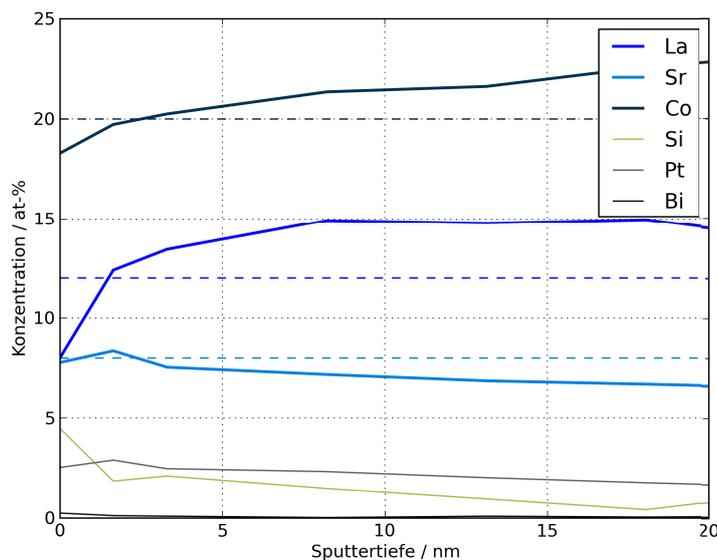


Abbildung 4.24: Si-Vergiftung an der Oberfläche der Kathode (XPS-Profil von SC17a)

### 4.2.7 Elektrische dc-Leitfähigkeit

Für die Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen wurde anhand der Messergebnisse aus den REM Slope-Cuts und den XPS-Profilen eine mittlere Schichtdicke von 150 nm angenommen. Wie oben ausgeführt, ist dieser Wert als Richtwert zu betrachten, da die Schichtdicke aufgrund der Rauheit einer großen Streuung unterliegt. Daher ist auch die daraus berechnete Leitfähigkeit nur als Näherungswert zu betrachten. Für die qualitative Betrachtung des temperaturabhängigen Leitfähigkeitsverlaufes reichen die Messwerte jedoch aus.

Vergleicht man die Leitfähigkeit der dünnen LSC64-Schicht mit jener einer gesinterten Bulk-Probe mit etwa 200  $\mu\text{m}$  Dicke (Abbildung 4.25) fallen sowohl qualitativ als auch quantitativ große Unterschiede im gesamten Verlauf auf. Die Leitfähigkeit der dünnen Schicht ist deutlich geringer als jene der Bulk-Probe. Die dickere Probe zeigt im Bereich zwischen 500°C und 700°C eine sinkende Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Dies ist auf die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Perowskitgitter mit steigender Temperatur zurückzuführen. Bei der Spin-Coating Schicht ist jedoch in diesem Temperaturbereich ein Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten.

Es sind verschiedene Ursachen für dieses abweichende Verhalten denkbar. Eine Möglichkeit wäre, dass die Sauerstoffleerstellenbildung in der Schicht durch Mechanismen beeinflusst wird, welche bei Bulk-Proben von LSC64 nicht auftreten. In der Literatur gibt es Hinweise auf eine Abweichung der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von dünnen LSC64-Schichten bei Kawada et.al. [33]. Denkbar wären weiters Größeneffekte, die bei einem nanokristallinen Gefüge auftreten können, oder ein Einfluss von thermischen Spannungen in der Schicht aufgrund der unterschiedlichen Wärmedehnung von LSC64 und GDC.

Eine andere Vermutung wäre, dass dieses Verhalten ein Messartefakt ist, welches aufgrund von Rissen in der LSC64-Schicht auftritt. Bei niedrigen Temperaturen wäre nach dieser Theorie die Leitfähigkeit aufgrund offener Risse abgesenkt, während sich bei höheren Temperaturen auf-

#### 4 Spin-Coating Schichten von $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$

grund der Wärmedehnung die Risse schließen würden und dadurch die Leitfähigkeit zunimmt. Ein ähnlicher Effekt wurde bei einer rissbehafteten PLD-Probe beobachtet (siehe Kapitel 3, Abschnitt 3.2.4). Einen Vergleich der Leitfähigkeit zwischen jener PLD-Probe und der Spin-Coating-Probe liefert Abbildung 4.26.

Eine genauere Interpretation der Ursachen dieses abweichenden Verhaltens ist im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht möglich und würde weitere Untersuchungen erfordern.

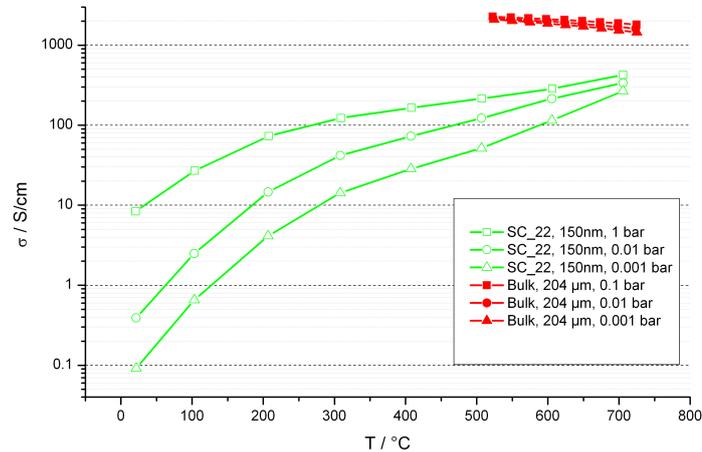


Abbildung 4.25: Leitfähigkeit der Spin-Coating Schicht, verglichen mit einer LSC64 Bulk-Probe, ( $d=204 \mu\text{m}$ , [28])

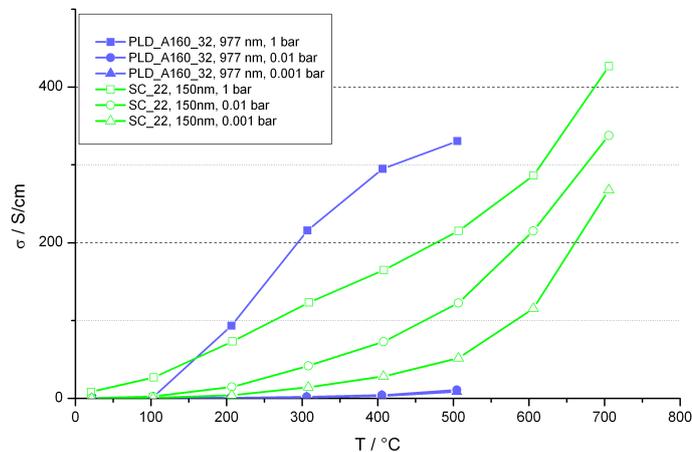


Abbildung 4.26: Leitfähigkeit der LSC64 Spin-Coating Schicht, verglichen mit einer rissbehafteten PLD-Schicht des selben Materials (Siehe auch Kapitel 3, Abbildung 3.13)

## 4.3 Zusammenfassung

- Dünne Schichten aus  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC64) mit ca. 150 nm Dicke wurden mittels Spin-Coating präpariert. Als Precursor wurde dabei eine Lösung von Acetaten in konzentrierter Essigsäure verwendet.
- Die Schichten wurden mittels XRD, REM+EDX, XPS, elektrochemischer Impedanzspektroskopie und dc-Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert.
- Die Schichten weisen die Perowskit-Phase von LSC64 in einem nanokristallinen Gefüge auf.
- Symmetrische Zellen mit 150 nm dicken Elektroden zeigen einen minimalen flächenspezifischen Widerstand (ASR) von  $4,3 \Omega \text{ cm}^2$  bei  $700^\circ\text{C}$  an 10%  $\text{O}_2$  in Ar.
- An den Zellen war eine starke Langzeitdegradation bei  $600^\circ\text{C}$  zu beobachten. Schon in trockener Atmosphäre (10%  $\text{O}_2$  in Ar) stieg der ASR in 1000 h auf den ca. 5-fachen Wert an. In feuchter Atmosphäre wurde die Degradation durch Si-Vergiftung der Kathoden an der Oberfläche beschleunigt.
- Die elektrische dc-Leitfähigkeit der Schichten beträgt  $427 \text{ S/cm}$  bei  $700^\circ\text{C}$  in reinem Sauerstoff. Der Verlauf der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur weicht signifikant von jenem von Bulk-Proben des selben Materials ab. Die Ursachen dafür konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.



# 5 Spin-Coating Schichten von $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

## 5.1 Experimentelles

### 5.1.1 Herstellung des Precursors

#### Precursor aus Acetaten in konzentrierter Essigsäure

Im ersten Versuch zur Präparation eines LNF64-Precursors wurde die Vorgehensweise zur Herstellung des LSC64-Precursors (Abschnitt 4.1.1) beibehalten, und lediglich die Acetate von Strontium und Cobalt durch Nickel-Acetat ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 99,99%) und Eisen-Acetat ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , Sigma-Aldrich, 99,99%) ersetzt (siehe Abbildung 5.1). Die Mengen wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung angepasst. Die Volumina bzw. Einwaagen für einen Ansatz sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Ansatz für den LNF64-Precursor auf Acetat-Essigsäure-Basis

Lösungsmittel	Volumen ml		
	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (Essigsäure)	3,5	
$\text{CH}_3\text{NO}$ (Formamid)	0,2		
Reagenzien	Ansatz mmol	Molmasse g/mol	Einwaage mg
$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	1,0	343,06	343,06
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,6	248,84	149,30
$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,4	173,93	69,57
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ (PVA)			38,00

Es zeigte sich, dass diese Vorgehensweise nicht zu einer stabilen Lösung führt. Die Lösung blieb während des Siedens trüb, was darauf hindeutet, dass sich die Acetate nicht vollständig in der Essigsäure auflösten. Nach einer Stehzeit von etwa zwölf Stunden hatte sich eine Fällung gebildet (Abbildung 5.2). Diese Lösung war somit nicht als Precursor für Spin-Coating verwendbar. Die Gründe für dieses Verhalten der Lösung wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht. Eine mögliche Ursache könnte die relativ hohe Konzentration an Lanthan-Acetat in der LNF64-Lösung sein, im Vergleich zur LSC64-Lösung (vgl. Tabelle 4.1). In Vorversuchen wurde beobachtet, dass sich Lanthan-Acetat in Essigsäure deutlich langsamer löst als die Acetate von Eisen und Nickel.

5 Spin-Coating Schichten von  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

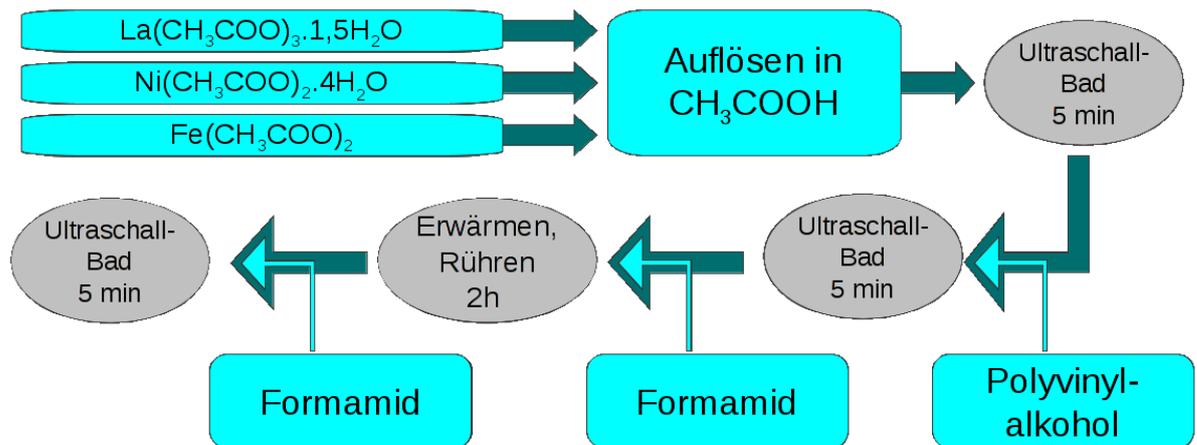


Abbildung 5.1: Herstellungsschritte für den LNF64-Precursor auf Acetat-Essigsäure-Basis



Abbildung 5.2: Fällungen im LNF64-Precursor deuten auf eine instabile Lösung hin

## Precursor aus Acetaten in wässriger Lösung

Nachdem sich der Acetat-Essigsäure-Ansatz als ungeeignet erwiesen hatte, wurde nach alternativen Möglichkeiten zur Herstellung eines Precursors gesucht. In Vorversuchen wurden kleine Mengen der Acetate im entsprechenden Konzentrationsverhältnis in Essigsäure, Ethanol und deionisiertem Wasser gelöst, um das Löslichkeitsverhalten zu untersuchen. Es zeigte sich, dass sich die drei Acetate am besten im deionisierten  $\text{H}_2\text{O}$  lösten. Eine Recherche in der Literatur ergab, dass Lösungen von Nickel-Acetat, Eisen-Acetat und Polyvinylalkohol (PVA) in  $\text{H}_2\text{O}$  bereits als Precursor für Sol-Gel-Methoden zur Herstellung von Nickel-Ferrit-Nanofasern verwendet wurden [34]. Dies legte den Schluss nahe, dass eine Lösung von PVA, La-, Ni- und Fe-Acetaten in  $\text{H}_2\text{O}$  als Precursor für Spin-Coating geeignet wäre.

Zur Herstellung dieses Precursors wurde die ursprüngliche Synthesevorschrift (Abschnitt 5.1.1) angepasst. Es wurden die selben Mengen an Acetaten und PVA eingewogen (siehe Tabelle 5.1). In Anlehnung an die Vorgehensweise in [34] wurden zunächst 38 mg PVA in 3,5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  eingebracht und ca. 1 h im Ultraschallbad behandelt, bis es vollständig aufgelöst war. Die Acetate wurden der Lösung hinzugefügt und unter Rühren mit dem Magnetrührer (ca.  $\frac{1}{2}$  h) aufgelöst. Dabei wurde die Lösung nicht beheizt, um eine zu starke Verdunstung von  $\text{H}_2\text{O}$  zu vermeiden. Bei der ersten auf diese Weise hergestellten Lösung wurde auf den Zusatz von Formamid verzichtet. Es erwies sich schließlich aber als zielführend, der Lösung Formamid beizumengen, um die Löslichkeit der einzelnen Komponenten zu erhöhen. Die Herstellungsschritte sind schematisch in Abbildung 5.3 dargestellt. In den folgenden Abschnitten wird dieser Precursor als „Acetat-Precursor“ bezeichnet.

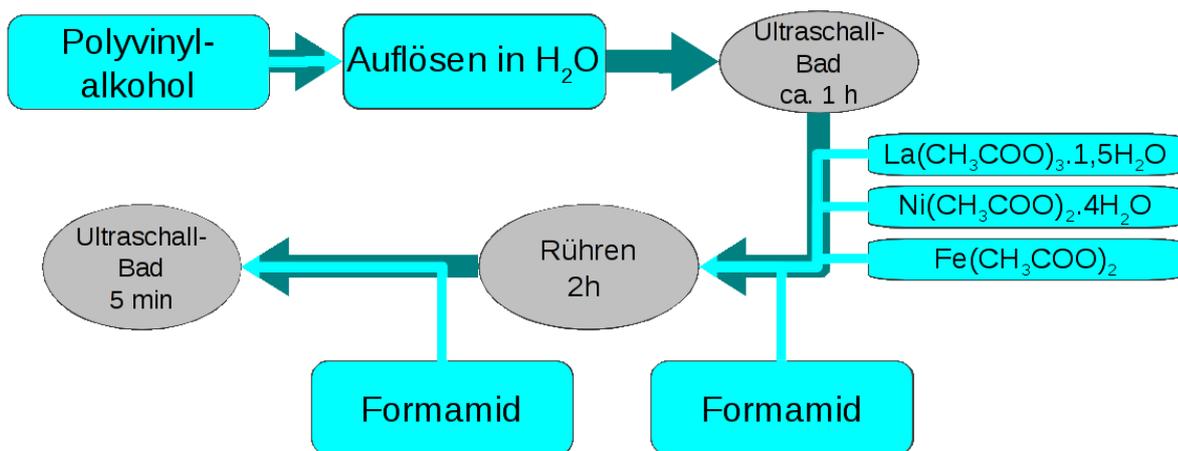


Abbildung 5.3: Herstellungsschritte für den LNF64-Precursor auf Acetat-Wasser-Basis

### Precursor aus Nitraten in wässriger Lösung

In einem weiteren Schritt wurde die Herstellung eines alternativen Precursors auf Nitrat-Wasser-Basis versucht. Hierzu wurden wässrige Lösungen der Nitrats  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, puriss. p.a.),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, z.A.) und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haen, puriss. p.a.) als Ausgangsreagenzien genutzt (Abbildung 5.4). Die Lösungen hatten jeweils eine Konzentration von etwa 1 mol/l und wurden in der entsprechenden Menge pipettiert und vermischt, um eine Lösung mit den gewünschten Konzentrationen von Lanthan, Nickel und Eisen zu erhalten. Um die Viskosität zu erhöhen wurde PVA als Bindemittel zugesetzt und unter Rühren aufgelöst. In den folgenden Abschnitten wird dieser Precursor als „Nitrat-Precursor“ bezeichnet.



Abbildung 5.4: Wässrige Lösungen der Nitrats  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (weiß),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (grün) und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (rotbraun); Konzentration jeweils ca. 1 mol/l

Tabelle 5.2: Ansatz für den LNF64-Precursor auf Nitrat-Wasser-Basis

Reagenzien	Konzentration mol/l	Ansatzmenge mol	rechn. Ansatz ml	prakt. Ansatz ml
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,0152	0,010	9,8503	9,85
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,0050	0,006	5,9701	5,95
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,0101	0,004	3,9600	3,95
				<b>Einwaage</b> <b>mg</b>
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ (PVA)				38,00

### 5.1.2 Substrate

Als Substrate für das Spin-Coating dienten zum einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tabletten für Vorversuche, zum anderen Tabletten aus  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) für die elektrochemischen Untersuchungen und Analysen. GDC-Pulver (Treibacher Industrie AG) wurde in der uniaxialen Presse in einer Form mit 2 cm Durchmesser bei einer Pressbelastung von 1 t zu Tabletten gepresst. Die Sinterung erfolgte bei  $1450^\circ\text{C}$  mit einer Heiz- und Kühlrate von 1 K/min und einer Haltezeit von 10 h auf dieser Temperatur. Die Tabletten hatten eine relative Dichte von ca. 95%, berechnet aus der geometrischen Dichte und Literaturwerten für die theoretische Dichte [35]. Vor der Beschichtung wurden die Oberflächen der Tabletten mit dem Minimet Polisher mit Schleifpapieren der Rauheitsstufen 180, 360, 600 und 1200 Grit glatt geschliffen.

### 5.1.3 Spin-Coating

Spin-Coating Versuche zur Herstellung von dünnen LNF64-Schichten wurden sowohl mit dem Acetat-Precursor als auch mit dem Nitrat-Precursor durchgeführt. Die Vorgehensweise für das Spin-Coating blieb für beide Precursors die gleiche wie bei den Versuchen mit LSC64 (Siehe Abschnitt 4.1.3). Für die Wärmebehandlung nach der Beschichtung wurde bei allen Proben folgende Vorschrift gewählt:

1. Trocknen auf der Heizplatte bei  $180^\circ\text{C}$ , 3 min
2. Aufheizen auf  $360^\circ\text{C}$  mit 10 K/min, 3 min Haltezeit
3. Anneal: Aufheizen auf  $700^\circ\text{C}$  mit 10 K/min, 3 h Haltezeit
4. Abkühlen auf Raumtemperatur mit 10 K/min

Alle Proben wurden jeweils zwei mal beschichtet.

### 5.1.4 Rasterelektronenmikroskopie

#### Oberflächenanalyse mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

Von beiden Varianten der LNF64 Spin-Coating-Schichten (Acetat- und Nitrat-Precursor) wurden Oberflächenaufnahmen mit dem REM (Cambridge Instruments Stereoscan 250MK3) gemacht. Hierbei wurden sowohl Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten als auch auf GDC-Substraten analysiert. Gleichzeitig mit den Oberflächenaufnahmen wurden EDX-Analysen (Detektor Oxford Instruments Modell 6272) durchgeführt, um die chemische Zusammensetzung der Schichten zu analysieren.

#### Querschnittsanalyse

Eine Probe mit LNF64-Schicht auf GDC, hergestellt aus dem Acetat-Precursor, wurde mit Slope-Cutting präpariert, und der dadurch freigelegte Querschnitt im hochauflösenden REM am FELMI-ZFE Graz analysiert. Aus diesen Aufnahmen konnten Informationen über die Mikrostruktur und die Dicke der Schicht gewonnen werden.

### 5.1.5 Röntgendiffraktometrie

An zwei Proben mit LNF64-Schichten auf GDC aus dem Acetat- bzw. Nitrat-Precursor wurde jeweils ein XRD-Spektrum aufgenommen. Die Analyse erfolgte mit dem Diffraktometer Bruker AXS-D8 Advance am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung in Leoben.

### 5.1.6 dc-Leitfähigkeitsmessungen

Messungen der elektrischen dc-Leitfähigkeit nach van der Pauw wurden an einer LNF64-Schicht auf GDC-Substrat durchgeführt, welche durch Spin-Coating mit dem Nitrat-Precursor hergestellt wurde (Probenbezeichnung SC53). Die rechteckige Probe wurde auf einen Probenhalter aus Quarzglas geklebt, an den Ecken mit Silberpaste kontaktiert (Abbildung 5.5) und in den Messstand für van der Pauw-Leitfähigkeitsmessungen eingebaut. Die Messung erfolgte wieder mit dem Keithley Source Meter 2400, analog zur Leitfähigkeitsmessung der LSC64-Schicht (Siehe Abschnitt 4.1.8). Es wurden Messreihen in reiner Sauerstoff-Atmosphäre und bei 0,01%  $\text{O}_2$  in Ar durchgeführt.

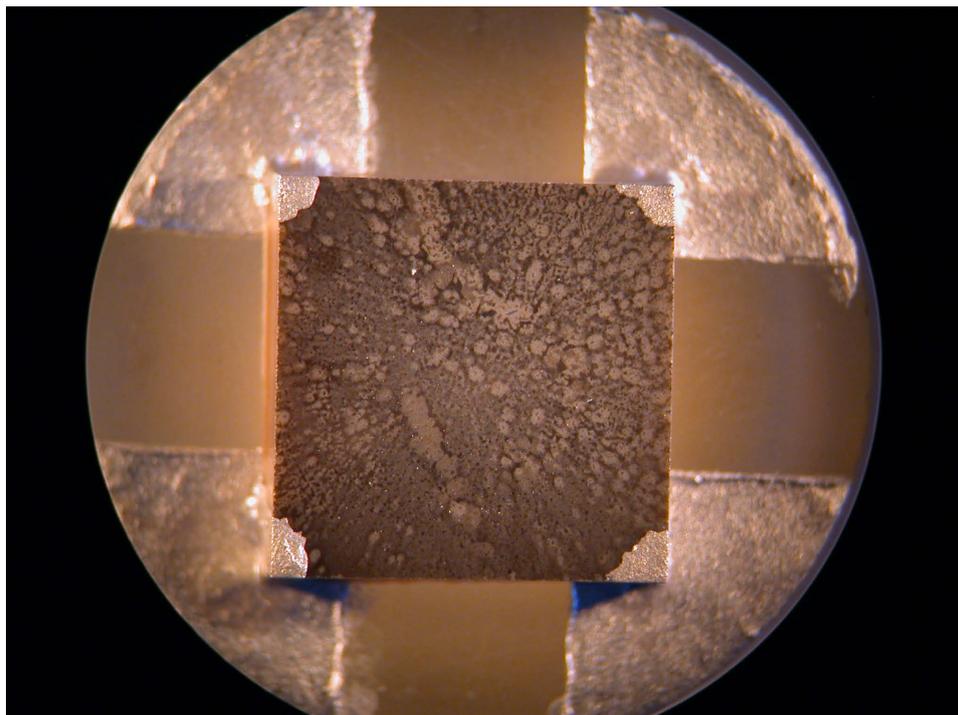


Abbildung 5.5: LNF64-Probe SC53 auf Quarzglas-Probenhalter mit Silberkontaktierung für Leitfähigkeitsmessung nach van der Pauw unter dem Lichtmikroskop

## 5.2 Ergebnisse und Interpretation

### 5.2.1 Übersicht

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Ergebnisse analysiert und interpretiert. Tabelle 5.3 gibt einen Überblick über die untersuchten Proben.

Tabelle 5.3: Übersicht zu LNF64-Proben und deren Charakterisierung

Bezeichnung	Substrat	Precursor	Untersuchungen
SC31	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acetate	REM+EDX
SC50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nitrate	REM+EDX
SC48	GDC	Acetate	Hochauflösendes REM (Oberfläche und Querschnitt), XRD
SC53	GDC	Nitrate	dc-Leitfähigkeit, XRD

### 5.2.2 Optische Beurteilung

Die beschichteten Proben wurden nach der Herstellung zunächst unter dem Lichtmikroskop begutachtet. Dabei waren einige Unterschiede zwischen den Schichten aus dem Acetat-Precursor und dem Nitrat-Precursor festzustellen.

Die Schichten, die mit dem Acetat-Precursor hergestellt wurden, zeigten deutliche Fließspuren. Die Punkte auf der Schicht sind entweder auf eine Tropfenbildung oder auf nicht aufgelöste Reste von PVA im Precursor zurückzuführen. In der Umgebung dieser Punkte war die Schicht etwas dünner, ansonsten war die Schichtdicke relativ gleichmäßig (Abbildung 5.6).

Die Schichten aus dem Nitrat-Precursor waren im Vergleich weniger homogen (Abbildung 5.7). Es gab größere Bereiche auf dem Substrat, die weniger benetzt wurden, während sich das Material um diese Bereiche herum sammelte. Da die Schichten aus dem Nitrat-Precursor etwas heller erschienen, ist davon auszugehen, dass sie etwas dünner waren als die Schichten aus dem Acetat-Precursor.

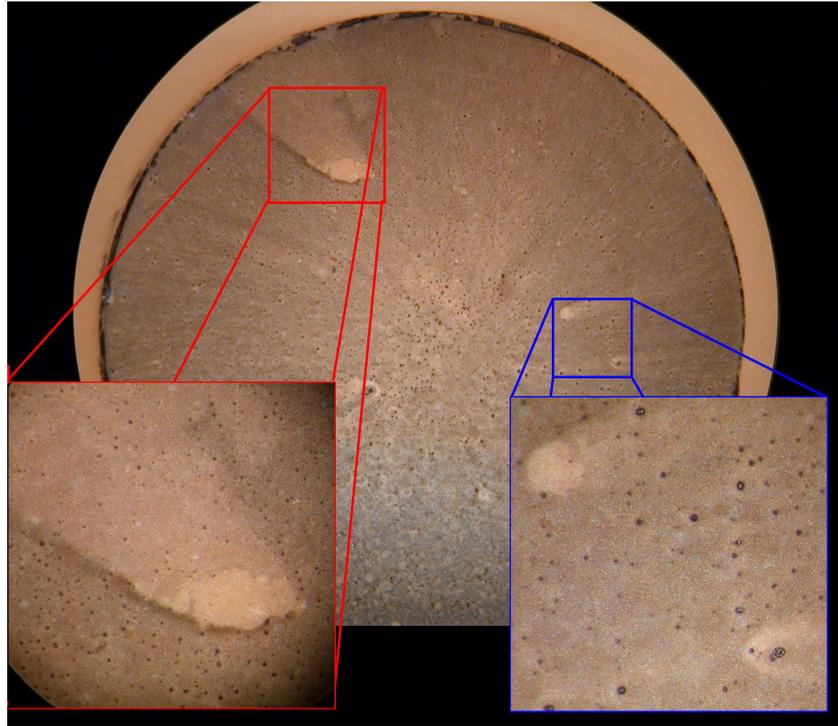


Abbildung 5.6: Probe SC48 mit LNF64-Schicht aus dem Acetat-Precursor unter dem Lichtmikroskop; die Schicht weist punktförmige Defekte auf

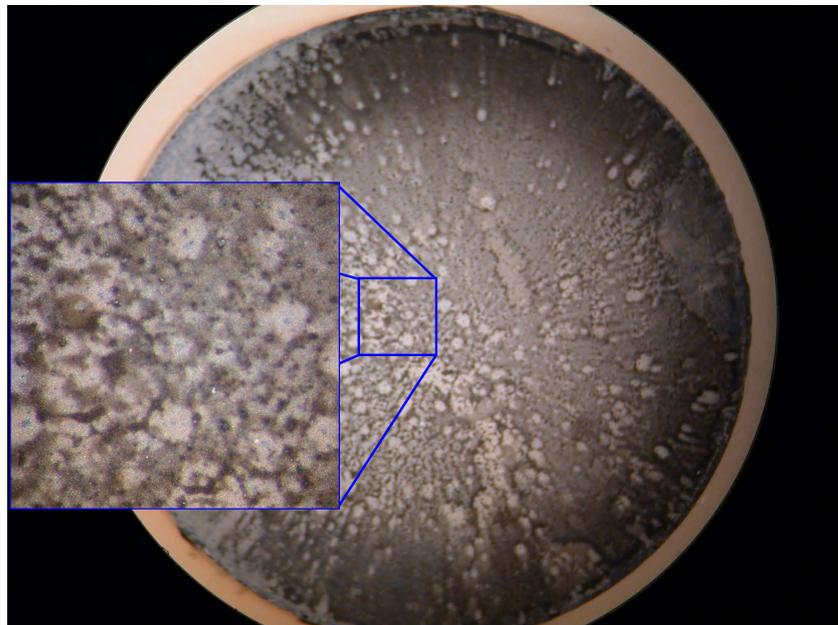


Abbildung 5.7: Probe SC53 mit LNF64-Schicht aus dem Nitrat-Precursor unter dem Lichtmikroskop; es treten größere Bereiche mit dünnerer Beschichtung auf

### 5.2.3 Chemische Zusammensetzung

An mehreren Proben wurde die chemische Zusammensetzung mit EDX analysiert. Aufgrund der geringen Schichtdicke wurden bei den EDX-Analysen sowohl die Elemente La, Ni und Fe der Schichten als auch Al und O der Substrate erfasst. Zur Überprüfung der Schichtzusammensetzung wurden die Anteile der Kationen der Schicht (La, Ni und Fe) herangezogen und gewichtet. Die Mengenverhältnisse der Schichtelemente stimmten bei allen Proben näherungsweise mit den theoretischen Werten überein (Tabellen 5.4 und 5.5).

Tabelle 5.4: EDX-Analyse von LNF64-Probe SC31 (Acetat-Precursor auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Element	Konzentration at-%	Kationen der Schicht	
		at-% experi- mentell	at-% nominell
O	32,52		
Al	62,68		
Fe	1,03	21,2	20
Ni	1,44	29,6	30
La	2,39	49,2	50

Tabelle 5.5: EDX-Analyse von LNF64-Probe SC50 (Nitrat-Precursor auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Element	Konzentration at-%	Kationen der Schicht	
		at-% experi- mentell	at-% nominell
O	7,39		
Al	81,15		
Fe	2,47	21,6	20
Ni	3,65	31,9	30
La	5,33	46,6	50

### 5.2.4 Kristallstruktur und Gefüge

Im XRD-Spektrum ließ sich bei beiden Varianten der Spin-Coating Schichten die Perowskit-Phase von LNF64 nachweisen (Abbildung 5.8). Bei der Probe, die mit dem Nitrat-Precursor (Probenbezeichnung SC53) hergestellt wurde, waren die LNF64-Peaks stärker ausgeprägt.

Hochauflösende REM-Oberflächenaufnahmen der LNF64-Schicht aus dem Acetat-Precursor auf GDC-Substraten zeigten eine raue Oberflächenstruktur mit stellenweisen Rissen und einzelnen größeren Defekten (Abbildung 5.9), die auf eine Tropfenbildung des Precursors hindeuten. Bei stärkerer Vergrößerung war ein feines nanokristallines Gefüge zu erkennen (Abbildung 5.10). In den Slope-Cut-Querschnitten dieser Probe (Abbildungen 5.11-5.13 in Abschnitt 5.2.5) war die nanokristalline Kornstruktur ebenfalls zu beobachten.

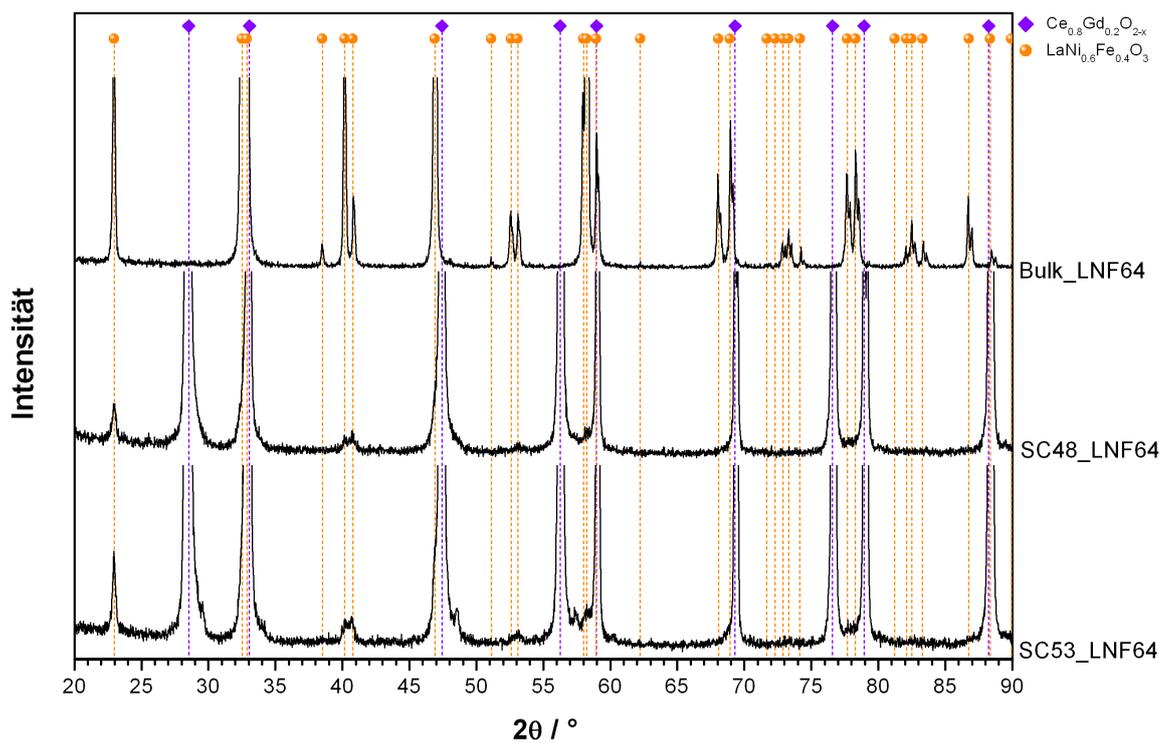


Abbildung 5.8: XRD-Spektren der LNF64 Spin-Coating Proben aus Acetat-Precursor (SC48) und Nitrat-Precursor (SC53) auf GDC, im Vergleich mit einer LNF64-Bulkprobe

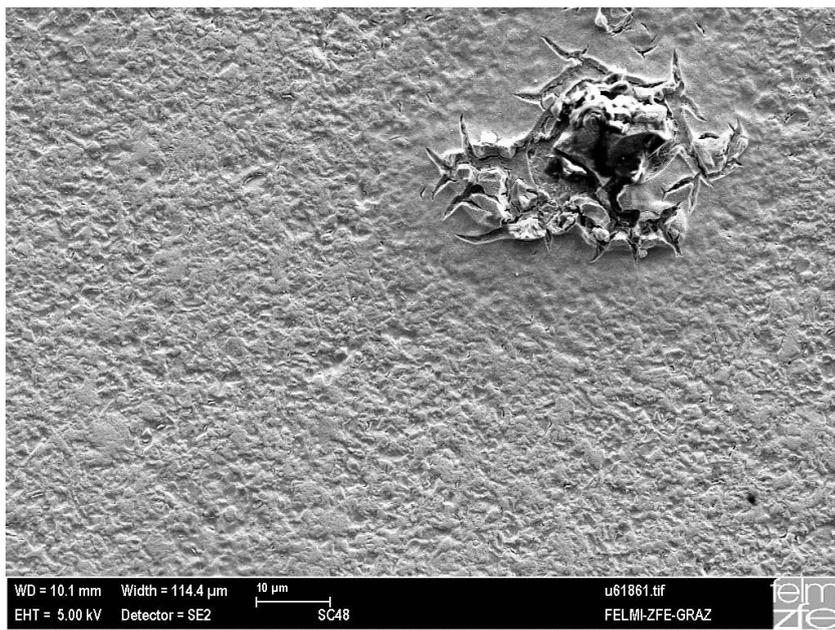


Abbildung 5.9: REM-Aufnahme einer LNF64-Schicht auf GDC, hergestellt mit dem Acetat-Precursor (SC48)

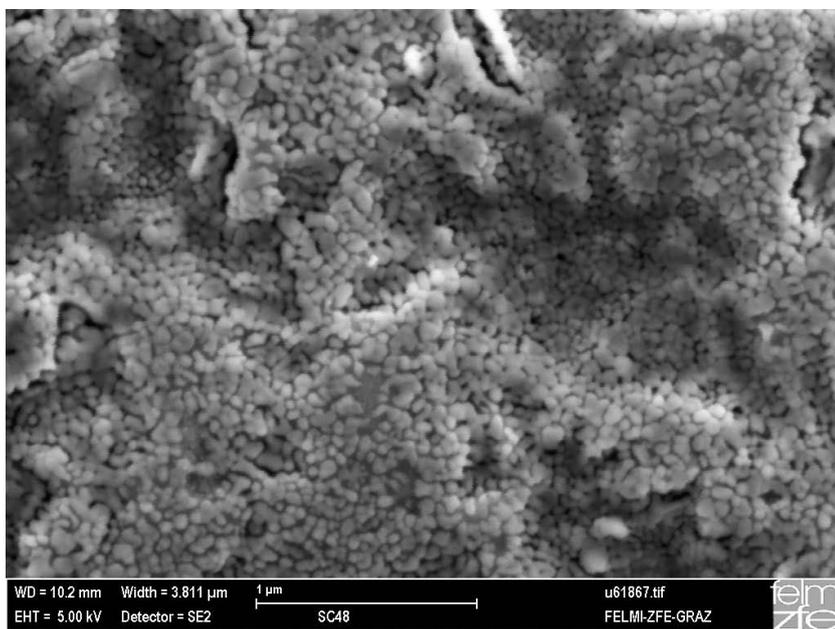


Abbildung 5.10: REM-Aufnahme einer LNF64-Schicht auf GDC, hergestellt mit dem Acetat-Precursor (SC48)

### 5.2.5 Schichtdicke

Zur Ermittlung der Schichtdicke wurden Aufnahmen der Querschnitte von Probe SC48 (präpariert mit Slope-Cutter) im hochauflösenden REM herangezogen (Abbildungen 5.11 – 5.13). Diese Probe wurde mit dem Acetat-Precursor beschichtet. Wie schon bei den Proben mit LSC64-Schichten sorgte auch hier die hohe Rauheit der Substratoberfläche für eine ungleichmäßige Schichtdicke. Der Mittelwert, berechnet aus den Messwerten aller gemessenen Punkte, beträgt 116 nm (Standardabweichung 63 nm). Im Vergleich zu den Proben mit LSC64-Schichten sind die LNF64-Filme deutlich dünner. Stellenweise ist das Substrat nicht oder nur wenig bedeckt. Die Ursache dafür dürfte im verwendeten Lösungsmittel des Precursors liegen: Wasser hat eine geringere Viskosität als Essigsäure. Somit war der beim Spin-Coating entstehende Flüssigkeitsfilm des LNF64-Precursors dünner als beim LSC64-Precursor auf Essigsäure-Basis.

Die Dicke von Schichten aus dem Nitrat-Precursor wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht direkt gemessen. Aus der optischen Beurteilung (Abschnitt 5.2.2) lässt sich jedoch abschätzen, dass die Schichten aus dem Nitrat-Precursor wahrscheinlich etwas dünner als jene aus dem Acetat-Precursor sind.

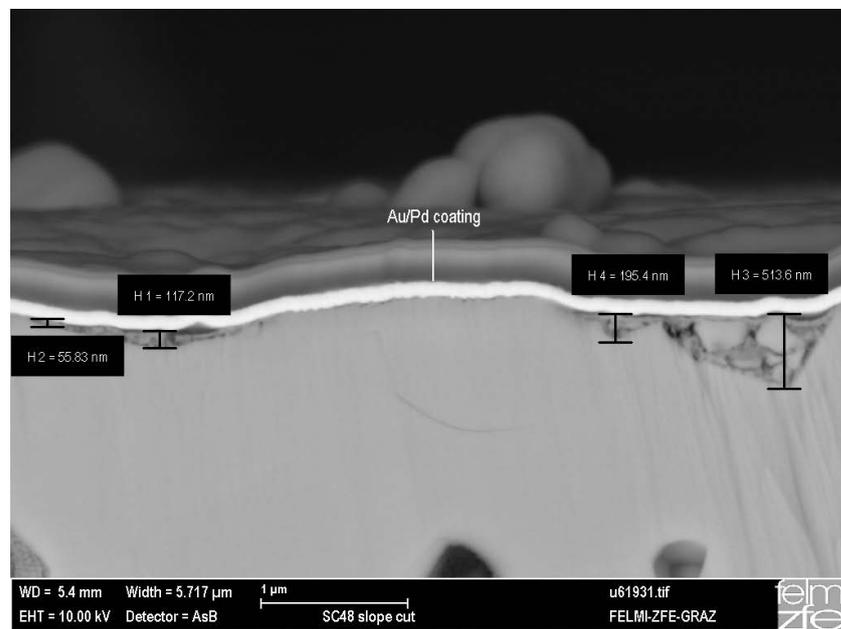


Abbildung 5.11: REM-Querschnittsaufnahme einer LNF64-Schicht auf GDC, hergestellt mit dem Acetat-Precursor (SC48)

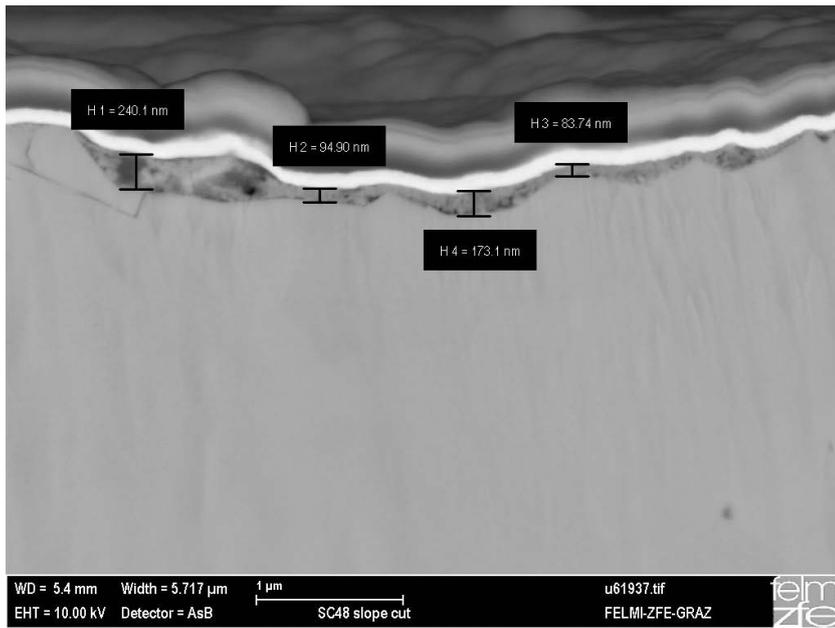


Abbildung 5.12: REM-Querschnittsaufnahme einer LNF64-Schicht auf GDC, hergestellt mit dem Acetat-Precursor (SC48)

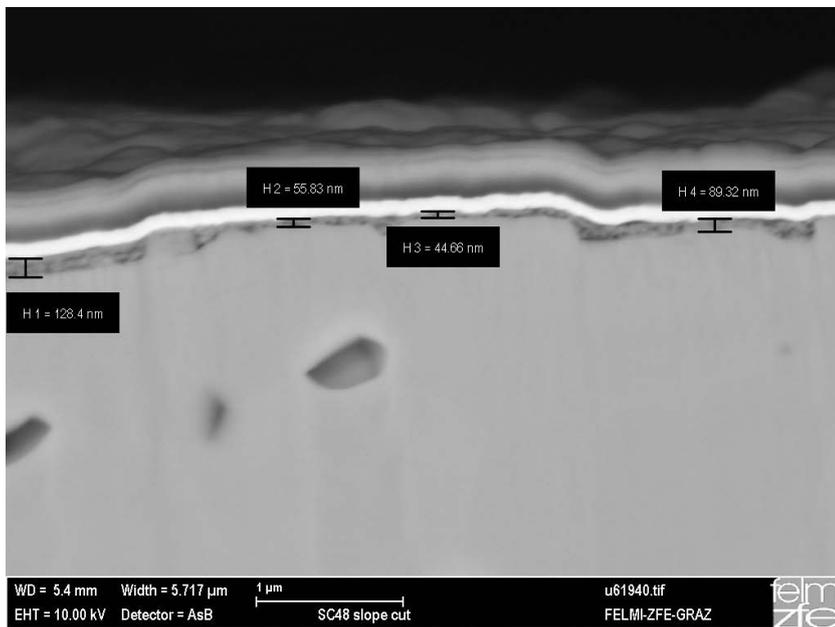


Abbildung 5.13: REM-Querschnittsaufnahme einer LNF64-Schicht auf GDC, hergestellt mit dem Acetat-Precursor (SC48)

## 5.2.6 Elektrische dc-Leitfähigkeit

Für die Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen nach van der Pauw von Probe SC53 (Nitrat-Precursor) musste die Schichtdicke abgeschätzt werden. Sie wurde mit 100 nm angenommen. Als Messwerte standen lediglich die Slope-Cut-Aufnahmen von Probe SC48 zur Verfügung, welche jedoch im Gegensatz zu SC53 mit dem Acetat-Precursor hergestellt wurde. Somit sind diese Messwerte vermutlich nicht direkt auf Probe SC53 übertragbar. Wie in Abschnitt 5.2.2 ausgeführt, muss davon ausgegangen werden, dass die Spin-Coating Schichten aus dem Nitrat-Precursor etwas dünner sein dürften als jene aus dem Acetat-Precursor.

Die berechneten Werte für die Leitfähigkeit der Spin-Coating Schicht wurden mit Literaturwerten für eine dichte, bei 1400°C gesinterte Bulk-Probe aus LNF64 verglichen [13]. Dabei zeigte sich eine signifikante Abweichung des Verhaltens der Spin-Coating Schicht von jenem der Bulk Probe: Die Leitfähigkeit der Schicht steigt zwischen Raumtemperatur und 700°C um beinahe 2 Zehnerpotenzen an, während die Bulk-Probe eine leicht abnehmende Leitfähigkeit mit steigender Temperatur aufweist. Bei 700°C erreicht die dünne Schicht die für die Bulk-Probe publizierte Leitfähigkeit von ca. 600 S/cm (Abbildung 5.14).

Trägt man die Leitfähigkeit der Schicht im Arrhenius-Diagramm auf ( $\ln(\sigma T)$  über  $1000/T$ ), sind in beiden Messreihen zwei lineare Verläufe zu erkennen, aus denen sich unterschiedliche Aktivierungsenergien für den Hoch- und Niedertemperaturbereich berechnen lassen (Abbildung 5.15). Es scheint bei ca. 400°C ein Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus aufzutreten. Über die physikalischen Hintergründe dieses Verhaltens kann anhand der vorliegenden Daten keine sichere Aussage gemacht werden. Möglicherweise spielen Größeneffekte aufgrund der geringen Schichtdicke oder der nanokristallinen Struktur eine Rolle.

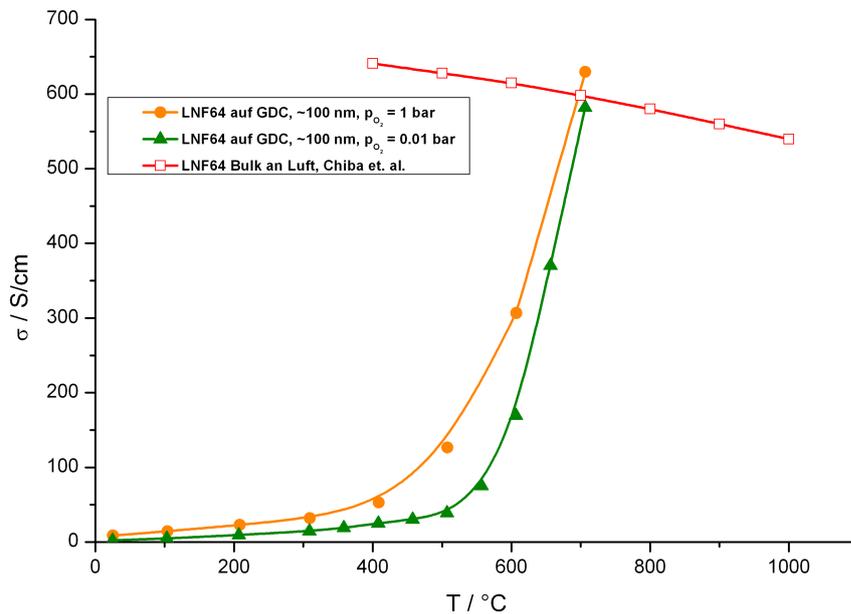


Abbildung 5.14: Elektrische dc-Leitfähigkeit der LNF64-Schicht SC53 im Vergleich mit einer Bulk-Probe nach Chiba et al. [13]

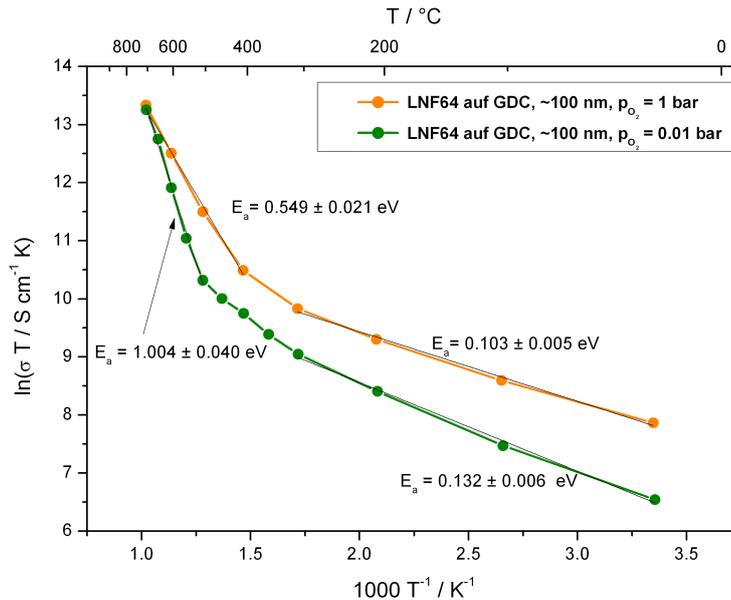


Abbildung 5.15: Elektrische Leitfähigkeit der LNF64-Schicht SC53, Arrhenius-Auftragung mit berechneten Aktivierungsenergien für den Hoch- bzw. Niedertemperaturbereich

## 5.3 Zusammenfassung

- Basierend auf Literaturstudien wurden zwei neue Synthesevorschriften für dünne Schichten von  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  aus einem Acetat- bzw. Nitrat-Precursor in wässriger Lösung entwickelt.
- Mit diesem Ansatz konnten erstmals dünne Schichten von LNF64 auf Substraten aus  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) durch Spin-Coating hergestellt werden. Die Dicke der Filme lag in einem Bereich von etwa 100 nm.
- Die Schichten wurden mittels XRD, REM+EDX und dc-Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert. Dabei wurde nachgewiesen, dass in den Schichten die Perowskit-Phase von LNF64 in einer nanokristallinen Struktur vorliegt.
- Die elektrische dc-Leitfähigkeit beträgt max. 650 S/cm bei 700°C in reinem  $\text{O}_2$ . Der temperaturabhängige Verlauf der Leitfähigkeit unterscheidet sich signifikant von jenem der Bulk-Proben des selben Materials. Die Ursachen dafür konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.
- Eine Optimierung der Schichtqualität könnte in weiterführenden Arbeiten durchgeführt werden.



## 6 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen der gegenständlichen Arbeit wurden Nanoschichten der SOFC-Kathodenmaterialien  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC64) und  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNF64) mit Pulsed Laser Deposition sowie mit Sol-Gel Spin-Coating präpariert und deren elektrische und strukturelle Eigenschaften analysiert. Die elektronische Leitfähigkeit dieser Schichten wurde mit der Methode nach van der Pauw bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken gemessen. Zusätzlich wurde das Sauerstoffreduktionsverhalten von LSC64-Nanoschichten aus Sol-Gel Spin-Coating mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Chemische und strukturelle Analysen ergänzten die Charakterisierung.

Mit Pulsed Laser Deposition wurden Schichten von LSC64 auf einkristallinem Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid bei Raumtemperatur und bei  $560^\circ\text{C}$  abgeschieden. Dabei wurden Schichtdicken zwischen  $0,4$  und  $1\ \mu\text{m}$  erreicht. Die Schichten zeigten nach der Herstellung einen metastabilen Zustand, wobei bei Raumtemperatur präparierte Proben vollständig amorph zu sein schienen, bei  $560^\circ\text{C}$  präparierte zumindest teilweise. Durch Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und dc-Leitfähigkeitsmessungen konnten aufschlussreiche Details über die irreversible Umwandlung dieser metastabilen Zustände in die Perowskitphase, sowie daraus folgende Schädigungen nachgewiesen werden.

Dünnere Filme aus LSC64 wurden durch Sol-Gel Spin-Coating mit einem Precursor auf Acetat-Basis realisiert. Mit dieser Methode wurden Schichten mit einer Dicke von  $150\ \text{nm}$  auf polykristallinem Gadolinium-dotierten Ceroxid (GDC) präpariert. Die Proben zeigten ein nanokristallines, feinporiges Gefüge. Es wurden Impedanzanalysen von symmetrischen Zellen mit derartigen Nanoschichten als Elektroden durchgeführt, wobei ausgeprägte Degradationserscheinungen bei  $600^\circ\text{C}$  in trockener wie in feuchter Sauerstoff-Argon Atmosphäre festzustellen waren. Als Ursache dafür wurde eine Silizium-Vergiftung der Oberfläche identifiziert.

Aufbauend auf den Erfahrungen mit LSC64 wurden zwei neue Syntheseverfahren für das Spin-Coating von LNF64 mit Precursors auf Acetat- und Nitratbasis in wässriger Lösung entwickelt. Damit wurden ca.  $100\ \text{nm}$  dicke nanokristalline Schichten auf GDC abgeschieden. Mit der Präparation und Charakterisierung dieser Proben wurde wissenschaftliches Neuland betreten.

Die dc-Leitfähigkeiten der Nanoschichten von LSC64 und LNF64 unterschieden sich signifikant von publizierten Daten für Bulk-Proben. Die Leitfähigkeit der dünnen Filme war generell kleiner als jene von Bulk-Proben. Bei den durch Spin-Coating präparierten Proben zeigten die temperaturabhängigen Verläufe der Leitfähigkeit einen monotonen Anstieg, während nach dem gängigen Modell unter Berücksichtigung der Sauerstoffleerstellenbildung eine Abnahme auftreten sollte. Diese Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass es bei den Mechanismen der elektronischen Leitfähigkeit zwischen Nanoschichten von LSC64 bzw. LNF64 und Bulk-Proben der selben Materialien deutliche Unterschiede gibt. Die Ursachen hierfür könnten Größeneffekte bei geringer Schichtdicke und nanokristallinem Gefüge sein. Eine vollständige Aufklärung dieser Phänomene war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich.



# Literatur

- [1] X.-D. Zhou und S. Singhal. „Fuel cells – Solid oxide fuel cells – Overview“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von J. Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, 1–16.
- [2] A. Weber und E. Ivers-Tiffée. „Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications“. In: *Journal of Power Sources* 127.1–2 (2004), 273–283.
- [3] N. Sammes und B. Roy. „Fuel cells – Solid oxide fuel cells – Cathodes“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von J. Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, 25–33.
- [4] C. Sun, R. Hui und J. Roller. „Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 14.7 (2010), 1125–1144.
- [5] A. Weber. „Fuel cells – Solid oxide fuel cells – Life-Limiting Considerations“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von J. Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, 120–134.
- [6] E. Bucher. „Sauerstoff-Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Sr-dotiertem  $\text{LaCoO}_3$ “. Diplomarbeit. Graz: Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Graz, 2000.
- [7] E. Bucher, W. Sitte, I. Rom, I. Papst, W. Grogger und F. Hofer. „Microstructure and ionic conductivity of strontium-substituted lanthanum cobaltites“. In: *Solid State Ionics* 152–153 (2002), 417–421.
- [8] A. Petrov, O. Kononchuk, A. Andreev, V. Cherepanov und P. Kofstad. „Crystal structure, electrical and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ “. In: *Solid State Ionics* 80 (1995), 189–199.
- [9] A. Petric, P. Huang und F. Tietz. „Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes“. In: *Solid State Ionics* 135.1–4 (2000), 719–725.
- [10] H. Apfel, M. Rzepka, H. Tu und U. Stimming. „Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC’s“. In: *Journal of Power Sources* 154.2 (2006), 370–378.
- [11] M. Backhaus-Ricoult. „SOFC – A playground for solid state chemistry“. In: *Solid State Sciences* 10.6 (2008), 670–688.
- [12] T. Ohzeki, T. Hashimoto, K. Shozugawa und M. Matsuo. „Preparation of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  single phase and characterization of their phase transition behaviors“. In: *Solid State Ionics* 181.39–40 (2010), 1771–1782.

- [13] R. Chiba, F. Yoshimura und Y. Sakurai. „An investigation of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  as a cathode material for solid oxide fuel cells“. In: *Solid State Ionics* 124.3–4 (1999), 281–288.
- [14] E. Kiselev und V. Cherepanov. „ $p(\text{O}_2)$ -stability of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  solid solutions at 1100 °C“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 183.9 (2010), 1992–1997.
- [15] Y. Zhen, A. Tok, S. Jiang und F. Boey. „ $\text{La}(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_3$  as a cathode material with high tolerance to chromium poisoning for solid oxide fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 170.1 (2007), 61–66.
- [16] T. Komatsu, R. Chiba, H. Arai und K. Sato. „Chemical compatibility and electrochemical property of intermediate-temperature SOFC cathodes under Cr poisoning condition“. In: *Journal of Power Sources* 176.1 (2008), 132–137.
- [17] R. Lacey, A. Pramanick, J. C. Lee, J.-I. Jung, B. Jiang, D. D. Edwards, R. Naum und S. T. Misture. „Evaluation of Co and perovskite Cr-blocking thin films on SOFC interconnects“. In: *Solid State Ionics* 181.27–28 (2010), 1294–1302.
- [18] M. Schöning, Y. Mourzina, J. Schubert, W. Zander, A. Legin, Y. Vlasov und H. Lüth. „Can pulsed laser deposition serve as an advanced technique in fabricating chemical sensors?“ In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 78.1–3 (2001), 273–278.
- [19] E. Kreutz. „Pulsed laser deposition of ceramics – fundamentals and applications“. In: *Applied Surface Science* 127–129 (1998), 606–613.
- [20] C. Brinker und G. Scherer. *Sol-Gel Science*. San Diego: Academic Press, 1990.
- [21] Z. Stoynov und D. Vladikova. „Measurement methods – Electrochemical: Impedance spectroscopy“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von J. Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, 632–642.
- [22] J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1987.
- [23] L. van der Pauw. „A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape“. In: *Philips Research Reports* 13.1 (1958), 1–9.
- [24] H. Dittrich und A. Bieniok. „Measurement methods – Structural properties: X-ray and neutron diffraction“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von J. Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, 718–737.
- [25] R. Marassi und F. Nobili. „Measurement methods – Structural and chemical properties: Scanning electron microscopy“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von J. Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, 758–768.
- [26] D. Tonti und R. Zannoni. „Measurement methods – Electronic and chemical properties: X-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von J. Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, 673–695.
- [27] S. Wang, R. Zheng, A. Suzuki und T. Hashimoto. „Preparation, thermal expansion and electrical conductivity of  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.0-0.4$ ) as a new cathode material of SOFC“. In: *Solid State Ionics* 174.1–4 (2004), 157–162.

- [28] A. Egger, E. Bucher, M. Yang und W. Sitte. „Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ “. In: *Solid State Ionics* 225 (2012), 55–60.
- [29] J. Januschewsky, M. Stöger-Pollach, F. Kubel, G. Friedbacher und J. Fleig. „ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) thin film electrodes with very fast oxygen reduction kinetics prepared by a sol-gel route“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 226.9–10 (2012), 889–899.
- [30] E. Bucher, W. Sitte, F. Klauser und E. Bertel. „Impact of humid atmospheres on oxygen exchange properties, surface-near elemental composition, and surface morphology of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ “. In: *Solid State Ionics* 208 (2012), 43–51.
- [31] S. Adler, J. Lane und B. Steele. „Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 143.11 (1996), 3554–3564.
- [32] E. J. Opila, N. S. Jacobson, D. L. Myers und E. H. Copland. „Predicting oxide stability in high-temperature water vapor“. In: *JOM* 58.1 (2006), 22–28.
- [33] T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura und H. Yugamic. „Determination of oxygen vacancy concentration in a thin film of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  by an electrochemical method“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149.7 (2002), E252–E259.
- [34] J. Zhang, R. Kurosawa, H. Suematsu, T. Nakayama und S. Kim. „Synthesis of ferromagnetic nickel ferrite nanofibers via electrospinning with iron acetate as an iron precursor“. In: *Metals and Materials International* 18.3 (2012), 505–508.
- [35] S. Hong und A. Virkar. „Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 78.2 (1995), 433–439.