

Veronika BOSANKIC, BSc

Anwendung perowskitischer Werkstoffe im Automobil-Bereich

MASTERARBEIT

*zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieurin*

eingereicht an der

TECHNISCHEN UNIVERSITÄT GRAZ

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Klaus REICHMANN
Institut für Chemische Technologie für Materialien

Graz, 5. März 2017

*Durchgeführt im Rahmen einer Zusammenarbeit mit
Robert Bosch GmbH
Forschungszentrum Renningen*



Unter der Betreuung von:
Dr. Piero LUPETIN

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Unterschrift: *V. Bosankic*

Datum: 18.07.2017

Confidentiality Clause

The present report contains confidential information belonging to the Robert Bosch GmbH and may not be made accessible to a third party, except members of the Technical University of Graz evaluation jury within the scope of the internal examination procedure. Publication and duplication, even in extracts, are forbidden without the explicit permission of the Robert Bosch GmbH until January 29th, 2022.

Geheimhaltungsklausel

Die vorliegende Masterthesis beinhaltet vertrauliche Informationen der Robert Bosch GmbH und darf Dritten - außer Mitarbeitern der Technischen Universität Graz im Rahmen des hochschulinternen Prüfungs-verfahrens - nicht zugänglich gemacht werden. Veröffentlichungen und Vervielfältigungen, auch nur auszugsweise, sind ohne ausdrückliche Genehmigung der Robert Bosch GmbH untersagt. Ab 29.01.2022 unterliegt diese Studienabschlussarbeit nicht mehr der Geheimhaltung.

Abstract

The perovskite structure is one of the most diverse structures that occur in nature. Their structural formula ABX_3 looks quite easy, but impresses due to a great number of compositions that crystallize in this structure and thus cover a variety of physical and chemical properties. In components for automotive applications, perovskites are widely used, which will be demonstrated on two examples within the scope of this work. First, the use of NTC-modules as a current limiter in the starter motor will be discussed and investigated. The second example is the application of insulating or conductive perovskites as interlayer insulation or connection in oxygen sensors.

Perovskite current limiter in the starter. Actuating the starter during the starting phase of engines leads to a short circuit current, which is resulting in a significant voltage drop in the on-board power supply. When it drops below a critical value, efficiency of safety-related peripheral devices can not be ensured. In order to minimize this voltage drop, the concept of current limiters used as series resistors is developed. As a promising material for this application NTC-resistors are evaluated. Their temperature dependent resistance in case of a current flow is a very practical behaviour in this application. Internal investigations at Robert Bosch GmbH already proposed lanthanum-ferrite with 20% *Sr*-content (LSF82) as a suitable material. The material needs to exhibit a desired resistance over more than 500.000 cycles (number of starting procedures). However, LSF82 showed variation of the electrical conductivity over thermal cycling, which is not well understood.

Within the scope of this work, further investigations concerning the thermo-electrical behaviour of the LSF82-material are performed. The materials showed increasing electrical conductivity at constant operating temperature. Furthermore, the electrical conductivity at room temperature exhibits high dependency on the thermal history of the material.

Interlayer connection in oxygen sensors. The measurement of oxygen content in the exhaust gas of automobiles by lambda-sensors is based on the conversion of the difference of oxygen partial pressure between the exhaust and reference gas into a measurable voltage. Due to a multilayer-design of today's lambda-sensors, the inner layers need to be electrically contacted through holes or press cuts. Apart from this so called interlayer connection, an interlayer electrical insulation of at least $500k\Omega$ is needed in order to avoid that the electrical signal of the interconnection layer influences the measuring signal

of the functional YSZ-layer. State of the art is a layered design of platinum acting as the electrical connection and an insulation layer or the usage of donated platinum. However, there are several promising ceramic materials that can replace these existing solutions. In this work, two different innovative solutions are investigated: The application of ceramics as electrical insulator between platinum and YSZ or the usage of electrically conducting perovskites, which tend to form insulating zirconates at the interface during co-sintering with YSZ. For further investigation of these solutions, the system was characterized chemically (X-ray diffraction, scanning electron microscopy), electrically (electrochemical impedance spectroscopy, 4-point-DC measurement) and thermally (dilatometry).

In case of the applications of ceramics as electrical insulator, strontium-zirconate (SZO), lanthanum-zirconate (LZO) and forsterite (FSP) were investigated. All three materials showed good adhesion properties in contact with YSZ. However, the co-sinterability with YSZ of all materials requires optimization. Compared with SZO and LZO, FSP exhibits a highly negative effect on the sintering of YSZ, which can be attributed to Mg-incorporation into ZrO_2 and the following stabilization of cubic ZrO_2 . SZO or LZO presence leads to decreasing of tetragonal and cubic and increasing of monoclinic ZrO_2 . This is most probably caused by Y-incorporation in the structure of the zirconates and the following Y_2O_3 deficiency for stabilization. The determined insulation resistance for all three materials is sufficiently high (over $500k\Omega$).

For the interlayer connection via conductive perovskites, lanthanum-manganite with 20, 30 and 50% *Sr*-content (LSM82, LSM73, LSM55) and lanthanum-ferrite with 20 and 40% *Sr*-content (LSF82, LSF64) and a site deficiency of 5% were investigated. All three compositions of LSM show zirconate formation at the interface after co-sintering with YSZ. The presence of the LSM-layer is causing increased stabilization of cubic ZrO_2 due to excess of Y_2O_3 as a result of zirconate formation. The LSF-materials exhibit different behaviour: Electron-microscope investigations of layered structures between YSZ and LSF show no reaction layer at the interface, while XRD analysis of mixed powders suggested the presence of a $(Sr, La)(Zr, Fe)O_3$ -perovskite.

Zusammenfassung

Die Perowskit-Struktur ist eine der vielfältigsten Strukturen, die die Natur zu bieten hat. Ihre allgemeine Strukturformel ABX_3 sieht einfach aus, überzeugt jedoch durch die große Anzahl der Zusammensetzungen, die in dieser Struktur kristallisieren und damit eine Vielfalt an physikalischen und chemischen Eigenschaften abdecken. Auch in Bauelementen für den Automobilbereich finden Perowskite eine breite Anwendung, die in dieser Arbeit an zwei Beispielen demonstriert werden soll. Zum einen handelt es sich dabei um die Anwendung perowskitischer NTC-Module zur Strombegrenzung im Starter, zum anderen um die Anwendung isolierender bzw. leitfähiger Perowskite als Durchisolierung bzw. Durchkontaktierung in der Lambda-Sonde.

Perowskitischer Strombegrenzer im Starter. In der Startphase des Motors kommt es durch Betätigung des Starters zu einem Kurzschlussstrom, der einen Spannungseinbruch im Bordnetz zur Folge hat. Sinkt die Spannung unter einen kritischen Wert, so kann die Funktionstüchtigkeit sicherheitsrelevanter Peripheriegeräte (z.B. ABS, ESP) nicht mehr gewährleistet werden. Um diesen Spannungseinbruch zu minimieren, wurde das Konzept eines Strombegrenzers entwickelt, der als Vorwiderstand des Starters geschaltet wird. Als besonders geeignet für diese Anwendung haben sich NTC-Widerstände erwiesen, es wird ihr temperaturabhängiger Widerstand durch Aufheizen bei Stromfluss ausgenutzt. Eine geeignete Materialzusammensetzung wurde bereits im Rahmen eines Projektes der Robert Bosch GmbH identifiziert. Es handelt sich dabei um Lanthan-Ferrit mit einem Gehalt von 20% (LSF82), welcher in der perowskitischen Struktur kristallisiert. Das Material muss eine Zyklenanzahl (Anzahl der Startvorgänge) von 500.000 überstehen. In Vorversuchen wurde allerdings ein Degradationsverhalten entdeckt, welches sich bisher jeglichem Verständnis entzieht und negative Auswirkungen auf den Widerstand hat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Untersuchungen zum thermisch-elektrischen Verhalten des LSF82-Materials durchgeführt, die eine stetige Zunahme der Leitfähigkeit in Bereichen erhöhter, aber konstanter Temperatur ergaben. Außerdem zeigt die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur eine starke Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte der Probe.

Durchkontaktierung in der Lambda-Sonde. Die Messung der Sauerstoffkonzentration im Abgas von Automobilen mittels Lambda-Sonde beruht auf der Umwandlung des

Unterschieds des Sauerstoffpartialdrucks zwischen zwei Oberflächen einer dichten Schicht aus YSZ (Yttria-stabilisiertes Zirkonoxid in eine Spannung. Da die Lambda-Sonde aus mehreren Schichten besteht, müssen elektrische Signale über Bohrungen bzw. Stanzungen in den Schichten nach außen geführt werden, um dort ausgelesen werden zu können. Um zu vermeiden, dass der sauerstoffionenleitende Festkörperelektrolyt YSZ elektrochemisch reduziert wird, ist die sogenannte Durchisolierung von mindestens $500k\Omega$, eine elektrische Isolation der Durchkontaktierung gegen YSZ, erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit sollen innovative Lösungen durch Einsatz keramischer, insbesondere perowskitischer Materialien auf ihre Machbarkeit geprüft werden. Dabei wurden zwei unterschiedliche Herangehensweisen verfolgt: Zum einen ein Schichtaufbau von Keramik als Durchisolierung und Platin als Durchkontaktierung, zum anderen eine Durchkontaktierung mittels leitfähigen Perowskiten, die bei Ko-Sinterung mit YSZ zur Zirkonatbildung neigt, welches wiederum die Durchisolierung übernimmt. Zur Überprüfung der Machbarkeit der beiden Schichten wurde das System chemisch (Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie), elektrisch (Elektrochemische Impedanzspektroskopie, 4-Punkt-DC-Messung), sowie thermisch (Dilatometrie) charakterisiert.

Für einen Schichtaufbau isolierender Keramik und Platin-Schicht wurden Strontium-Zirkonat (SZO), Lanthan-Zirkonat (LZO) und Forsterit (FSP) untersucht. Alle drei Materialien zeigen gute Haftungseigenschaften in Verbindung mit YSZ, jedoch optimierungsbedürftige Ko-Sinterungseigenschaften. Im Gegensatz zu SZO und LZO, zeigte FSP einen stark negativen Effekt auf die Sinterung von YSZ, was vermutlich auf die vermehrte Stabilisierung des kubischen ZrO_2 in Folge des Mg-Einbaus zurückzuführen ist. SZO und LZO führen in Kombination mit YSZ zu einer Reduzierung der tetragonalen und kubischen, sowie einer Zunahme des monoklinen ZrO_2 , vermutlich in Folge des Y-Einbaus in das Zirkonat und dem damit einhergehenden Y_2O_3 -Mangel zur Stabilisierung. Die ermittelten Durchisolierungswiderstände sind für alle drei Materialien ausreichend groß (über $500k\Omega$).

Für eine Durchkontaktierung mittels leitfähiger Perowskiten wurden Lanthan-Manganat mit einem Strontium-Gehalt von 20, 30 und 50% (LSM82, LSM73, LSM55), sowie Lanthan-Ferrit mit einem Strontium-Gehalt von 20 und 40% (LSF82, LSF64) und einer A-Platz-Unterstöchiometrie von 5%. Alle drei Zusammensetzungen des LSM zeigen bei Ko-Sinterung mit YSZ Zirkonatbildung an der Grenzschicht, sowie keine Beeinträchtigung der Sinterung des YSZ-Materials. Die Anwesenheit des LSM-Materials bewirkt jedoch eine vermehrte Stabilisierung des kubischen ZrO_2 durch Y_2O_3 -Überschuss in Folge der Zirkonatbildung. Die LSF-Serie weist im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Ergebnisse auf: Eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Schichtverbunde zwischen YSZ und LSF zeigt keine Ausbildung einer Reaktionsschicht, die XRD-Analyse von Mischpulvern legt jedoch die Bildung eines $(Sr, La)(Zr, Fe)O_3$ -Perowskiten nahe.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit tatkräftig unterstützt haben.

Mein größter Dank gebührt Dr. Piero Lupetin, der mir die Möglichkeit gegeben hat, nicht nur diese Masterarbeit bei der Robert Bosch GmbH durchzuführen, sondern in dieser Zeit auch viel über Eigendisziplin und meine Fähigkeiten zu lernen. Ich danke vielmals für den Freiraum in Zeiten sprühender Ideen und die leitende Hand, wenn ich mal nicht weiter wusste.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Klaus Reichmann für die stets interessierte und hilfreiche Betreuung dieser Masterarbeit. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik danke ich Ihnen vielmals.

Auch möchte ich den Mitarbeitern der CR danken, die stets ein offenes Ohr für meine Fragen und Probleme hatte, sei es nun ein nicht funktionierender Ofen, oder plötzliche Stromausfälle: Eric, Julia, Martin, Jutta - Ich danke euch für eure stetige Unterstützung.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich besonders für den starken emotionalen Rückhalt über die Dauer meines gesamten Studiums.

Abschließend möchte ich mich bei meinem verstorbenen Großvater Pero Bosankic bedanken, der sich Zeit seines Lebens für meine Bildung eingesetzt hat und dem ich so viel zu verdanken habe, dass eine Auflistung die Ausmaße dieser Masterarbeit übertreffen würde.

Veronika Bosankic,

Graz, 17.08.2016

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------|
| Eidesstattliche Erklärung | iv |
| Confidentiality Clause | v |
| Abstract | vii |
| Zusammenfassung | ix |
| Danksagung | xi |
| Inhaltsverzeichnis | xii |
| Abkürzungen | xv |
| Symbole | xvii |
| | |
| I Allgemeine Einführung | 1 |
| I.1 Einleitung | 3 |
| I.1.1 Motivation | 3 |
| I.1.2 Ziele | 4 |
| I.2 Grundlagen perowskitischer Werkstoffe | 7 |
| I.2.1 Perowskitische Kristallstruktur | 7 |
| I.2.2 Leitfähigkeitsmechanismen in Perowskiten | 10 |
| | |
| II Keramischer Strombegrenzer im Starter | 15 |
| II.1 Grundlagen eines Starters | 17 |
| II.1.1 Funktion eines Starters | 17 |
| II.1.2 Strombegrenzung mittels NTC-Widerstand | 18 |
| II.1.3 Bisherige Entwicklung | 20 |
| II.2 Experimentelle Methoden | 21 |
| II.2.1 Versuchsplan | 21 |
| II.2.2 4-Punkt-DC-Messung | 22 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| II.2.3 | Probenherstellung | 22 |
| II.3 | Messergebnisse und Auswertung | 25 |
| II.4 | Zusammenfassung und Diskussion | 29 |
| II.5 | Ausblick | 31 |
| | | |
| III | Durchkontaktierung in der Lambda-Sonde | 33 |
| III.1 | Grundlagen einer Lambda-Sonde | 35 |
| III.1.1 | Schadstoffe in der Fahrzeugtechnik | 35 |
| III.1.2 | Funktionsweise einer Lambdasonde | 36 |
| III.1.3 | Bisherige Entwicklung und Problemstellung | 38 |
| III.1.4 | Innovative Lösung | 39 |
| III.1.5 | Literaturrecherche | 40 |
| III.2 | Experimentelle Methoden | 51 |
| III.2.1 | Versuchsplan | 51 |
| III.2.2 | Materialcharakterisierung | 53 |
| III.2.3 | Probenherstellung | 56 |
| III.3 | Messergebnisse und Auswertung | 61 |
| III.3.1 | Durchkontaktierung mittels isolierende Keramik/Pt-Schichtaufbau . . | 61 |
| III.3.2 | Durchkontaktierung mittels in situ-Zirkonatbildung aus der Interaktion zwischen YSZ und Perowskit | 67 |
| III.4 | Zusammenfassung und Diskussion | 77 |
| III.4.1 | Durchkontaktierung mittels isolierende Keramik/Pt-Schichtaufbau . . | 77 |
| III.4.2 | Durchkontaktierung mittels in situ-Zirkonatbildung aus der Interaktion zwischen YSZ und Perowskit | 78 |
| III.5 | Ausblick | 81 |
| | | |
| A | Elektronenmikroskopische Aufnahmen | 83 |
| B | Röntgendiffraktometrie (XRD) | 97 |
| | | |
| | Literaturverzeichnis | 107 |

Abkürzungen

| | |
|------------|---|
| ABS | AntiBlockierSystem |
| EIS | Elektrochemische Impedanzspektroskopie |
| ESP | Elektronisches StabilitätsProgramm |
| NTC | Negative Temperature Coefficient |
| LSF | Lanthan-Strontium-Ferrit |
| LSM | Lanthan-Strontium-Manganat |
| LZO | Lanthan-Zirkon-Oxid |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| SZO | Strontium-Zirkon-Oxid |
| XRD | X-ray-diffraction |
| YSZ | Yttria-sabilisiertes Zirkonoxid |

Symbole

| | | |
|--------------|---------------------|---------------------|
| r | Ionenradius | Å |
| σ | Leitfähigkeit | $S m^{-1}$ |
| e | Elementarladung | C |
| μ | Mobilität | $m^2 V^{-1} s^{-1}$ |
| T | Temperatur | K |
| k_B | Boltzmann-Konstante | J/K |
| ΔE_A | Aktivierungsenergie | eV |

*Für meinen Großvater
Mit dir alles, ohne dich nichts...*

*Za mog djeda
S tobom sve, bez tebe ništa...*

Teil I

Allgemeine Einführung

Kapitel I.1

Einleitung

Dieses Kapitel soll einen kurzen Einstieg in die Thematik des Starters, sowie der Lambda-Sonde und die damit verbundene Problematik geben. Ziel ist es, dem Leser die Beweggründe für die Einführung beider Systeme, sowie die Ziele dieser Arbeit näherzubringen.

I.1.1 Motivation

Die moderne Entwicklung der Automobil-Industrie setzt Ingenieure vor neue Herausforderungen: Altbewährte Systeme, die nach wie vor im Automobil zum Einsatz kommen, müssen sich unter neuen, erschwerten Bedingungen behaupten.

Ein Beispiel hierfür ist das Startsystem in Kraftfahrzeugen, welches bei Betätigen des Zündschlüssels einen erheblichen Spannungseinbruch im Bordnetz zur Folge hat. Eben dieser Spannungseinbruch kann verheerende Auswirkungen auf die Personensicherheit haben, da sicherheitsrelevante Peripheriegeräte, wie etwa ABS oder ESP, nicht mehr mit genügend Strom versorgt werden können, um eine zufriedenstellende Funktionstüchtigkeit zu gewährleisten. Vor allem in Fahrzeugen mit Stopp-Start-System, oder auch integrierter Segelfunktion, sind ein Spannungseinbruch und die damit einhergehende Beeinträchtigung des Sicherheitssystems nicht wünschenswert. Es bietet sich hier daher an, einen Vorwiderstand zu schalten, welcher den Spannungseinbruch vermindert und damit die Funktion der Peripheriegeräte nicht mehr eingeschränkt ist. Bereits verwendete Systeme mit Halbleiterelementen sind teuer in der Produktion und sollen möglichst durch kostengünstigere Materialien ersetzt werden. Eine vielversprechende Möglichkeit

zur Kostenreduzierung stellen sogenannte NTC-Widerstände als Strombegrenzer dar. Diese überzeugen durch ihren temperaturabhängigen Widerstand und ihre im Vergleich geringen Herstellungskosten. In vorangegangenen Untersuchungen wurde bereits ein Material identifiziert, das sogenannte Lanthan-Ferrit mit einem Strontium-Gehalt von 20%, welches allerdings bei genauerer Betrachtung unter den Betriebsbedingungen des Starters Degradation hinsichtlich der Leitfähigkeit aufwies. Im Rahmen dieser Arbeit sollen weitere Untersuchungen der Leitfähigkeit zum besseren Verständnis der Degradation durchgeführt werden.

Auch die Lambda-Sonde ist ein solches Beispiel. Hier ist die sogenannte Durchkontaktierung, welche die Weiterleitung elektrischer Signale in der Lambda-Sonde gewährleistet, Gegenstand der Forschung. Diese ist beim derzeitigen Stand der Technik sowohl teuer in der Produktion, als auch nicht zufriedenstellend in der Funktionalität. Eine vielversprechende Lösung ist der Einsatz keramischer Werkstoffe, die dank ihrer großen Bandbreite sowohl als Isolierung gegen das sauerstoffionenleitende YSZ der Funktionsschicht, als auch als leitfähige Kontaktierung dienen können. Im Rahmen dieser Arbeit sollen einerseits geeignete Materialien für eine solche Ausführung mittels Literaturrecherche identifiziert werden, andererseits sollen eben diese Materialien in einem experimentellen Teil einer Machbarkeitsstudie unterzogen werden.

I.1.2 Ziele

Die Ziele der vorliegenden Arbeit teilen sich gemäß den beiden Anwendungsbereichen auf, die im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet werden sollen.

Keramischer Strombegrenzer im Starter. In vorangegangenen Untersuchungen wurde Lanthan-Ferrit mit einem Strontium-Gehalt von 20% als geeigneter Vorwiderstand des Starters identifiziert. Allerdings wurden bei thermisch zyklerten Leitfähigkeitsmessungen instabile Leitfähigkeitswerte aufgedeckt, welche durch das bisherige Wissen über das Material nicht erklärt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit soll durch weiterführende thermisch zyklerte Leitfähigkeitsmessungen unter Variation der Temperatur weitere Erkenntnisse über die auftretende Instabilität der Leitfähigkeit gewonnen werden. Ziel ist es, abschätzen zu können, inwieweit diese die Funktionsfähigkeit für einen Einsatz als Vorwiderstand des Starters beeinträchtigt.

Durchkontaktierung in der Lambda-Sonde. Ziel ist es, zunächst mittels Literaturrecherche keramische Werkstoffe zu ermitteln, welche eine geeignete Alternative für den derzeitigen Stand der Technik sind. Dabei sollen gemäß der großen Bandbreite der elektrischen Eigenschaften von Keramiken zwei Schienen verfolgt werden: Zum einen soll die

Durchkontaktierung mittels Schichtaufbau einer isolierenden Keramik und Platin erfolgen, zum anderen durch Einsatz von leitfähigen Perowskiten, die beim Co-Sinterprozess mit YSZ isolierende Phasen an der Grenzfläche bilden. Nach Identifizierung geeigneter Materialien für beide Varianten soll in einem experimentellen Teil eine Machbarkeitsstudie hinsichtlich chemischer, elektrischer und mechanischer Kompatibilität zwischen keramischem Werkstoff und YSZ erfolgen.

Kapitel I.2

Grundlagen perowskitischer Werkstoffe

Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem perowskitische Keramiken zum Einsatz kommen, soll dieses Kapitel einen kurzen Einstieg in die Materialwissenschaft der Perowskite bezüglich ihrer Eigenschaften erfolgen. Dabei wird auf ihre Kristallstruktur und ihre elektrischen Eigenschaften im undotierten sowie dotierten Zustand eingegangen.

Das Mineral *Perowskit*, nach dem diese Klasse der Keramik benannt wurde, wurde erstmals 1839 im Ural, Russland, vom deutschen Mineralogen und Chemiker Gustav Rose entdeckt und zu Ehren des russischen Mineralogen Lew Alexejewitch Perowsky benannt ^[1]. Nach chemischen Untersuchungen konnte Rose dem neu entdeckten Mineral die chemische Zusammensetzung CaTiO_3 zuordnen. Zusammensetzungen, die in ähnlicher Struktur kristallisieren, werden als Perowskite bezeichnet. Charakteristisch für perowskitische Oxide im Vergleich zu Metallen sind hohe Schmelzpunkte und geringe thermische Leitfähigkeiten.

I.2.1 Perowskitische Kristallstruktur

Die perowskitische Kristallstruktur ist eine der vielfältigsten Strukturen, die in der Natur vorkommt. Sie gehört zur Familie der ternären Zusammensetzungen und besitzt die allgemeine Strukturformel ABX_3 . Die typische Struktur besteht aus großen 12-koordinierten Kationen am A-Platz, sowie kleineren 6-koordinierten Kationen am B-Platz. Der X-Platz wird von Anionen besetzt. Im Hinblick auf das Augenmerk dieser Arbeit konzentriert

sich folgende Einführung auf perowskitische Oxide ABO_3 , d.h. Zusammensetzungen, in denen der X-Platz von Sauerstoffatomen besetzt ist. Abbildung I.2.1 gibt einen Überblick über alle chemischen Elemente, die in eine Perowskit-Struktur eingebaut werden können [2].

| | IA | | | | | | | | | | | 0 | | | | | | |
|---|----|----|-------|------|-----|------|-------|----|----|----|------|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | H | | | | | | | | | | | He | | | | | | |
| 2 | Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| 3 | Na | Mg | III A | IV A | V A | VI A | VII A | | | IB | II B | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| 4 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 6 | Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 7 | Fr | Ra | Ac | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | |
| | | | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | |

ABBILDUNG I.2.1: Zusammenfassung der Elemente für die Bildung von perowskitischen Keramiken [2]

Wie in Abbildung I.2.1 ersichtlich ist, können fast alle Elemente, abgesehen von Edelgasen, entweder einen A- oder B-Platz in der perowskitischen Struktur besetzen. Außerdem erkennt man, dass der A-Platz meist von Lanthanoiden (La, Ce, Pr, Nd usw.) oder Erdalkalimetallen (Ca, Sr, Ba) besetzt wird. Die B-Plätze werden meist von kleineren Atomen der Übergangsmetalle (Sc, Ti, V, Cr usw.) gefüllt [2]. Die daraus resultierenden chemischen Verbindungen haben eine große Vielfalt an Eigenschaften und Anwendungsbereichen. Aufgebaut wird die perowskitische Struktur aus kleinen B-Kationen in einem Oktaeder aus Sauerstoffatomen und größeren A-Kationen.

Die ideale perowskitische Struktur besitzt ein kubisches Gitter. Sie kann als dreidimensionales Netzwerk von an den Ecken miteinander verbundenen BO_6 -Oktaedern verstanden werden. Die B-Kationen besetzen dabei das Zentrum der Oktaeder, die A-Kationen die Ecken der kubischen Einheitszelle (Abbildung I.2.2).

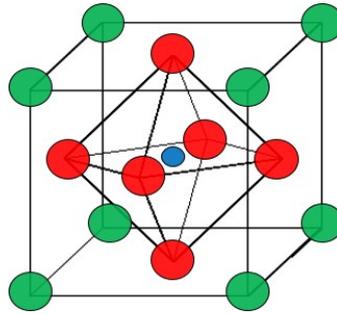


ABBILDUNG I.2.2: Die ideale perowskitische Struktur.
 Große A-Kationen (grün); Kleine B-Kationen (blau); O-Anionen (rot)

Nur wenige Kristalle liegen tatsächlich in dieser idealen Struktur vor, die meisten Perowskite kristallisieren in einer verzerrten Struktur, um die Gitterenergie durch geringere Symmetrie zu reduzieren. Das Maß der Verzerrung wird dabei durch die jeweiligen Ionenradien bestimmt und kann mit Hilfe eines sogenannten Toleranzfaktors abgeschätzt werden. Zum Verständnis der Verzerrungen wird der Perowskit zunächst als reiner ionischer Kristall betrachtet. Für die Ermittlung der Beziehung zwischen den Ionenradien der beteiligten Atomen werden dann jene Ebenen herangezogen, in der die jeweiligen Kationen mit dem Sauerstoff in einer dichten Packung in Kontakt treten (Abbildung I.2.3).

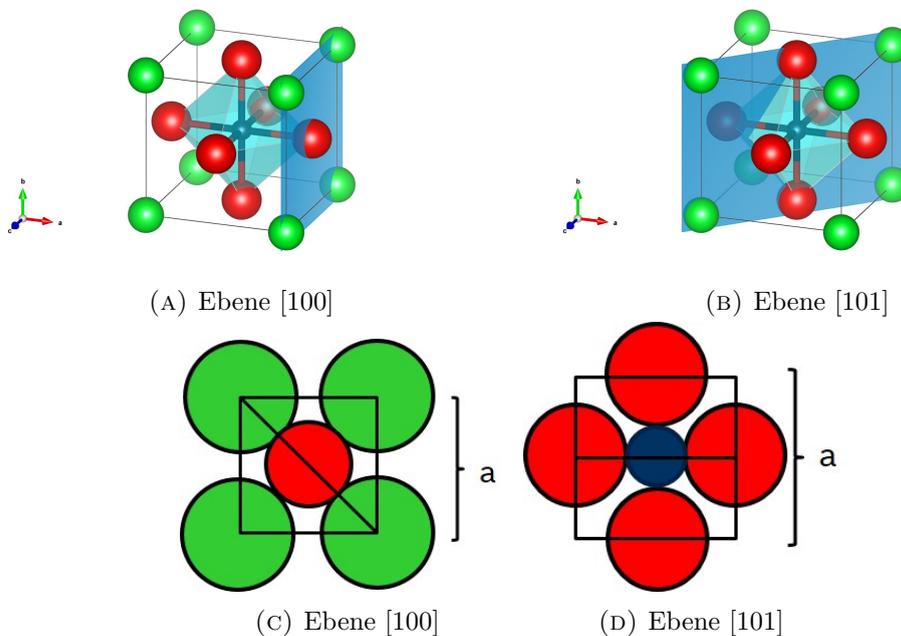


ABBILDUNG I.2.3: Herleitung Goldschmidt'scher Toleranzfaktor

Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich unter der Bedingung des Kontaktes zwischen Kationen mit den Ionenradien r_A bzw. r_B und Anionen mit dem Ionenradius r_O

im idealen Perowskiten dann folgende Beziehung (Gleichung 1) ^[1]:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1)$$

Weichen allerdings die Radien der Kationen von dieser idealen Größe ab, so kommt es zu Verzerrungen der idealen perowskitischen Kristallstruktur. Die Stabilität einer solchen perowskitischen Phase für eine gewisse Zusammensetzung aus Kationen und Anionen wird dann durch den Toleranzfaktor t_G , der die Abweichung der Ionenradien r_A , r_B und r_O von der idealen Größe beschreibt, bestimmt (Gleichung 2).

$$t_G = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2)$$

Damit ein ternäres System die perowskitische Struktur aufbauen kann, muss sich ein Toleranzfaktor $0.75 \leq t_G \leq 1.139$ ergeben. Oxide mit geringerem Toleranzfaktor kristallisieren in der Ilmenit-Struktur, welche ein Polymorph des Perowskiten ist ^[1].

Für die ideale Perowskit-Struktur liegt der Toleranzfaktor entsprechend bei etwa eins (Abbildung I.2.4B), wie es beispielsweise für SrTiO_3 der Fall ist. Bei kleineren Ionenradien des A-Kations r_A bzw. größeren Ionenradien des B-Kations r_B ist der Toleranzfaktor $t_G \leq 1$. Die A-Kationen sind dann zu klein, um den direkten Kontakt zu den Sauerstoff-Anionen zu halten, weshalb es zur Biegung der B-O-B-Bindung kommt. Der BO_6 -Oktaeder neigt sich entsprechend, um die Spannung abzubauen. In diesem Fall ist die B-O-Bindung demnach unter Kompression und die A-O-Bindung unter Spannung (Abbildung I.2.4A).

Im Gegensatz dazu kommt es für größere A-Kationen bzw. kleinere B-Kationen zu Toleranzfaktoren $t_G > 1$. In diesem Fall ist die B-O-Bindung unter Spannung und die A-O-Bindung unter Kompression (Abbildung I.2.4C). Das System kann diese Spannung durch Verschieben der Kationen abbauen, was zur Ausbildung von elektrischen Dipolen führt. Damit geht eine hohe Permittivität einher, die charakteristisch für Ferroelektrika ist ^[3].

I.2.2 Leitfähigkeitsmechanismen in Perowskiten

Im Allgemeinen beruht die elektrische Leitfähigkeit in Materialien auf der Anwesenheit von beweglichen Ladungsträgern. Bei diesen Ladungsträgern kann es sich um Elektronen, Elektronenlöcher oder auch um Ionen handeln. Die in der Regel hohe Leitfähigkeit von Metallen ist durch die metallische Bindung bedingt, bei der sich die Elektronen in

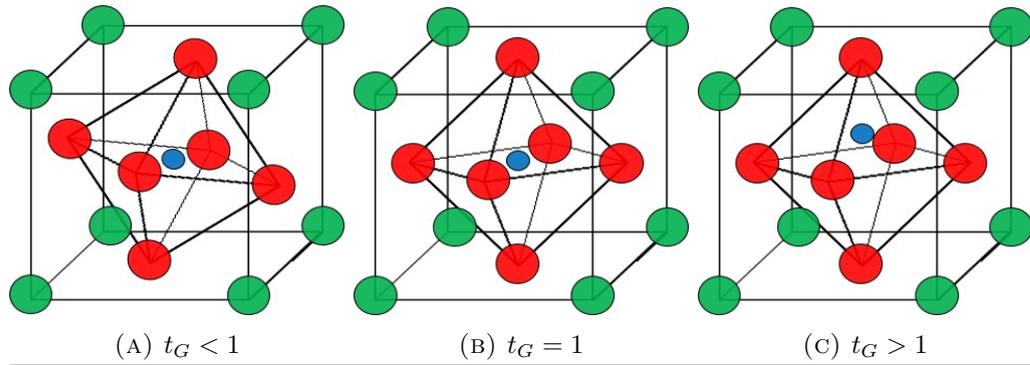


ABBILDUNG I.2.4: Einfluss des Toleranzfaktors auf die Struktur des Perowskit

einer Elektronenwolke ansammeln und damit leicht beweglich sind. Keramiken jedoch besitzen im Gegensatz dazu meist keine freien Elektronen, weshalb ihre Leitfähigkeit maßgeblich durch eventuell vorhandene Defekte bestimmt wird.

Die elektrische Leitfähigkeit σ_{tot} setzt sich im Allgemeinen aus der elektronischen und ionischen Leitung zusammen, die sich durch ihre Majoritätsladungsträger unterscheiden. Damit ergibt sich der Zusammenhang in Gleichung 3.

$$\sigma_{tot} = \sum \sigma_i = \sigma_n + \sigma_p + \sigma_{ion} \quad (3)$$

Dabei handelt es sich bei σ_n und σ_p um den Beitrag der Leitfähigkeit, der auf die Bewegung von Elektronen bzw. Elektronenlöchern zurückzuführen ist. Die beiden Beiträge werden unter dem Begriff der *elektronischen Leitfähigkeit* zusammengefasst. Der letzte Beitrag in Gleichung 3 beschreibt die *ionische Leitfähigkeit*, die auf die Beweglichkeit von Ionen im Kristallgitter zurückzuführen ist.

Je nach Dominanz der Beiträge in Gleichung 3 spricht man entsprechend von elektronischen oder ionischen Leitern. Treten beide Beiträge gleichermaßen auf, so wird das resultierende Material als gemischt ionisch-elektronischer Leiter bezeichnet (engl.: MIEC: *mixed ionic-electronic conductor*).

Gleichung 3 kann weiter umgeschrieben werden, da die elektronischen Beiträge mittels jeweiliger Ladungsträgerkonzentration ($[e]$ für Elektronenkonzentration und $[p]$ für Elektronenlöcherkonzentration) und der dazugehörigen Mobilität μ_i berechnet werden kann. Im Falle der perowskitischen Oxide sind für die Ionenleitung vorwiegend Sauerstoffionen verantwortlich, die über Sauerstoffleerstellen $V_{\dot{O}}$ transportiert werden. Erst bei Temperaturen über $1000^\circ C$ werden auch Leerstellen der Kationen wirksam. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang (Gleichung 4):

$$\sigma_{tot} = e\mu_n[e] + e\mu_p[p] + 2e\mu_{V_{\dot{O}}}[V_{\dot{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (4)$$

- **Undotierte Perowskite**

Undotierte Perowskite neigen bei Temperaturen über dem Nullpunkt ($T = 0K$) dazu, Fehler im Kristallgitter auszubilden, da dieser Zustand in Folge einer Unordnung im Kristall und der damit einhergehenden Entropiezunahme thermodynamisch favorisiert wird. Auch in reinen Perowskiten, wie beispielsweise Strontium-Zirkonat, kommt es bei erhöhten Temperaturen zur Bildung sogenannter intrinsischer Defekte (Schottky- und Frenkel-Defekte), die an Leitungsmechanismen teilnehmen können. Dies führt zu einer gewissen *intrinsischen Leitfähigkeit*, deren Ausmaß je nach Zusammensetzung des Perowskiten unterschiedlich sind. So können beispielsweise die Mn^{3+} -Kationen im Perowskiten Lanthan-Manganat bei höheren Temperaturen ihre Wertigkeit ändern und tragen damit zu einer hohen intrinsischen Leitfähigkeit bei. Im Falle eines Zr^{3+} -Kation auf dem B-Platz des Strontium-Zirkonats hingegen ist ein Wertigkeitswechsel nicht möglich, wodurch die isolierende Wirkung erklärt ist.

- **Dotierte Perowskite**

Um Perowskite mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit zu erhalten, können dem Kristall extrinsische Defekte zugeführt werden. Diese können entweder über Verunreinigungen oder durch Dotierung mit Fremdatomen entstehen.

Atome aus Verunreinigungen bzw. Dotieratome können im Kristallgitter des Perowskites (Abbildung I.2.2) entweder Atome auf regulären Plätzen substituieren, oder aber interstitielle Plätze (Zwischengitterplätze) einnehmen. Je nachdem welche Plätze im Kristall eingenommen werden, spricht man entsprechend von *Substitutionsmischkristallen* oder *Einlagerungsmischkristallen* [4]. Die Konzentration der Majoritätsladungsträger (Gleichung 4) wird demnach durch die Defektkonzentration bestimmt, die man eben diesem Kristall durch extrinsische Punktdefekte zuführt.

Dotieren eines perowskitischen Kristallgitters ABO_3 mit A^{3+} - und B^{3+} -Kationen mit einem Element geringerer Wertigkeit, aber ähnlichem Ionenradius ($r_A \approx r_C$), führt zum Einbau der Dotieratome C^{2+} auf den A-Plätzen des Gitters (Abbildung I.2.5A). Durch die unterschiedliche Wertigkeit der beiden Kationen auf den A-Plätzen kommt es zum Ungleichgewicht der Ladungsträger im Kristall, nämlich zu einem Überschuss von Elektronen. Dieses Ungleichgewicht kann entweder durch Oxidation des B-Kations [B_B^\bullet] (*elektronische Kompensation*, Abbildung I.2.5B), oder durch Ausbildung von Sauerstoffleerstellen [$V_O^{\bullet\bullet}$] (*ionische Kompensation*, Abbildung I.2.5C) ausgeglichen werden (Gleichung 5). Welche Art der Kompensation auftritt, hängt maßgeblich von der Natur

des B-Kations, sowie vom Sauerstoffpartialdruck ab.

$$[C'_A] = [B_B^\bullet] + [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (5)$$

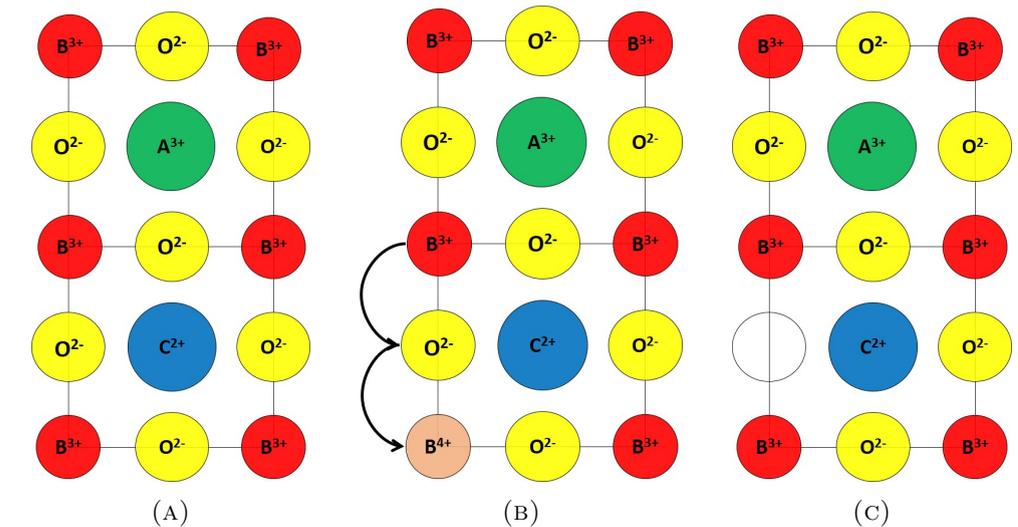


ABBILDUNG I.2.5: Einfluss der A-Platz-Dotierung auf die Defektkonzentration im Perowskit.

- (A) Das Dotieratom C substituiert ein A-Kation.
 (B) Elektronische Kompensation
 (C) Ionische Kompensation

Im Zuge der elektronischen Kompensation (Abbildung I.2.5B) wechselt das B-Kation die Wertigkeit um die Ladungsneutralität im Kristall zu wahren, wobei ein Elektronenloch entsteht. Dieses kann nun durch das sogenannte *Small-Polaron-Hopping* von einem B-Kation über ein Sauerstoffion hinweg auf ein anderes B-Kation hüpfen (B-O-B-Brücke). Dies ist aufgrund der Überlappung der p-Orbitale des Sauerstoffs und der d-Orbitale des B-Kations möglich [4].

In einem perowskitischen Kristall sind die Elektronen allerdings lokalisiert, weshalb dieser Sprung-Mechanismus thermisch aktiviert werden muss. Die elektronische Leitfähigkeit σ_e folgt dann dem Arrhenius-Gesetz (Gleichung 6).

$$\sigma_e = \frac{A}{T} e^{-\frac{\Delta E_A}{k_B T}} \quad (6)$$

In Gleichung 6 handelt es sich bei $\frac{A}{T}$ um den prä-exponentiellen Faktor, bei k_B um die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Entsprechend dieser Gleichung nimmt die elektronische Leitfähigkeit auf Grund des *Small-Polaron-Hopping* zunächst mit steigender Temperatur zu, erreicht bei einer gewissen Temperatur ein Maximum und nimmt dann wieder ab [5]. Diese Abnahme der elektronischen Leitfähigkeit ab einer gewissen Temperatur kann durch den vermehrten Sauerstoffausbau begründet werden. Die

aufgrund erhöhter Temperatur gebildeten Sauerstoffleerstellen werden dann durch Reduktion der B^{4+} -Ionen kompensiert, was wiederum zur Abnahme der elektronischen Leitfähigkeit führt, da dann weniger Ladungsträger in Form von Polaronen für den Leitungsmechanismus gemäß Abbildung I.2.5B zur Verfügung stehen.

Teil II

**Keramischer Strombegrenzer im
Starter**

Kapitel II.1

Grundlagen eines Starters

Dieses Kapitel soll die Grundlagen eines Startersystems näher bringen. Dabei wird auf die Notwendigkeit, aber auch auf aktuelle Herausforderungen eines solchen Systems eingegangen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten innovativen Lösungsvorschläge, sowie die bisher in diesem Zusammenhang aufgetretenen Probleme, werden ebenfalls vorgestellt.

II.1.1 Funktion eines Starters

Bei Verbrennungsmotoren handelt es sich thermodynamisch gesehen um Wärmekraftmaschinen, die die im jeweiligen Brennstoff gebundene chemische Energie in mechanische Arbeit umwandeln ^[6]. Erreicht wird dies, indem der Brennstoff in Form von Gas zunächst verdichtet wird, um dann unter hohem Druck verbrannt und wieder entspannt zu werden. Dabei verrichtet das Gas mechanische Arbeit gegen einen Kolben und kühlt ab. Nach jedem Arbeitsspiel wird das beteiligte Gas gewechselt, indem es als Abgas ausgestoßen wird und frisches Gemisch für den nächsten Verbrennungsprozess zugeführt wird.

Um genügend Energie für die Verdichtung und den anschließenden Gasaustauschprozess aufbringen zu können, benötigen Verbrennungsmotoren eine Mindestdrehzahl. Abgesehen davon ist bei erstmaligem Starten des Motors zusätzliche Energie nötig, da die Auflageflächen nicht ausreichend geschmiert sind und so Reibung während des Startvorgangs entsteht ^[7]. Die Startdrehzahl beträgt in heutigen Motoren zwischen 50 und 200 Umdrehungen pro Minute ^[8].

Allerdings können Verbrennungsmotoren aus dem Stillstand kein Drehmoment entwickeln. Sie benötigen daher für ihren Start ein externes System, das die Startdrehzahl liefert. Was zur Anfangszeit der Kraftfahrzeugtechnik noch mühsam von Hand mit Hilfe einer Kurbel erledigt wurde [8], übernimmt heute ein System aus Gleichstrommotor und Steuergerät. Der Startvorgang wird dabei durch das Betätigen des Zündschlüssels eingeleitet und bewirkt, dass die Autobatterie den elektrischen Strom liefert, der für die Funktion des Starters nötig ist. Dabei fließen jedoch sehr hohe Einschaltströme (100 bis 1000 Ampere), welche einen erheblichen Spannungseinbruch im Bordnetz verursachen.

Sinkt die Spannung unter einen kritischen Wert, so können in heutigen Personenkraftwagen sicherheitsrelevante Peripheriegeräte, wie beispielsweise ABS und ESP, nicht mehr ausreichend betrieben werden. Vor allem in Kraftfahrzeugen mit integriertem Stopp-Start-System und Segelfunktion kann dieser Spannungseinbruch einen negativen Effekt auf die Personensicherheit haben. Auch aus der Anwendung von Netzteilen sind hohe Einschaltströme bekannt, wo unter anderem NTC-Widerstände zur Begrenzung eben dieser zum Einsatz kommen. Es ist daher naheliegend, das Konzept des Vorwiderstandes in Form von NTC-Widerständen auch im Automobil-Bereich anzuwenden.

II.1.2 Strombegrenzung mittels NTC-Widerstand

Werkstoffe, deren elektrischer Widerstand eine Temperaturabhängigkeit aufweist, werden unter dem Begriff *Thermistoren* zusammengefasst. Je nachdem, ob der spezifische Widerstand bei steigender Temperatur sinkt oder steigt, unterscheidet man zwischen NTC-Widerstand (Heißleiter) bzw. PTC-Widerstand (Kaltleiter). NTC-Widerstände haben demnach einen negativen Temperaturkoeffizient, der typischerweise zwischen $-2\%/K$ bis $-6\%/K$ [9].

Für die Herstellung von NTC-Widerständen werden Metalloxide in Pulverform herangezogen. Durch Zugabe von Bindemittel und darauffolgendes Sintern bei hohen Temperaturen erhält man eine polykristalline Mischoxidkeramik, deren Leitungsmechanismus zu einem negativen Temperaturkoeffizienten führt. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Material handelt es sich um $LaFeO_3$ mit Zusätzen von SrO .

Der auftretende Leitungsmechanismus wurde bereits in Kapitel I.2.2 im Detail beschrieben. Er ist auf den Einbau von Sr^{2+} -Kationen auf La^{3+} -Plätzen zurückzuführen. Aufgrund der unterschiedlichen Wertigkeit der beiden beteiligten Kationen herrscht ein

Elektronenüberschuss im Kristallgitter, welcher durch Oxidation von Fe^{3+} zu Fe^{4+} kompensiert wird. Dabei entstehen Elektronenlöcher, die durch den *Small-Polaron-Hopping-Mechanismus* in Form von Polaronen, d.h. Elektronen bzw. Löcher, die an eine Verzerung im Gitter gebunden sind, von Fe-Kation zur Fe-Kation "hüpfen" können. Da die Elektronen im perowskitischen Kristall jedoch lokalisierte Zustände besitzen, ist dafür thermische Aktivierung notwendig. Damit ist die Zunahme der Leitfähigkeit bzw. die Abnahme des spezifischen Widerstands mit steigender Temperatur in Materialien dieser Art begründet.

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands $\rho_T(T)$ eines NTC-Thermistors kann exponentiell mit dem theoretischen Widerstand im Grenzfall unendlich großer Temperatur, dem sogenannten B-Wert, sowie der Temperatur beschrieben werden (Gleichung 7):

$$\rho_T(T) = \rho_\infty \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (7)$$

Dabei lässt sich der theoretische Widerstand bei unendlich großer Temperatur ρ_∞ aus dem sogenannten Kaltwiderstand ρ_{25} berechnen (Gleichung 8):

$$\rho_\infty = \rho_{25} \cdot \exp\left(\frac{B}{298,15K}\right) \quad (8)$$

Der temperaturabhängige B-Wert ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung von NTC-Widerständen. Er beschreibt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes in NTC-Thermistoren und ist durch die Aktivierungsenergie gegeben. Mit Hilfe Gleichung 9 lässt sich der B-Wert aus den Messwerten der Temperatur und des Widerstandes berechnen, wobei $T_1 < T_2$ gilt:

$$B = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \quad (9)$$

Die Anwendungen der NTC-Widerstände beruhen auf zwei unterschiedlichen Konzepten. Liegt eine *Fremderwärmung* des Heißleiters aufgrund der Umgebungstemperatur vor, so hängt der Widerstandswert bei geringen elektrischen Belastungen von der Umgebungstemperatur ab. In diesem Fall wird der NTC-Widerstand als Messheißleiter zur Temperaturmessung, oder als Kompensationsheißleiter zur Kompensation des positiven Temperaturkoeffizienten eines anderen Schaltungsteils verwendet. Bei großen elektrischen Belastungen kommt es aufgrund des Stromflusses zu *Eigenerwärmung*: Das Bauteil erwärmt sich und verringert seinen Widerstand. Dieses Konzept wird im Fall der Anlassheißleiter zur Einschaltstrombegrenzung angewendet. Dabei wird ausgenutzt, dass im Einschaltmoment zunächst der hohe Kaltwiderstand wirksam ist, der den Strom durch

den Verbraucher begrenzt. Bedingt durch die Eigenerwärmung nimmt der Widerstand dann ab, der Spannungsabfall am Verbraucher nimmt zu.

Abbildung II.1.1 zeigt den Aufbau eines solchen NTC-Widerstands für die Anwendung als Strombegrenzer im Starter. Die Metallisierung ist dabei notwendig, um den Lötprozess zu ermöglichen.



ABBILDUNG II.1.1: Schematischer Aufbau eines NTC-Widerstands zur Strombegrenzung des Starters

II.1.3 Bisherige Entwicklung

Interne Vorstudien, die sich mit einer geeigneten Materialwahl für einen Strombegrenzer des Starters befasst haben, ergaben, dass Perowskite aufgrund ihrer ausgeprägten Temperaturkoeffizienten und des geeigneten Widerstands für diese Anwendung von großem Interesse sind. Besonders $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (LSF82) konnte aufgrund eines B-Wert von $2763K$ und eines Kaltwiderstands von $\rho_{25} = 1\Omega cm$ überzeugen.

Eine wesentliche Bedingung an das Material für die Anwendung des Strombegrenzers ist die Langzeitstabilität bei thermischer Zyklierung. Da hierzu noch keine Daten bekannt sind, sollen im Rahmen dieser Arbeit Versuche im Hinblick auf das Verhalten bei thermischer Zyklierung durchgeführt werden.

Kapitel II.2

Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel soll als Übersicht, sowie als Einführung in die experimentellen Methoden dienen, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden. Basierend auf Versuchsplänen, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wird hier auf Probenherstellung bzw. -präparation und Versuchsdurchführung eingegangen.

II.2.1 Versuchsplan

Zur Untersuchung der Stabilität des LSF-Materials sollen im Rahmen dieser Arbeit zyklisierte Widerstandsmessungen durchgeführt werden. Dabei wurden unterschiedliche thermische Zyklisierungen gewählt, die im Folgenden beschrieben werden sollen. Dabei beträgt die Aufheiz- bzw. Abkühlrate stets $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

- **Thermische Zyklisierung**

Zunächst wurden vier Zyklen mit einer Spitztemperatur von 180°C und Haltezeiten von 5 Stunden durchgeführt. Nach vier Zyklen wurde die Probe bei 215°C für 15 Stunden ausgelagert. Während der gesamten thermischen Zyklisierung wurde der Widerstand mittels 4-Punkt-DC-Methode gemessen.

- **Thermisches Auslagern**

Im Zuge dieser Messung wurde die Probe auf eine Spitztemperatur von 300°C geheizt und für 50 Stunden auf diese Temperatur gehalten. Auch hier wurde eine fortlaufende Widerstandsmessung mittels 4-Punkt-DC-Methode durchgeführt.

II.2.2 4-Punkt-DC-Messung

Die 4-Punkt-Methode ist ein hilfreiches Verfahren zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Oberflächen, dünnen Schichten und hochleitender Materialien. Hier werden vier Messspitzen auf die Probe gebracht, wobei die beiden Äußeren einen bekannten Strom liefern und die beiden Inneren die resultierende Spannung messen. Daraus ergibt sich ein elektrischer Widerstand R , welcher mit Hilfe der Probengeometrie (der Breite b , der Dicke d und der Länge L) gemäß Gleichung 10 in den spezifischen Widerstand ρ bzw. die Leitfähigkeit σ des untersuchten Materials umgerechnet werden kann (Gleichung 10).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{b \cdot d} \quad (10)$$

Bei der Leitfähigkeit handelt es sich im Allgemeinen um eine temperaturabhängige Materialkonstante. Insbesondere der Leitfähigkeitsmechanismus in perowskitischen Oxiden ist thermisch aktiviert (siehe Kapitel I.2.2). Daher wurde die Leitfähigkeit der Proben im Rahmen dieser Arbeit in einem Al_2O_3 -Rohröfen gemessen. Aus der ermittelten temperaturabhängigen Leitfähigkeit kann dann laut Arrhenius die Aktivierungsenergie berechnet werden (Gleichung 6).

II.2.3 Probenherstellung

Das Probenmaterial LSF82 stand in grüner Folienform zur Verfügung. Zur Herstellung der Proben wurden Folienstücke mit einer Breite von etwa 5mm , sowie einer Länge von 50mm zugeschnitten und für vier Stunden bei 1200°C im Sinterofen (*Nabertherm*[®] *LHT 16*) gesintert.

Die gesinterten LSF82-Folien wurden mit Hilfe einer Platin-Paste auf Al_2O_3 -Platten mit einer Breite von 1cm und einer Länge von 50mm so fixiert, dass an beiden Enden des länglichen Platten eine etwa 1cm flächendeckende Platinschicht entsteht. Die so erstandene Probe wurde bei 900°C für zwei Stunden geheizt, um die Sinterung der Platin-Kontaktierung durchzuführen. In Abbildung II.2.1 ist eine schematische Darstellung der so hergestellten Leitfähigkeitsprobe ersichtlich.

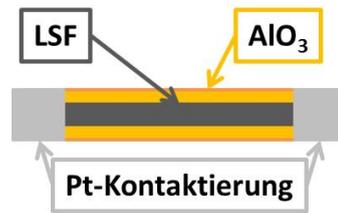


ABBILDUNG II.2.1: Schematische Darstellung der Leitfähigkeitsprobe des LSF-Materials zur 4-Punkt-DC-Messung.

Kapitel II.3

Messergebnisse und Auswertung

Dieses Kapitel gibt Einsicht in die erhaltenen Messergebnisse zur Messung der Leitfähigkeit des Materials. Ebenfalls soll eine Auswertung hinsichtlich der Aktivierungsenergie, sowie eventueller Degradationsmechanismen erfolgen.

Die Ergebnisse der thermischen Zyklisierung, sowie der thermischen Auslagerung der LSF82-Probe befinden sich in Abbildung II.3.1A bzw. Abbildung II.3.1A. Um eine eventuelle Änderung der elektrischen Eigenschaften beobachten zu können, wurden zusätzlich die Aktivierungsenergien zur elektrischen Leitfähigkeit berechnet.

- **Thermische Zyklisierung**

Betrachtet man in Abbildung II.3.1A die gemessenen Leitfähigkeit der einzelnen Zyklen, so erkennt man keine ausgeprägte Änderung der elektrischen Eigenschaften. Die Leitfähigkeit der LSF20-Probe vor Beginn der Zyklisierung beträgt bei 23°C etwa $3.4\text{S}/\text{cm}$, nach der Zyklisierung ist die Leitfähigkeit auf $1.9\text{S}/\text{cm}$ gesunken.

Auffallend ist außerdem der Anstieg der Leitfähigkeit in Bereichen konstanter Temperatur (180°C bzw. 250°C) im zweiten, dritten, sowie letzten Zyklus. Dabei steigt die Leitfähigkeit im zweiten Zyklus von $34.5\text{S}/\text{cm}$ auf 36.7 , im dritten Zyklus von $36.0\text{S}/\text{cm}$ auf $38.5\text{S}/\text{cm}$. Ein Vergleich der beiden Zyklen zeigt demnach auch einen Anstieg der Leitfähigkeit. Für den letzten Zyklus mit einer Spitztemperatur von 250°C wird die Leitfähigkeit von den anfänglichen $57.3\text{S}/\text{cm}$ auf $68.1\text{S}/\text{cm}$ erhöht.

Um eventuelle Unterschiede der elektrischen Eigenschaften zu erkennen, wurden die Aktivierungsenergien der ersten drei Zyklen miteinander verglichen. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist in den Abbildungen II.3.1B, II.3.1C und II.3.1D ersichtlich.

Es zeigt sich, dass sich die Aktivierungsenergien im Laufe der Zyklen nicht maßgeblich ändern.

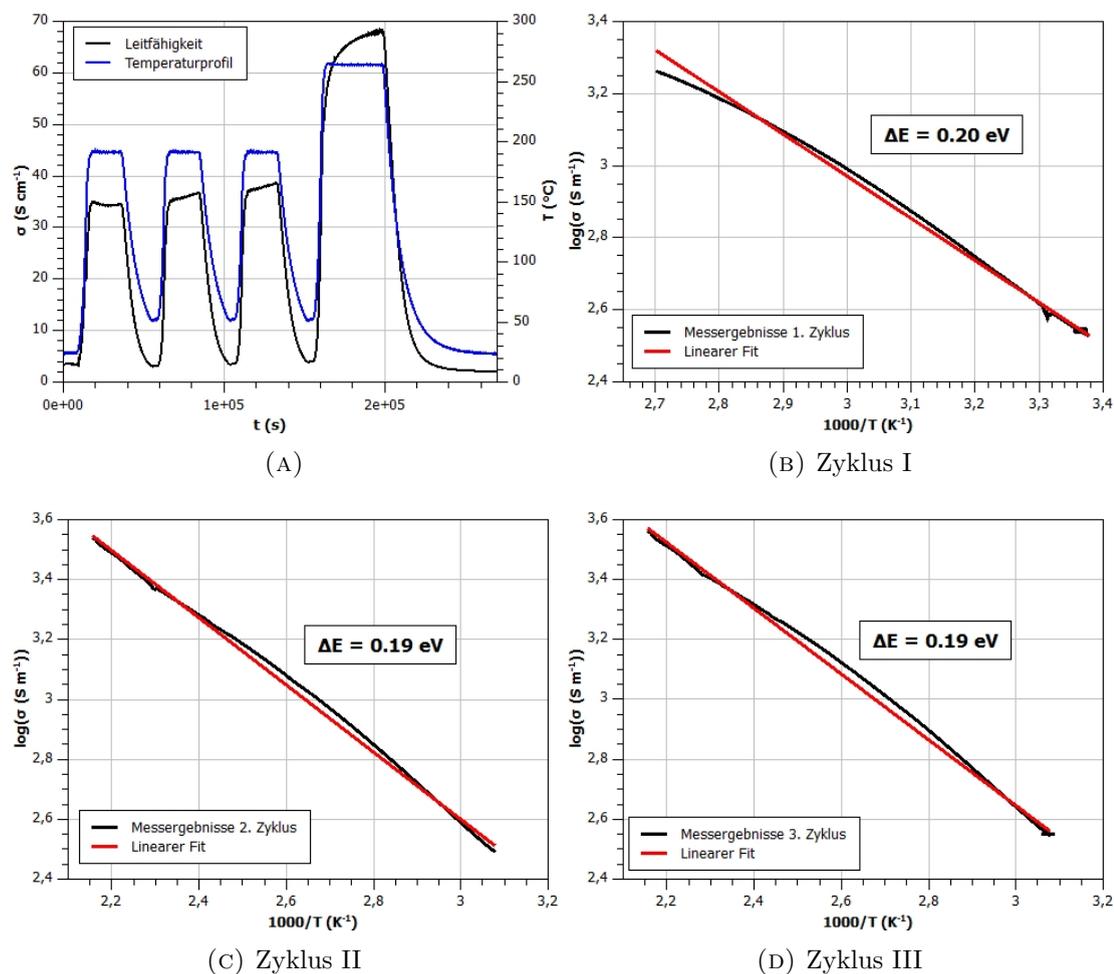


ABBILDUNG II.3.1: (A) Gemessene Leitfähigkeit der LSF82-Probe während der thermischen Zyklierung, sowie Auswertung der Aktivierungsenergie ΔE während dem (B) ersten, (C) zweiten und (D) dritten Zyklus

• Thermisches Auslagern

Das Auslagern bei einer Spitzentemperatur von 300°C liefert die in Abbildung II.3.2 ersichtlichen Leitfähigkeitswerte. Auch hier ist eine Leitfähigkeitszunahme im Bereich konstanter Temperatur (von 69.5 S/cm auf 80.6 S/cm). Die Ermittlung der Aktivierungsenergie (Abbildung II.3.2) zeigt hier eine leichte Zunahme im Vergleich zu den erhaltenen Werten der thermischen Zyklierung (Abbildung II.3.1).

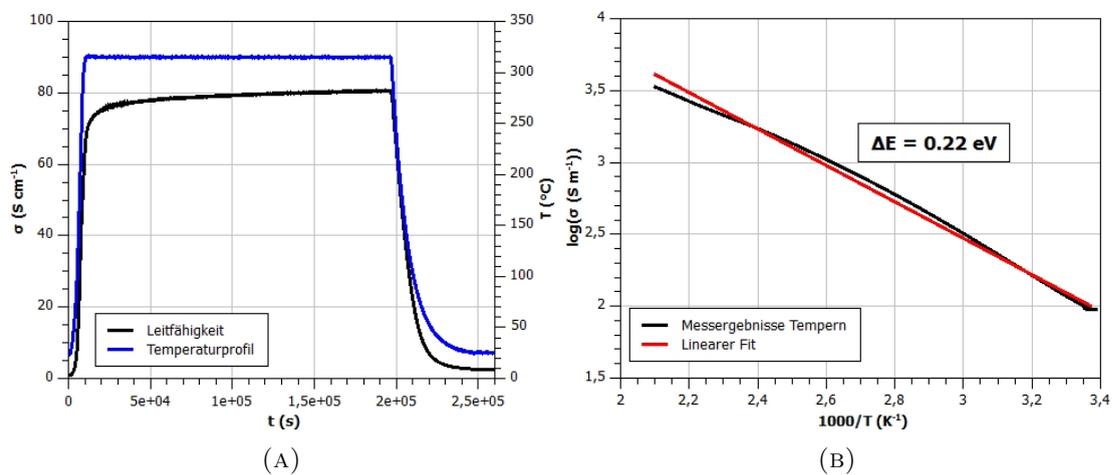


ABBILDUNG II.3.2: (A) Gemessene Leitfähigkeit der LSF82-Probe während der thermischen Auslagerung, sowie (B) Auswertung der Aktivierungsenergie ΔE

Kapitel II.4

Zusammenfassung und Diskussion

Dieses Kapitel soll die erhaltenen Messergebnisse und ihre Auswertung zu einem Gesamtbild zusammenfassen und dieses interpretieren.

Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften des LSF82-Materials mittels 4-Punkt-DC-Messung zeigten in Bereichen konstanter Spitztemperatur (bei 180°C , 250°C und bei 300°C) eine kontinuierliche Erhöhung der Leitfähigkeit. Der Mechanismus, der diesem Verhalten zugrunde liegt, ist nicht bekannt, da eine Erhöhung der Leitfähigkeit entweder eine Temperaturerhöhung, oder eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks voraussetzt. Beides liegt in diesem Fall nicht vor. Eventuell kann die Erhöhung der Leitfähigkeit auf Sauerstoffeinbau in das perowskitische Gitter zurückgeführt werden. Die Folge wäre eine vermehrte elektronische Kompensation für das Ladungsungleichgewicht in Folge der Dotierung mit SrO und demnach ein zunehmend erleichterter *Hopping*-Mechanismus.

Ein Vergleich der Leitfähigkeiten vor und nach der thermischen Zyklisierung zeigt einen niedrigeren Wert, was einem erhöhten elektrischen Widerstand entspricht. Das thermische Auslagern bei 300°C zeigt hingegen nicht dieses Verhalten. Hier kommt es viel mehr zu einem erhöhten Leitfähigkeitswert und demnach zu einem erniedrigten Widerstandswert. Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass die Leitfähigkeit des LSF82-Materials stark von der thermischen Vorgeschichte beeinträchtigt wird. Die Aktivierungsenergie hingegen zeigt keine maßgebliche Abhängigkeit gegenüber thermischen Zyklisierungen und Auslagerungen.

Kapitel II.5

Ausblick

Dieses Kapitel soll die gewonnenen Ergebnisse für eine zukünftige Untersuchungen übersetzen.

Die Zunahme der Leitfähigkeit bei erhöhter, aber konstanter Temperatur ist möglicherweise durch Sauerstoffeinbau zu erklären. Hierzu sind weitergehende Untersuchungen nötig, die einen Einbau des Sauerstoffs nachweisen können. Eine Möglichkeit ist die Messung der Leitfähigkeit in der Stickstoff-Atmosphäre. Eine weitere Möglichkeit bietet das Ersetzen von Eisen durch andere B-Atome, wie beispielsweise Chrom oder Mangan, da hier die Sauerstoffkinetik wesentlich schneller ist.

Ebenfalls wird mehr Verständnis für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von LSF82 von der thermischen Vorgeschichte des Materials benötigt. Hierzu müssen weitere Untersuchungen thermischer Zyklierungen mit unterschiedlichen Spitzentemperaturen durchgeführt werden.

Ein Verständnis der Degradationsmechanismen ist für den Einsatz des LSF82-Materials als Strombegrenzer dringend nötig, da ansonsten die geforderte Zyklenbeständigkeit nicht gewährleistet werden kann.

Teil III

Durchkontaktierung in der Lambda-Sonde

Kapitel III.1

Grundlagen einer Lambda-Sonde

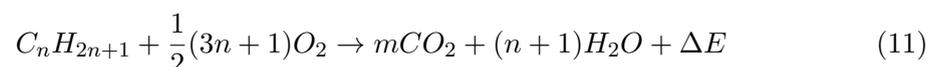
Dieses Kapitel soll die Notwendigkeit, sowie die Grundlagen der Lambda-Sonde näher bringen. Außerdem soll die bisherige Entwicklung und neuartige Konzepte, basierend auf den Anforderungen, aufgezeigt werden.

III.1.1 Schadstoffe in der Fahrzeugtechnik

In Kapitel II.1.1 wurde bereits beschrieben, dass in einer Verbrennungskraftmaschine Energie erzeugt wird, indem die im Brennstoff gebundene chemische Energie umgewandelt wird. Für diese Umwandlung muss der Brennstoff, ein Kohlen-Wasserstoff-Gemisch, mit Hilfe eines Oxidationsmittels (z.B. Luft) in einer Brennkammer verbrannt werden.

Chemisch lässt sich die Verbrennung des Brennstoffes je nach vorliegenden Umgebungsbedingungen in die vollständige (ideale) und in die unvollständige (reale) Verbrennung unterscheiden.

Bei der sogenannten vollständigen (idealen) Verbrennung des Kohlen-Wasserstoff-Gemisches entstehen durch Oxidation von Kohlenstoff und Wasserstoff lediglich die Endprodukte Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O).



Die unvollständige (reale) Verbrennung jedoch treten neben CO_2 und H_2O auch Nebenprodukte auf. Dabei handelt es sich vor allem um Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Partikel (PM), Schwefeldioxyde (SO_2)

und Schwefelsäure (H_2SO_4). Aufgrund der negativen Auswirkungen der Nebenprodukte auf die Umwelt gilt es, die unvollständige Verbrennung zu vermeiden und nach Möglichkeit eine ideale Verbrennung gemäß Gleichung 11 zu ermöglichen.

Um die ideale Verbrennung des Brennstoffes einzuleiten, muss Sauerstoff in einem durch Gleichung 11 gegebenen Verhältnis, dem sogenannten stöchiometrischen Luft/Kraftstoff-Verhältnis, zugeführt werden. Um die reale aktuelle Situation im Motor zu charakterisieren, wird die Luftzahl λ eingeführt. Sie ist ein Maß inwieweit der aktuell vorhandene Sauerstoff in der Kammer von der, für eine ideale Verbrennung notwendigen Menge an Sauerstoff (Gleichung 12).

$$\lambda = \frac{\text{aktuellesLuft/Kraftstoff - Verhältnis}}{\text{stöchiometrischesLuft/Kraftstoff - Verhältnis}} \quad (12)$$

Für die ideale Verbrennung (Gleichung 11) muss $\lambda = 1$, also ein stöchiometrisches Luft/Kraftstoff-Verhältnis vorliegen. Allerdings läuft selbst dann keine ideale Verbrennung ab, da in der Realität keine idealen Bedingungen im Motor vorherrschen. Es entstehen demnach auch für $\lambda = 1$ neben den Hauptprodukten die unerwünschten, bereits besprochenen Nebenprodukte. Für $\lambda < 1$ liegt ein *fettes Gemisch*, also Kraftstoffüberschuss, demnach hohe Motorleistung, vor. Bei $\lambda > 1$ spricht man von einem *mageren Gemisch*, hier liegt Luftüberschuss vor.

Aufgrund der gesundheitlichen Nachteile, die mit den ausgestoßenen Abgase in Verbindung stehen, sowie den damit einhergehenden gesetzlich vereinbarten Abgasnormen, gilt es die unerwünschten Nebenprodukte zu reduzieren. Dies kann mit Hilfe einer katalytischen Nachbehandlung des Abgases im 3-Wege-Katalysator erfolgen. Hier werden CO , HC und H_2 oxidiert, sowie NO_x reduziert. Die optimale Funktion des 3-Wege-Katalysators wird in einem relativ engen Bereich leicht unterhalb von $\lambda = 1$ erreicht. Durch Anwendung einer sogenannten Lambda-Sonde vor dem Katalysators kann das Gemisch innerhalb dieses engen Bereichs geregelt werden.

III.1.2 Funktionsweise einer Lambdasonde

Bei der Lambdasonde handelt es sich um eine galvanische Zelle mit Festkörperelektrolyt, welche den Restsauerstoffgehalt im Abgas mit dem bekannten Sauerstoffgehalt einer Referenzluft vergleicht. Durch die Sauerstoffkonzentration im Abgas lässt sich über die Luftzahl λ auf die Qualität der Verbrennung im Motor zurück schließen.

Vereinfacht kann der Aufbau der Lambda-Sonde wie folgt beschrieben werden: Wesentlicher Bestandteil ist der Festkörperelektrolyt, bestehend aus Yttria-stabilisierten Zirkonoxid (YSZ), welcher bei erhöhten Temperaturen die Fähigkeit besitzt, Sauerstoffionen zu leiten. Der Mechanismus, der dieser Leitfähigkeit zugrunde liegt, wird in Kapitel I.2.2 genauer beschrieben. Da diese allerdings erst bei höheren Temperaturen eintritt, ist eine Beheizung notwendig. Der Festkörperelektrolyt aus YSZ trennt das Abgas mit unbekanntem Restsauerstoffgehalt und die Referenzluft mit bekanntem Sauerstoffgehalt. Er ist auf beiden Seiten mit katalytisch aktiven Platinelektroden kontaktiert.

Ist die Referenzluft im Vergleich zum Abgas sauerstoffreicher, so bildet sich ein Konzentrationsgradient, der zu einer Diffusion der Sauerstoffionen durch den Festkörperelektrolyten zur sauerstoffärmeren Abgasseite führt. Dabei wird der an der Diffusion beteiligte Sauerstoff zunächst an der elektrisch leitfähigen Platinelektrode ionisiert und kann dann als Sauerstoffion durch den sauerstoffionenleitfähigen Festkörperelektrolyten auf die andere Seite wandern. An der gegenüberliegenden Platinelektrode läuft die Gegenreaktion ab, sodass sich an den Platinelektroden eine elektrische Spannung, die sogenannte Nernst-Spannung, abgreifen lässt. Die Nernst-Spannung hängt im Wesentlichen von den Sauerstoffpartialdrücken der beiden Bereiche ab und ist damit ein Maß für die Sauerstoffkonzentration im Abgas. Im Bereich von $\lambda=1$ ändert sich der Restsauerstoffgehalt im Abgas sprunghaft um mehrere Zehnerpotenzen, was auch an der gemessenen Nernst-Spannung der Lambda-Sonde ersichtlich wird.

Für die Ausführung der Lambda-Sonde gibt es unterschiedliche Herangehensweisen, von der Fingersonde bis zur Planartechnik. Die Planartechnik zeichnet dadurch aus, dass die einzelnen Funktionsschichten als laminierte Keramik-Folien eben aufeinanderliegend ausgeführt sind. Dabei werden zunächst in einem Foliengießprozess keramische YSZ-Folien hergestellt und zu größeren Foliensubstraten gestanzt. Auf diese Substrate werden in Siebdrucktechnik die einzelnen Funktionsgruppen (Elektroden, Zuleitungen, Isolationschichten, Heizer) durch eine entsprechende Schichtfolge aufgebaut. Durch Stanzen oder Bohren können Kanäle und Löcher (Referenzluftkanal, Gaszutrittsloch und Durchkontaktierungslöcher) erzeugt werden [7].

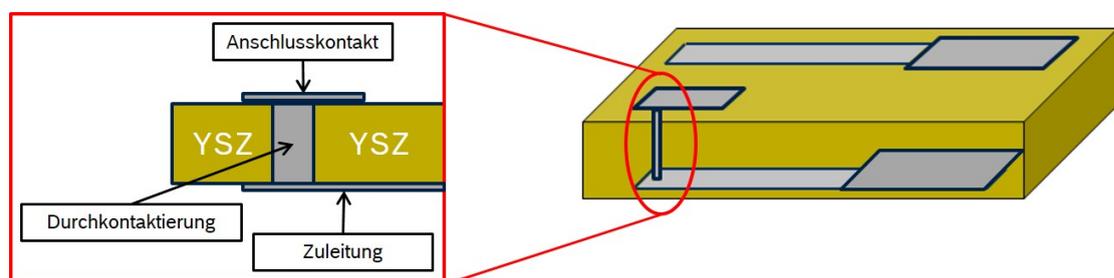


ABBILDUNG III.1.1: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Kontakte

III.1.3 Bisherige Entwicklung und Problemstellung

Beim heutigen Stand der Technik sind sowohl Zuleitungen als auch Durchkontaktierungen der Lambda-Sonde mit Platin ausgeführt. Zur Vermeidung der elektrochemischen Reduzierung des Festkörperelektrolyten (YSZ) ist eine elektrische Isolation der Durchkontaktierung (Pt) gegen den Festkörperelektrolyten erforderlich. Um diese elektrische Isolation zu gewährleisten, werden zur Zeit zwei verschiedene Methoden angewendet, auf die im Folgenden kurz eingegangen wird.

1. Durchkontaktierung mittels dotierter Platinpaste

Die dotierte Platinpaste wird in das Loch der Durchkontaktierung durchgesogen, sodass die Wände des Lochs benetzt sind (Abbildung III.1.2A). Beim Ko-Sintern mit dem Festkörperelektrolyten diffundiert die Dotierung aus der Platinpaste in das YSZ (Abbildung III.1.2B), wo es die Sauerstoffionenleitung in der Grenzschicht blockiert. Das an der Grenzfläche YSZ/Platin diffundierte Dotierung gewährleistet damit die elektrische Isolation, während das Platin die Rolle der Durchkontaktierung übernimmt (Abbildung III.1.2C).

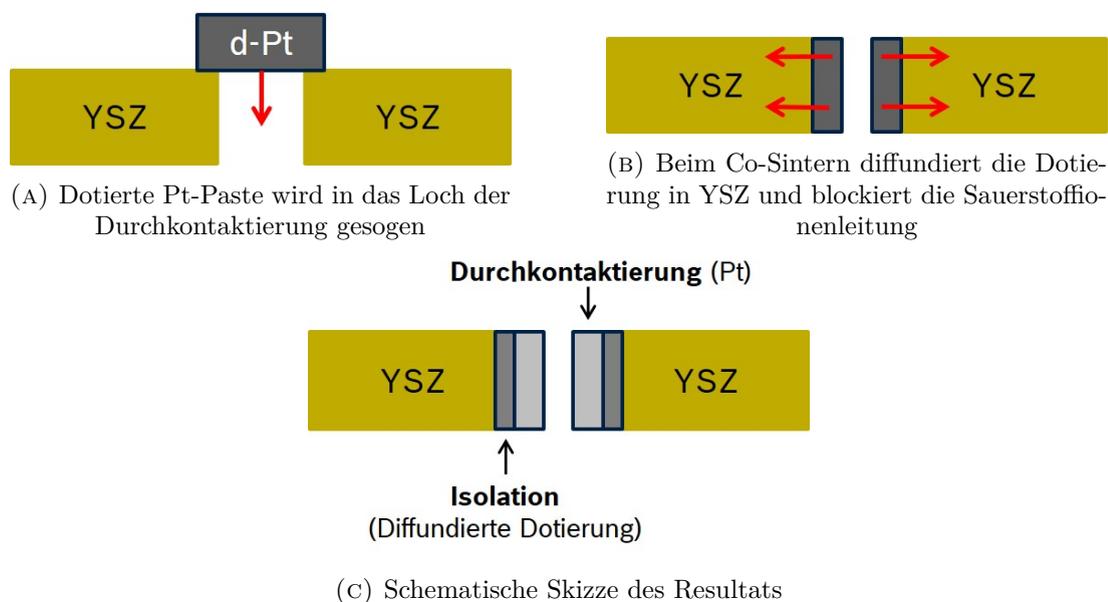


ABBILDUNG III.1.2: Durchkontaktierung mittels dotierter Platinpaste

2. Durchkontaktierung mittels Isolation/Pt-Schichtaufbau

Hier wird zunächst die Isolation durch das Loch der Durchkontaktierung gesogen, sodass die Wände benetzt sind. Daraufhin wird eine Pt-Schicht aufgetragen (Abbildung III.1.3A).

Die Isolationsschicht an der Grenzfläche dient als Isolierung, die Pt-Schicht wiederum als Durchkontaktierung (Abbildung III.1.3B).

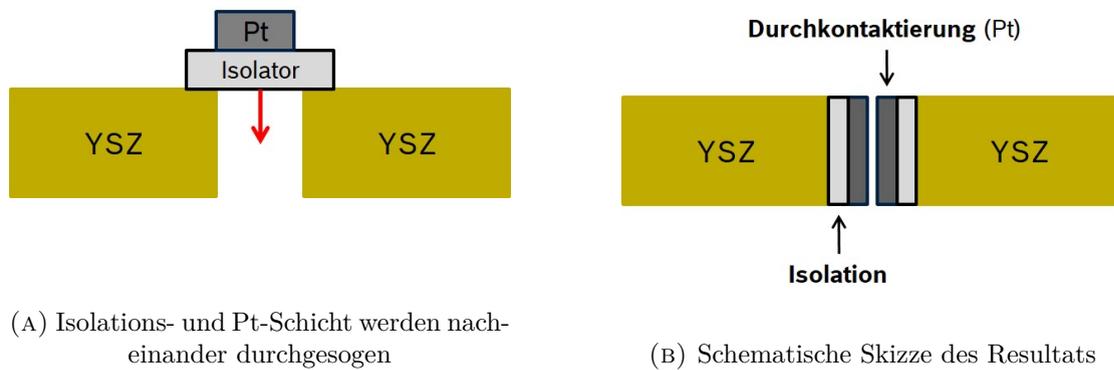


ABBILDUNG III.1.3: Durchkontaktierung mittels Isolation/Pt-Schichtaufbau

III.1.4 Innovative Lösung

Wie bereits erwähnt, überzeugen keramische Werkstoffe vor allem durch ihre große Bandbreite an elektrischen Eigenschaften. So lassen sich einerseits keramische Materialien finden, die anstelle der herkömmlichen Isolationsschicht im Schichtaufbau die isolierende Aufgabe übernehmen, andererseits lassen sich auch solche finden, die eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um die Durchkontaktierung zu gewährleisten.

Viele perowskitische Keramiken, welche beispielsweise in der SOFC¹ als Kathode eingesetzt werden, besitzen eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit, um als Durchkontaktierung in der Lambda-Sonde dienen zu können. Aus ihrer Anwendung in der SOFC ist bekannt, dass sie in Kombination mit YSZ unter gewissen Bedingungen isolierende Zirkonate wie etwa Strontium- oder Lanthan-Zirkonat bilden. Diese Tatsache ist im Fall der SOFC zwar unerwünscht, bietet aber in Bezug auf die Lambda-Sonde neuartige Einsatzbereiche dieser Perowskite.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Machbarkeitsstudie zweier Methoden der Durchkontaktierung in der Lambda-Sonde durchgeführt werden: Zum einen soll diese unter Ausnutzung der keramischen Werkstoffe mit hohem elektrischen Widerstand als Durchisolierung, zum anderen mittels leitfähiger Perowskite, die beim Ko-Sintern mit YSZ isolierende Zirkonate bilden, erfolgen. Im Folgenden sollen beide Varianten detaillierter beschrieben werden.

1. Durchkontaktierung mittels isolierende Keramik/Pt-Schichtaufbau

¹SOFC = Solid oxid fuel cell

Hier wird die Wand des Durchkontaktierungslochs zunächst mit isolierender Keramik benetzt, welche die isolierende Wirkung zwischen Platin-Durchkontaktierung und YSZ-Funktionsschicht bewerkstelligen soll (Abbildung III.1.4). Materialien, die für eine solche Anwendung im Rahmen dieser Arbeit getestet werden sollen, sind einerseits der Perowskit Strontium-Zirkonat (SZO), das Pyrochlor Lanthan-Zirkonat (LZO), sowie Forsterit (FSP).

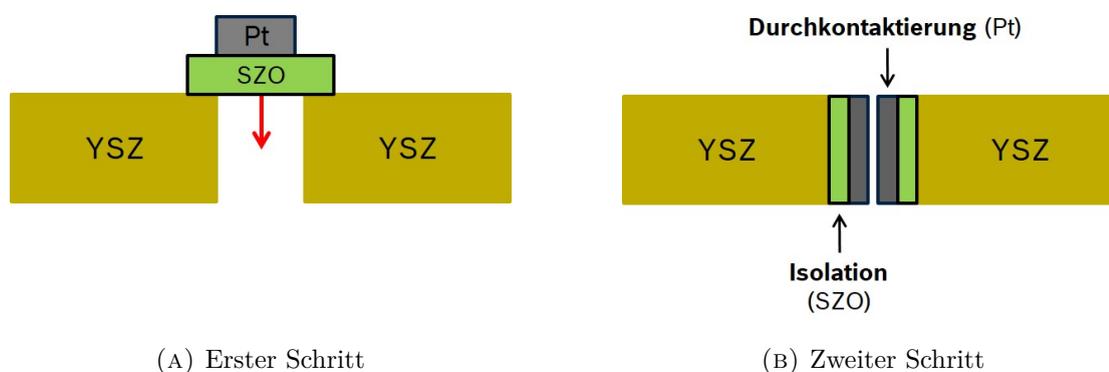


ABBILDUNG III.1.4: Durchkontaktierung mittels SZO/Pt-Schichtaufbau

2. Durchkontaktierung mittels insitu-Zirkonatbildung aus der Interaktion zwischen YSZ und Perowskit

Das Loch der Durchkontaktierung wird vollständig mit perowskitischer Keramik gefüllt (Abbildung III.1.5). Beim Ko-Sintern bildet sich an der Grenzfläche zum YSZ eine elektrisch isolierende Schicht (Strontium- bzw. Lanthan-Zirkonat). Der im Zentrum befindliche leitende Perowskit hat direkten Kontakt zum Platin der Zuleitung und zum Platin der äußeren Anschlusskontaktfläche.

III.1.5 Literaturrecherche

Im Folgenden soll für eine Übersicht über die gewählten Materialien, ihrer Zusammensetzung, sowie ihrer Eigenschaften aus der Literatur eingegangen werden.

III.1.5.1 Materialliste

Für die beiden Ausführungen der Durchkontaktierung, die in dieser Arbeit auf ihre Machbarkeit untersucht werden sollen, wurden zwei verschiedene Klassen an Materialien untersucht: Für eine Durchisolierung mittels Keramik und eine Durchkontaktierung mittels Platin wurden Keramiken ausgewählt, die einen hohen elektrischen Widerstand und

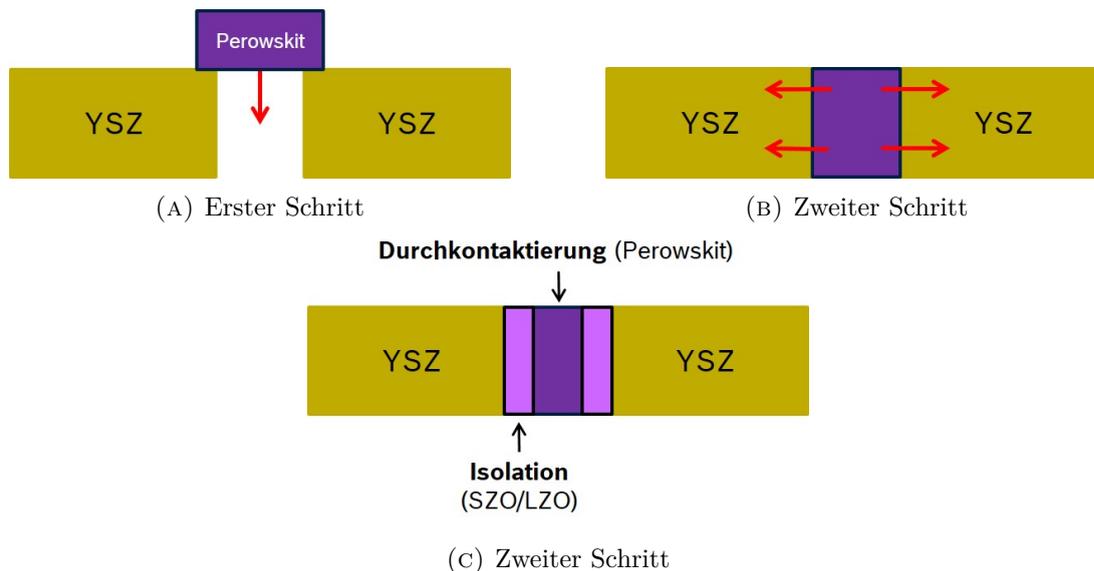


ABBILDUNG III.1.5: Durchkontaktierung mittels insitu-Bildung von Zirkonat

eine geringe ionische Leitfähigkeit aufweisen. Für die Durchkontaktierung mittels leitfähiger Perowskite wurden Materialklassen herangezogen, die bei Ko-Sinterung mit YSZ zur Zirkonatbildung neigen, die Aufgabe der Durchisolierung übernehmen kann.

1. Durchkontaktierung mittels isolierende Keramik/Pt-Schichtaufbau

Für eine Anwendung als Isolierungsmaterial wurden im Rahmen dieser Arbeit die in Tabelle III.1.1 zusammengefassten Materialien untersucht. Da gewisse Materialeigenschaften, wie Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnungskoeffizient und E-Modul, wichtig für die Funktion eines Aufbaus gemäß Abbildung III.1.4 sind, wurden diese aus der Literatur ermittelt und ebenfalls in Tabelle III.1.1 dargestellt. Die Werte für Forsterit wurden aus internen Daten übernommen.

TABELLE III.1.1: Zusammenfassung der relevanten Materialeigenschaften aus der Literatur

| Material | Summenformel | κ | α | E |
|--------------------|---------------|---------------------------|---------------------|---------------------|
| | | $[Wm^{-1}K^{-1}]$ | $[10^{-6}K^{-1}]$ | $[GPa]$ |
| Strontium-Zirkonat | $SrZrO_3$ | 2.08 ^[10] | 11 ^[11] | 170 ^[10] |
| Lanthan-Zirkonat | $La_2Zr_2O_7$ | 0.7 – 0.8 ^[12] | 9.3 ^[12] | 209 ^[12] |
| Forsterit | Mg_2SiO_4 | 4 – 5 | 12 | 150 – 190 |

2. Durchkontaktierung mittels insitu-Zirkonatbildung aus der Interaktion zwischen YSZ und Perowskit

Für die Durchkontaktierung mittels elektrisch leitender Perowskite wurden die beiden Materialien Lanthan-Strontium-Manganat (LSM), sowie Lanthan-Strontium-Ferrit (LSF) mit folgenden Zusammensetzungen ausgewählt:

- Lanthan-Strontium-Manganat (LSM): $La_{1-x}Sr_xMnO_3$
 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (LSM55)
 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSM73)
 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM82)

- Lanthan-Strontium-Ferrit (LSF): $(La_{1-x}Sr_x)_{0.95}FeO_3$
 $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.95}FeO_3$ (LSF64)
 $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}FeO_3$ (LSF82)

Die Zusammensetzung der LSF82-Proben ist hier klar von jener im ersten Teil dieser Arbeit zu unterscheiden, da es sich hier um eine Zusammensetzung mit A-Platz-Unterstöchiometrie handelt.

III.1.5.2 Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)

Yttria-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) ist ein Substitutionsmischkristall zwischen Yttrium-Oxid (Y_2O_3) und Zirkoniumdioxid (ZrO_2). Dabei ist die Löslichkeit von Y_2O_3 in ZrO_2 aufgrund ähnlicher Ionenradien der Kationen sehr hoch ($r_{VI}(Y) = 0.9\text{\AA}$ vs. $r_{VII}(Zr) = 1.44\text{\AA}$) [13]. Die Dotierung von ZrO_2 hat dabei positive Auswirkungen auf elektrische (s.u. Abschnitt *Elektrische Leitfähigkeit*), sowie mechanische Eigenschaften (s.u. Abschnitt *Mechanische Eigenschaften*) des Materials, die im folgenden besprochen werden sollen.

Anwendung finden diese Materialien aufgrund ihrer guten ionischen Leitfähigkeit und mechanischer Eigenschaften als Festkörperelektrolyt in der Lambda-Sonde (siehe Kapitel III.1.2).

• Kristallstruktur

Reines ZrO_2 liegt bei Raumtemperatur in der monoklinen Fluorit-Struktur vor. Die Fluorit-Struktur wird aus Kationen in flächenzentriert-kubischer Anordnung und Anionen auf den tetraedrischen Zwischengitterplätzen aufgebaut. Bei Erhöhung der Temperatur vollzieht ZrO_2 zwei Phasenumwandlungen: bei etwa $1170^\circ C$ in eine tetragonal

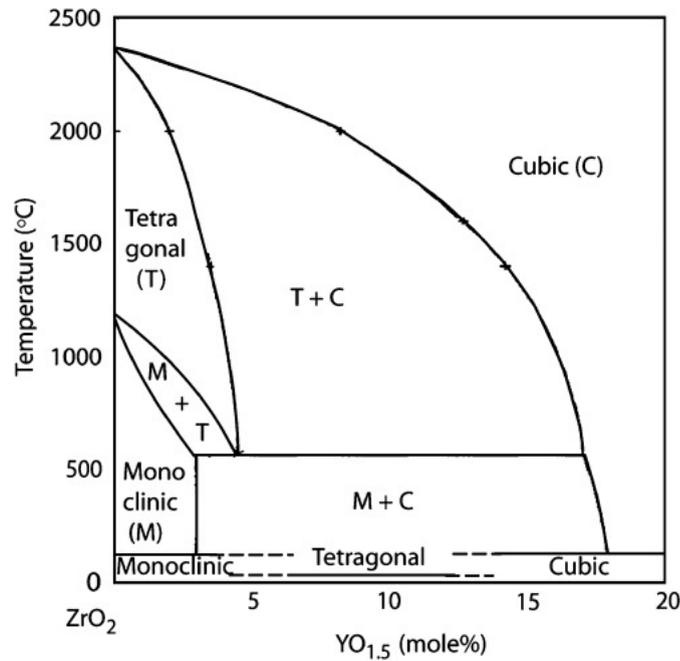


ABBILDUNG III.1.6: Phasendiagramm des Yttria-stabilisierten Zirkonoxid [14]

verzerrte Fluorit-Struktur, sowie ab 2370°C in die kubische Baddeleyit-Struktur. Das Auftreten dieser Hochtemperaturmodifikationen kann mit thermisch bedingten Sauerstoffleerstellen erklärt werden.

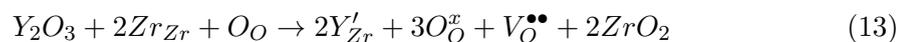
Dotieren von ZrO_2 mit Y_2O_3 kann die tetragonale oder kubische Phase stabilisieren, sodass sie auch bei Raumtemperatur auftreten (siehe Abbildung III.1.6). Dadurch wird die Phasenumwandlung von tetragonalem zu monoklinem ZrO_2 und die damit einhergehenden mechanischen Probleme (s.u. Abschnitt *Mechanische Eigenschaften*) vermieden. Grund hierfür ist die vermehrte Bildung von Sauerstoffleerstellen, die zur Bewahrung der Ladungsneutralität im Kristall nach Dotierung beitragen (s.u. Abschnitt *Elektrische Leitfähigkeit*). Ob die tetragonale, oder kubische Phase des ZrO_2 stabilisiert wird, hängt dabei vom Dotierlevel ab.

• Elektrische Leitfähigkeit

In der Fluorit-Struktur des reinen ZrO_2 bleiben aufgrund der Anordnung der Kationen und Anionen viele oktaedrische Gitterplätze frei. Die dadurch offene Struktur begünstigt Ionendiffusion. Die Ionenleitfähigkeit von reinem ZrO_2 ist allerdings sehr gering, da die Konzentration der interstitiellen Sauerstoffionen und Sauerstoffleerstellen auf den freien oktaedrischen Gitterplätzen sehr gering ist.

Die geringe Ionenleitfähigkeit von reinem ZrO_2 lässt sich durch Dotierung mittels Oxide mit anderswertigen Kationen erhöhen. Wird ZrO_2 mit Y_2O_3 dotiert, so kommt es zur

Ausbildung eines Mischkristalls, in dem die Zr^{4+} - teilweise durch Y^{3+} -Ionen substituiert werden (Substitutionsmischkristall). Bedingt durch die geringere Wertigkeit der Y^{3+} -Ionen werden zur Erhaltung der Ladungsneutralität Sauerstoffleerstellen gebildet. Die Auflösung von Y_2O_3 in ZrO_2 kann mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation beschrieben werden (Gleichung 13):



Gleichung 13 zeigt, dass der Einbau von einem Mol Y_2O_3 zur Bildung von einem Mol Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ führt. Die Konzentration der Leerstellen lässt sich daher folgendermaßen beschreiben (Gleichung 14):

$$2[Y'_{Zr}] = [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (14)$$

Diese Erhöhung der Konzentration an Sauerstoffleerstellen $[V_O^{\bullet\bullet}]$ aufgrund des Einbaus von Y-Atomen auf regulären Zr-Plätzen ($[Y'_{Zr}]$) ist der Grund für die Verbesserung der Sauerstoffionenleitfähigkeit dotierter ZrO_2 - im Vergleich zu reinen ZrO_2 -Werkstoffe.

• Mechanische Eigenschaften

Im Zuge einer Abkühlung nach der Sinterung kommt es bei der Phasenumwandlung von tetragonalem ZrO_2 zu monoklinem ZrO_2 zu einer Volumenzunahme von 5 – 8%. Diese induziert im Material einen hohen Stress, wodurch es zu Rissbildung kommt. Die Dotierung mit Y_2O_3 bewirkt, wie im Abschnitt *Kristallstruktur* beschrieben, eine Stabilisierung der tetragonalen bzw. kubischen Phase bei Raumtemperatur, sodass eben diese Phasenumwandlung verhindert wird. Damit sind die besseren bruchmechanischen Eigenschaften dotierter ZrO_2 - im Vergleich zu reinen ZrO_2 -Werkstoffen begründet.

Zusätzlich bewirkt die Dotierung von bis zu 3 Mol – % eine Verstärkung im Gefüge, da an Werkstofffehlern bzw. Rissen in der Keramik durch die Spannungsüberhöhung bei äußerer Belastung eine Umwandlungszone bildet. Dabei kommt es in dieser Zone an der Risspitze zu einer spannungsinduzierten Phasenumwandlung von tetragonalem zu monoklinem ZrO_2 und damit zu einer Volumenzunahme. Diese Zone erhöhten Volumens um die Risspitze herum übt eine Druckspannung aus, die dann den Riss vor äußeren Spannungen schützt und weiteres Wachstum verhindert [4]. Diese Verstärkungswirkung des

Gefüges ist unter dem Begriff *Umwandlungsverstärkung* (engl. *Transformation Toughening*) bekannt.

III.1.5.3 Strontium-Zirkonat (SZO)

Bei Strontium-Zirkonat ($SrZrO_3$) handelt es sich um eine der vier ternären chemischen Verbindungen des $SrO - ZrO_2$ -Systems [15]. Im Unterschied zu YSZ besitzt SrO aufgrund der großen Abweichung der Ionenradien der beteiligten Kationen ($r_{VI}(Sr) = 1.44\text{\AA}$ vs. $r_{VII}(Zr) = 1.44\text{\AA}$ [13]) eine geringe Löslichkeit in ZrO_2 . Bei einem Kationen-Verhältnis von 1:1 kommt es zur Bildung von SZO.

- **Kristallstruktur**

Bei Raumtemperatur besitzt SZO nicht die kubische Perowskit-Struktur, sondern weist eine orthorhombische Verzerrung auf [16]. Bei Erhöhung der Temperatur vollzieht SZO drei Phasenumwandlungen. Zunächst kommt es bei einer Temperatur von etwa $973K$ zu einer Umwandlung von orthorhombischer ($Pnma$) zu einer ebenfalls orthorhombischen ($Cmcm$) Verzerrung. Bei $1123K$ tritt eine tetragonale ($I4/mcm$) und bei $1443K$ eine kubische Phase ($Pm3m$) auf [11].

- **Elektrische Leitfähigkeit**

Die elektrische Leitfähigkeit von SZO beträgt bei 750°C etwa $8.5 \times 10^{-7} S/cm$ mit einer Aktivierungsenergie von $0.68eV$ [17].

- **Chemische Reaktionen mit YSZ**

Aus unterschiedlichen Anwendungsgebieten von YSZ, beispielsweise als Wärmedämmschicht oder als Material in der SOFC, ist die wichtige Rolle der Reinheit des Materials bekannt. Aluminiumoxid und Siliziumdioxid zählen zu den Verunreinigungen, die selbst in den reinsten YSZ-Materialien zu finden sind. Thermodynamische Berechnungen schlagen SZO als Fänger für Siliziumdioxid (SiO_2) vor, da das Gleichgewicht des $SiO_2 - SrZrO_3$ -Systems auf Seiten der Bildung von Strontium-Silikaten sowie Zirkoniumdioxid liegt [18]. Untersuchungen von SZO-beschichteten YSZ-Kristallen zeigen eine Anreicherung von Aluminiumoxid und Siliziumdioxid an der Grenzfläche [19].

III.1.5.4 Lanthan-Zirkonat (LZO)

Lanthan-Zirkonat ($La_2Zr_2O_7$) ist eine Phase des $La_2O_3 - ZrO_2$ -Systems, die im Vergleich zu SZO einen breiteren Existenzbereich bezüglich Kationen-Leerstellen besitzt [20], womit eine höhere Phasenstabilität gewährleistet ist.

- **Kristallstruktur**

LZO kristallisiert in der kubischen Pyrochlor-Struktur. Bei Pyrochloren handelt es sich, wie bei den Perowskiten (), um ternäre Metalloxide, die sich im Fall des LZO aus La^{3+} - und Zr^{4+} -Kationen und den O^{2-} -Anionen zusammensetzen.

- **Elektrische Leitfähigkeit**

Die elektrische Leitfähigkeit von LZO beträgt bei 750°C etwa $3.7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ mit einer Aktivierungsenergie von 0.49 eV [17].

- **Chemische Reaktionen mit YSZ**

MD-Simulationen², sowie experimentelle Ergebnisse mittels XRD und TEM zeigen Mischsysteme LZO/4YSZ die Tendenz zur Phasenumwandlung von tetragonalem zu monoklinem YSZ [21]. Hervorgerufen wird diese Phasenumwandlung durch die Migration der Y^{3+} -Ionen aus YSZ in LZO, wodurch eine inhomogene Verteilung von Y_2O_3 auftritt. Dies hat eine verminderte Stabilisierung der tetragonalen Struktur zur Folge und geht mit einer Phasenumwandlung zu monoklinem YSZ einher.

Weitere XRD-Untersuchungen an LZO/YSZ-Kompositen zeigen, dass thermische Spannungen beim Abkühlen, bedingt durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten, ebenfalls die Phasenumwandlung von tetragonalem zu monoklinem YSZ fördern [22].

III.1.5.5 Forsterit (FSP)

Forsterit (Mg_2SiO_4) bildet gehört der Gruppe der Silikatkeramiken, genauer der Insel-silikaten an. Gemeinsam mit den anderen Insel-silikaten Fayalit (Fe_2SiO_4) und Tephroit (Mn_2SiO_4) bildet es die Endglieder der lückenlosen Mischkristallreihe des Olivins, das als Hauptbestandteil der oberen Erdmantels.

²Molecular Dynamic

- **Kristallstruktur**

In Forsterit bilden die Sauerstoffionen eine deformierte hexagonal dichteste Kugelpackung. Die Silizium-Atome besetzen dann ein Achtel der Tetraederlücken, bilden damit gemeinsam mit den Sauerstoffionen einen stabilen Tetraeder. Die Hälfte der Oktaederlücken ist von Magnesium-Atome besetzt.

- **Elektrische Leitfähigkeit**

Die elektrische Leitfähigkeit für Forsterit beträgt bei einer Temperatur von 500°C ca. 10^{-7}S/cm mit einer Aktivierungsenergie von 1.06eV [23].

- **Chemische Reaktionen mit YSZ**

Über chemische Reaktionen zwischen Forsterit und YSZ sind keine Daten bekannt.

III.1.5.6 Lanthan-Strontium-Manganat (LSM)

Lanthan-Strontium-Manganat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), ein Substitutionsmischkristall zwischen Strontium und Lanthan-Manganat (LaSrMnO_3), gehört zur Manganat-Familie der Perowskite. Die Lanthan-Substitution auf dem A-Platz des Perowskiten Lanthan-Manganat mittels Strontium ist aufgrund der ähnlichen Ionenradien möglich ($r_{XII}(\text{La}) = 1.36\text{\AA}$ vs. $r_{XII}(\text{Sr}) = 1.44\text{\AA}$) [13].

- **Kristallstruktur**

Undotiertes Lanthan-Manganat weist bei Raumtemperatur eine orthorhombische Verzerrung der idealen Perowskit-Struktur auf. Bei einer Temperatur von 600°C kommt es zur Phasentransformation von orthorhombischer zu rhomboedrischer Verzerrung. Diese kann auf die Oxidation einiger Mn^{3+} - zu Mn^{4+} -Ionen und der damit einhergehenden Reduzierung der Energie, die für die Jahn-Teller-Verzerrung benötigt wird [24]. Die Temperatur der Phasentransformation von orthorhombischem zu rhomboedrischem Perowskit ist damit stark von der Mn^{4+} -Konzentration abhängig.

Eine Substitution der La^{3+} -Ionen mit Sr^{2+} -Ionen erhöht, wie im folgenden Abschnitt *Elektrische Leitfähigkeit* besprochen, die Mn^{4+} -Konzentration und wirkt sich damit auch auf die Temperatur der Phasentransformation aus [25].

- **Elektrische Leitfähigkeit**

Der Effekt einer A-Platz-Dotierung mit einem Dotierungsatom geringerer Wertigkeit wurde in Kapitel I.2.2 bereits beschrieben. Für LSM führt die teilweise Substitution der La^{3+} -Kationen am A-Platz mit Sr^{2+} -Kationen (Sr'_{La}) aufgrund der unterschiedlichen Wertigkeit der beiden Kationen zu einem Elektronenüberschuss im perowskitischen Kristallgitter, welcher mittels elektronischer oder ionischer Kompensation ausgeglichen werden muss. Bei der elektronischen Kompensation ändert das B-Atom, in diesem Fall Mangan, seine Wertigkeit von Mn^{3+} zu Mn^{4+} (Mn^{\bullet}_{Mn} in Gleichung 15), um den Elektronenüberschuss (Sr'_{La} in Gleichung 15) auszugleichen. Da Mn^{4+} eine hohe Stabilität aufweist, wird die Oxidation gegenüber der Sauerstoffleerstellenbildung, die für die ionische Kompensation nötig wäre, vorgezogen [2]. Aus diesem Grund ist die Ionenleitfähigkeit von LSM sehr gering.

Die Defektchemie lässt sich über die Kröger-Vink-Notation, wie in Gleichung 15 ersichtlich, darstellen.



Werte für die elektrische Leitfähigkeit liegen im Temperaturbereich von 25-850°C für Zusammensetzungen von $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ laut Literatur zwischen 100 und 400 S/cm [26].

- **Chemische Reaktionen mit YSZ**

Aus der Anwendung als Kathodenmaterial in der SOFC ist bekannt, dass LSM bei erhöhten Temperaturen in Kombination mit dem Elektrolyten YSZ (Kapitel III.1.5.2) zur Bildung isolierender Zirkonate, wie etwa SZO (Kapitel III.1.5.3) bzw. LZO (Kapitel III.1.5.4).

Welche der Zirkonat-Phasen gebildet wird, hängt maßgeblich vom gewählten Sr-Gehalt und der Reaktionstemperatur ab. Für die im Rahmen dieser Arbeit gewählten Zusammensetzungen ($x = 0.2, 0.3, 0.5$) und der Sintertemperatur von 1380°C ergeben sich mit 8YSZ (8 Mol-% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2) laut Literatur folgende Reaktionsphasen [27] (siehe Abbildung III.1.7): LSM82 reagiert mit YSZ zu LZO, LSM73 neigt zu einer gemischten Zirkonatbildung (SZO und LZO) und LSM55 bildet SZO.

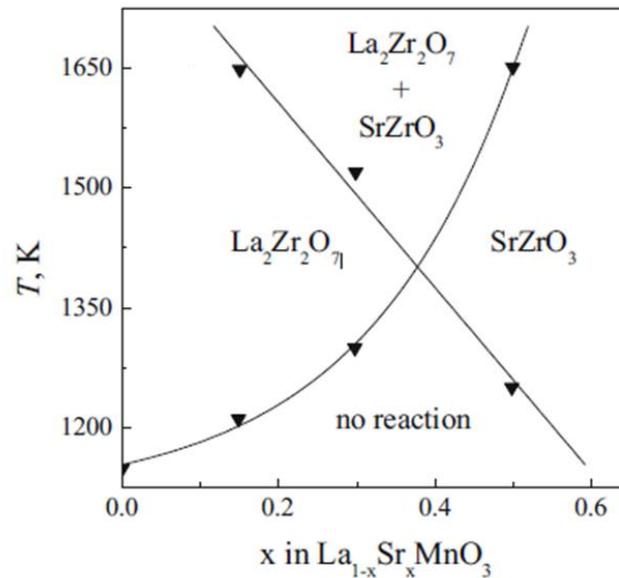


ABBILDUNG III.1.7: Reaktion von LSM unterschiedlicher Zusammensetzung mit YSZ [27]

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen in Kombination mit Konzentrationsprofilen der beteiligten Ionen haben ergeben, dass der Wachstum der Reaktionsphasen auf die Diffusion von Mn , La und Sr in YSZ entlang der Korngrenzen zurückzuführen ist [28]. Demnach wachsen LZO- bzw. SZO-Reaktionsschichten stets in Richtung der YSZ-Schicht. Die Diffusion von Y und Zr in die LSM-Schicht ist dabei gering.

III.1.5.7 Lanthan-Strontium-Ferrit (LSF)

Lanthan-Strontium-Ferrit ($La_{1-x}Sr_xFeO_3$) ist ein Substitutionsmischkristall aus der Ferrit-Familie der dotierten Perowskite. Wie bei LSM (Kapitel III.1.5.6), wird auch in LSF das Lanthan am A-Platz durch Strontium substituiert.

Im Folgenden soll auf für diese Arbeit relevante Eigenschaften von Strontium-substituierten Lanthan-Ferrit (LSF) eingegangen werden.

- **Kristallstruktur**

Undotiertes Lanthan-Ferrit ($LaFeO_3$) besitzt bei Raumtemperatur eine orthorhombische Verzerrung der idealen Perowskit-Struktur. Die zunehmende Dotierung von SrO führt zu einer Phasentransformation von orthorhombischer zu rhomboedrischen Verzerrung [29].

- **Elektrische Leitfähigkeit**

Wie bereits in Kapitel III.1.5.6 besprochen, führt auch bei LSF die Substitution von La^{3+} durch Sr^{2+} zu einem Elektronenüberschuss. Das perowskitische Kristallgitter hat die Möglichkeit dieses Ladungsungleichgewicht durch Oxidation des Fe^{3+} -Kations am B-Platz (elektronische Kompensation), oder durch Sauerstoffleerstellenbildung (ionische Kompensation) auszugleichen. Da in diesem Fall die Stabilität der Fe^{4+} -Kationen geringer ist, ist die ionische Kompensation begünstigt, die damit der Polaronenleitung in Konkurrenz steht [2]. Deshalb zeigen Eisen-haltige perowskitische Zusammensetzungen gemischt Leitungsmechanismen. Für LSF ($x = 0.6$) wird bei Temperaturen von 600-900°C eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 100 S/cm erwartet [30].

- **Chemische Reaktionen mit YSZ**

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen von LSF mit A-Platz-Defizit und 8YSZ ergaben keine sekundären Zirkonat-Phasen [31]. Allerdings zeigten die LSF-Reflexe nach Kalzination bei erhöhten Temperaturen eine Verschiebung zu niedrigeren Beugungswinkeln im Vergleich zum Röntgendiffraktogramm vor der Kalzination. Die Verschiebung der LSF-Reflexe zu niedrigeren Beugungswinkeln bedeutet eine Expansion der Einheitszelle, die durch den Einbau der geringfügig größeren Zr^{4+} -Kationen aus YSZ auf den B-Platz des LSF erklärt werden kann. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien besitzt Zr^{4+} eine hohe Löslichkeit in LSF, sodass der Einbau möglich ist. Dieser hat auch auf die elektrische Leitfähigkeit einen negativen Einfluss, da Zr^{4+} auf dem B-Platz die elektronische Kompensation (siehe Kapitel I.2.2) hemmt.

Kapitel III.2

Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel soll als Übersicht, sowie als Einführung in die experimentellen Methoden dienen, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden. Basierend auf Versuchsplänen, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wird hier auf Probenherstellung bzw. -präparation und Versuchsdurchführung eingegangen.

III.2.1 Versuchsplan

Für die Machbarkeitsstudie der Durchkontaktierung in der Lambda-Sonde mittels Keramik wurde prinzipiell zwischen zwei Methoden unterschieden: Der Durchkontaktierung mittels Schichtaufbau isolierender Keramik (Durchisolierung) und Platin (Durchkontaktierung), sowie der Durchkontaktierung mittels in situ-Zirkonatbildung aus der Interaktion zwischen YSZ und Perowskiten.

1. Durchkontaktierung mittels isolierende Keramik/Pt-Schichtaufbau

Im experimentellen Teil dieser Arbeit sollen die Materialien auf ihre Anwendbarkeit als Durchisolierung in der Lambda-Sonde überprüft werden, indem sie einer elektrischen, chemischen und mechanischen Charakterisierung unterzogen werden. Als Leitfaden dienen hier die Anforderungen, die an ein solches System gestellt werden.

Zunächst wird die Sinterung in Verbindung mit YSZ untersucht, um deren Kompatibilität zu überprüfen. Dabei werden Schichtverbunde aus YSZ-Folie und Durchisolierungspaste mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht. Das

Augenmerk liegt hier bei der Haftung zwischen den beiden Schichten, eventuell auftretenden Phasen bzw. Diffusion, sowie Stabilität der Durchisolierungspaste beim Ko-Sintern mit YSZ. Mit kalzinierten Mischpulvern von Durchisolierungspulver und YSZ-Pulver sollen mittels Röntgendiffraktometrie auftretende Phasen identifiziert werden.

Außerdem wird im Rahmen dieser Arbeit das Sinterverhalten der Materialien unter Sinterbedingungen der YSZ-Schicht untersucht. Mit Hilfe der Dilatometrie wird die Sinterkinetik der Materialien mit jener des YSZ verglichen und eventuell beeinträchtigende Diskrepanzen aufgedeckt.

Zur elektrischen Charakterisierung werden die Widerstände der isolierenden Schichten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie, unter Berücksichtigung der Betriebstemperatur von 700 °C bis 800 °C, ermittelt werden. Die gemessenen Widerstände sollen mit jenen des Aluminiumoxids im $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ -Schichtaufbaus bzw. mit jenen der Niob-versetzten Platinpaste verglichen werden.

Ziel ist eine vollständige Charakterisierung, um die Machbarkeit eines solchen Systems zu untersuchen.

2. Durchkontaktierung mittels in situ-Zirkonatbildung aus der Interaktion zwischen YSZ und Perowskit

Auch hier sollen die mittels Literaturrecherche identifizierten Perowskite LSM und LSF einer elektrischen, chemischen und mechanischen Charakterisierung unterzogen werden, um ihre Anwendbarkeit als Durchkontaktierung in der Lambda-Sonde zu überprüfen.

Zur Ermittlung der Kompatibilität zwischen Perowskit und YSZ werden Schichtverbunde mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht. Phasen, die beim Ko-Sintern des Perowskiten mit YSZ auftreten, werden mittels Röntgendiffraktometrie kalziniertes Mischpulver identifiziert.

Der mittels vorherigen Schritt ermittelte Favorit unter den gewählten Zusammensetzungen wird für die darauffolgenden Untersuchungen herangezogen. Dabei wird das Sinterverhalten des Perowskits unter Sinterbedingungen des YSZ untersucht, indem mittels Dilatometrie die Sinterkinetik des Perowskits mit jener des YSZ verglichen wird.

Es wird die elektrische Leitfähigkeit des favorisierten Perowskiten mittels 4-Punkt-DC-Messung ermittelt, um festzustellen, ob diese ausreichend für die Durchkontaktierung in der Lambda-Sonde ist.

Ziel ist eine vollständige Charakterisierung der Materialien, um ihre Einsetzbarkeit als Durchkontaktierung unter den gegebenen Rahmenbedingungen der Lambda-Sonde zu überprüfen.

III.2.2 Materialcharakterisierung

III.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen Materialien und Elektronen. Dabei werden zunächst Elektronen aus einer Glühkathode emittiert und in einem nachfolgenden Linsensystem fokussiert, so dass der dadurch entstehende, sogenannte Primärelektronenstrahl die zu untersuchende Probe in einem Raster abfährt. In jedem untersuchten Punkt der Probenoberfläche können verschiedene Wechselwirkungen detektiert werden. Diese sind beispielsweise Sekundärelektronen für den Topographiekontrast, Rückstreuелеktronen für den Materialkontrast, sowie die charakteristische Röntgenstrahlung für die Materialzusammensetzung.

In dieser Arbeit wurden REM-Analysen zur Untersuchung von Porositäten, Mikrostruktur, evtl. Risse und Haftung der Schichten im Schichtverbund (Kapitel III.2.3.2) durchgeführt. Auch Reaktionsphasen wurden mittels REM-Aufnahmen detektiert und aufgenommen. Die Schichtverbunde wurden dabei so in Epoxidharz eingebettet, dass ihr Querschnitt rasterelektronenmikroskopisch untersucht werden kann. Die Probe wurde dann geschliffen, poliert und mit Pt/Pd besputtert. Die Untersuchung der Proben erfolgte am Rasterelektronenmikroskop *Supra 35VP* der Firma Zeiss.

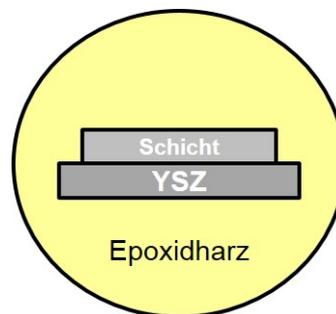


ABBILDUNG III.2.1: Präparation der Schichtverbunde für die REM-Analyse

III.2.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometrie beruht auf Beugung von Röntgenstrahlen an den Netzebenen des zu untersuchenden Kristallgitters. Da die Wellenlänge von Röntgenstrahlen in der Größenordnung vom Abstand der Atome in Kristallen liegt, tritt bei Bestrahlung von Kristallen Beugung auf. Dabei werden die Röntgenstrahlen an den Elektronen der bestrahlten Atome gebeugt. Die gebeugten Röntgenstrahlen, die aus der Probe wieder

austreten, interferieren unter gewissen Umständen (Bragg-Bedingung) konstruktiv miteinander. Aus der Bedingung für konstruktive Interferenz lassen sich dann Rückschlüsse auf die Anordnung der Atome im zu untersuchenden Material ziehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Pulver (Kapitel III.2.3.3) im Achatmörser gemörsert und mit Vaseline auf Quarz-Probenhalter aufgestreut und dieser in PMMA-Probenhalter eingepresst. Die Proben wurden am Diffraktometer Bruker D8Advance DaVinci-Cu unter folgenden Bedingungen gemessen: Cu-K α -Strahlung, Bragg-Brentano-Optik, Aperturblende 0.5°, LynxEyeXE-Detektor. Die Identifizierung der Phasen erfolgte mit dem Programm EVA von Bruker unter Benutzung der JCPDS-Datenbank. Mittels Röntgenbeugung werden im Wesentlichen die kristallinen Phasen eines Materials erfasst. Ein Teil der Diffraktogramme wurde unter Verwendung der Rietveld-Methode.

III.2.2.3 Dilatometrie

Die thermische Dilatometrie dient im Allgemeinen zur Untersuchung der Ausdehnung einer Probe unter dem Einfluss eines vorgegebenen Temperaturprofils. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei vor allem die Schwindung der Materialien infolge einer Verdichtung während der Sinterung untersucht, um Rückschlüsse auf die Kompatibilität von YSZ mit dem jeweiligen Material ziehen zu können. Diese ist besonders wichtig, da es im Falle einer unterschiedlichen Ausdehnung im Zuge der Ko-Sinterung zu Spannungen im System und damit zur Beeinträchtigung der mechanischen Stabilität der Lambda-Sonde kommen kann.

Die Dilatometerproben (Kapitel III.2.3.4) wurden mittels *Netzsch*[®] *DIL 402 C* untersucht. Dabei wurden die Proben auf 1385°C aufgeheizt, nach einer Haltezeit von zwei Stunden abgekühlt und der Sinterungsschwund beobachtet.

III.2.2.4 Leitfähigkeitsmessungen

Zur Messung der Leitfähigkeiten bzw. der Widerstände der Materialien wurden zwei unterschiedliche Messmethoden angewendet. Die elektrische Charakterisierung der Materialien zur Durchisolierung (SZO, LZO, FSP) wurde die Methode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie angewendet, die Leitfähigkeitsmessung der Perowskite zur Durchkontaktierung wurde mittels 4-Punkt-DC-Messung durchgeführt.

III.2.2.4.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine Messmethode zur elektrischen Charakterisierung eines elektrochemischen Systems. Im Zuge dieser Methode wird das Material einer Wechsellspannung $U(t)$ gemäß Gleichung 16, mit der Amplitude der Spannung U_0 , der Kreisfrequenz ω und der Phasendifferenz θ , ausgesetzt.

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t + \theta) \quad (16)$$

Daraufhin wird die Antwort der Probe in Form der Stromstärke $I(t)$ nach Gleichung 17 als Funktion der eingestellten Kreisfrequenz ω gemessen.

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad (17)$$

Aus der Phasenbeziehung des Eingangssignals $U(t)$ und des Ausgangssignals $I(t)$, charakterisiert durch die Phasendifferenz θ , lässt sich dann auf das elektrische Verhalten des Systems schließen. Im Falle eines idealen elektrischen Widerstands gilt $\theta = 0^\circ$, da hier die Spannung und der Strom frequenzunabhängig sind. Bei rein kapazitivem Verhalten eilt die Spannung dem Strom voraus, die Phasendifferenz beträgt demnach $\theta = -90^\circ$. Für induktive Systeme sind Spannung und Strom auch nicht in Phase, allerdings mit einer Phasendifferenz von $\theta = +90^\circ$. Aus dem Verhältnis zwischen $U(t)$ und $I(t)$ kann die komplexe Impedanz $Z(\omega)$ des Systems berechnet werden (Gleichung 18).

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = Z_0(\cos \theta - i \sin \theta) = Z_{Re} + Z_{Im} \quad (18)$$

Durch Auftragung des Realteils Z_{Re} in einem Diagramm auf der x-Achse, sowie dem zugehörigen Imaginärteil Z_{Im} auf der y-Achse, erhält man bei Variation der Anregungsfrequenz ω das sogenannte Nyquist-Diagramm, welches in Form von halbkreisförmigen Bögen erscheint.

Bei der Auswertung der gemessenen Impedanzspektren werden die systemspezifischen physikalischen Parameter des elektrochemischen Systems durch ein Ersatzschaltbild beschrieben, welches denselben Frequenzverlauf wie das zu untersuchende System aufweist.

Das Ersatzschaltbild für einen halbkreisförmigen Bogen besteht aus einer Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands, sowie einer Kapazität. Der Beitrag der Kapazität wird bei sehr geringen Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) sehr gering, weshalb der Widerstand anhand des Schnittpunkts des Impedanzspektrums mit der x-Achse abgelesen werden kann.

Je nachdem, welche und wie viele Beiträge zum elektrochemischen Verhalten des Materials herangezogen werden müssen, kann das Impedanzspektrum mehrere halbkreisförmige Bögen aufweisen, die dann durch eine Serienschaltung des Ersatzschaltplans eines einzelnen Bogens modelliert werden können. Für die im Rahmen dieser Masterarbeit zu untersuchenden Materialien sind zwei Beiträge zur Impedanz zu erwarten: Zum einen das kapazitive und resistive Verhalten aufgrund von Korngrenzen (Halbkreis), zum anderen das rein resistive Verhalten aufgrund des Bulks (kein Halbkreis).

Zur Bestimmung des Widerstandes wurde eine Impedanzmessung mittels *Impedance Analyzer SI 1260* der Firma Solatron für Temperaturen zwischen 550°C und 750°C in 25°C -Schritten durchgeführt. Hierfür wurden Proben in Form von Presslingen verwendet (Kapitel III.2.3.5).

III.2.2.4.2 4-Punkt-DC-Messung

Die Messweise nach der 4-Punkt-Methode unterscheidet sich nicht von jener im Teil II.1.1 dieser Arbeit und kann in Kapitel II.2.2 nachgelesen werden.

III.2.3 Probenherstellung

III.2.3.1 Pastenherstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pasten der Durchisolierungs- (SZO und LZO), sowie der Durchkontaktierungsmaterialien (LSM und LSF) hergestellt. Diese wurden aus den jeweiligen Pulvern durch Zugabe von Lösemitteln, Weichmachern, Dispergatoren, sowie Bindern hergestellt.

III.2.3.2 Herstellung der Schichtverbunde

Zur Herstellung der Schichtverbunde wurden quadratische Stücke der YSZ-Folie mit einer Seitenlänge von etwa 2.5cm ausgeschnitten und mittels Rakel mit der Paste beschichtet. Die so präparierten Proben wurden dann bei 1385°C für zehn Stunden gesintert. In Abbildung III.2.2 sind die Schichtverbunde ersichtlich.

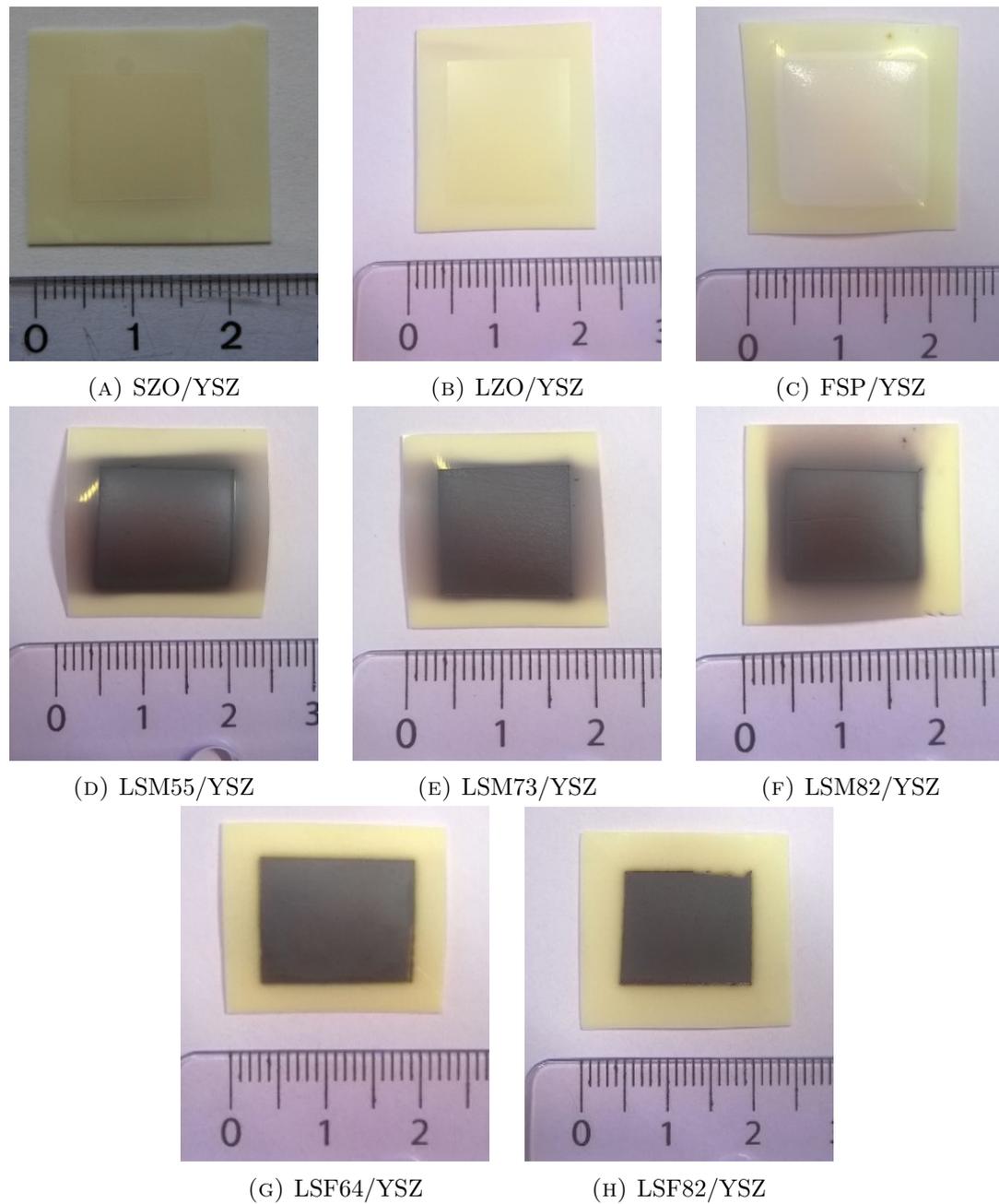


ABBILDUNG III.2.2: Schichtverbunde zwischen YSZ-Folie und Keramik-Schicht

Zur Charakterisierung der Schichten (YSZ-Folie und jeweiliger Keramik-Schicht) wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht, die in Kapitel III.3.1.1 für die Durchisolierungsmaterialien SZO, LZO und FSP bzw. in Kapitel III.3.2.1 für die Durchkontaktierungsmaterialien LSM und LSF dargestellt sind.

III.2.3.3 Herstellung der Referenz- und Mischpulver

Um eine Phasenuntersuchung der Materialien mittels XRD-Analyse durchzuführen, wurden Referenz- und Mischpulver der Materialien hergestellt. Für die Mischpulver wurden die Pulver der Materialien SZO, LZO, FSP, LSM und LSF jeweils mit YSZ-Pulver gemeinsam vermahlen. Sowohl Referenz-, als auch Mischpulver wurden für zehn Stunden bei 1385°C kalziniert. Die Referenzpulver sollten zur Untersuchung der Stabilität der reinen Pulver und zur Orientierung für die XRD-Analyse der Mischpulver dienen.

III.2.3.4 Herstellung der Dilatometerproben

Zur Herstellung der Dilatometerproben wurden die Pasten der jeweiligen Materialien unter Trocknen auf einer Heizplatte in eine zylindrische Form von etwa 1cm Länge und 0.5cm Durchmesser geknetet. Darauffolgendes Trocknen im Umluftofen für etwa 24 Stunden bei 80°C liefert feste zylindrische Dilatometerproben.

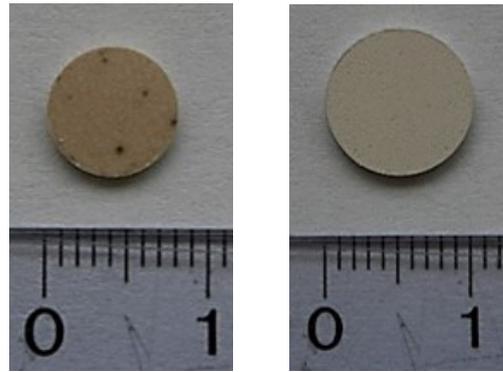
III.2.3.5 Herstellung der Presslinge

Für die Herstellung der Presslinge wurde die Paste des jeweiligen Materials pulverisiert und mit Hilfe einer Plattenpresse (*Collin*[®] *P 300 M*) gepresst. Die Matrix, die zur Formgebung der Presslinge herangezogen wurde, wurde dabei so gewählt, dass Grünlinge mit einem Durchmesser von etwa 10mm hergestellt werden konnten. Diese Grünlinge wurden dann bei 1385°C für zehn Stunden gesintert. Abbildung III.2.3 zeigt die erhaltenen gesinterten Presslinge des SZO- bzw. LZO-Materials.

Zur elektrischen Kontaktierung wurden die beiden Oberflächen der gesinterten Presslinge mittels Pinsel mit Pt-Paste beschichtet. Anschließende Sinterung bei 900°C für zwei Stunden liefert eine dichte Kontaktierung, sodass die Proben mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht werden können.

III.2.3.6 Herstellung der Leitfähigkeitsproben

Zur Herstellung der Proben für die 4-Punkt-DC-Messung wurden Al_2O_3 -Plättchen mit etwa 5cm Länge und 1cm Breite der Länge nach mittels Rakel mit der Paste des jeweiligen Materials beschichtet. Die Probe wurde dann bei 1385°C für zehn Stunden gesintert. Danach wurde auf den breiten Seiten der Probe Platin-Paste aufgetragen, sodass jeweils ein Bereich von ca. $1 \times 1\text{cm}$ bedeckt ist. Daraufhin wurde die Probe wiederum einer Sinterung bei 900°C für zwei Stunden unterzogen. Die so erhaltene Probe ist in Abbildung III.2.4 ersichtlich.



(A) SZO-Pressling

(B) LZO-Pressling

ABBILDUNG III.2.3: Gesinterte Presslinge der Durchisolierungsmaterialien

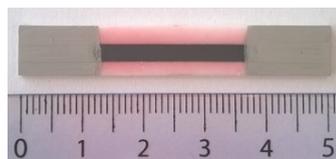


ABBILDUNG III.2.4: LSM82-Leitfähigkeitsprobe zur 4-Punkt-DC-Messung

Kapitel III.3

Messergebnisse und Auswertung

Dieses Kapitel soll die erhaltenen Ergebnisse dokumentieren und auswerten. Zur besseren Übersicht sollen die Messergebnisse und Auswertung bereits in die zwei Lösungsansätze, die in Kapitel III.1.4 beschrieben sind, unterteilt werden.

III.3.1 Durchkontaktierung mittels isolierende Keramik/Pt-Schichtaufbau

III.3.1.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Alle rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schichtverbunde zwischen SZO, LZO und FSP und dem Festelektrolyten YSZ sind in Anhang A unter Abbildung A.2, Abbildung A.4 bzw. Abbildung A.6 zusammengefasst. Im Folgenden werden jene REM-Aufnahmen nochmals eingefügt, die für die Auswertung und Interpretation von Belang sind.

- **Strontium-Zirkonat (SZO)**

Abbildung III.3.1A zeigt eine REM-Aufnahme eine Übersicht des gesamten Querschnitts des SZO/YSZ-Schichtverbundes. Über den gesamten Querschnitt des Schichtverbundes sind längliche Bereiche einer Phase mit dunklerem Kontrast erkennbar. In Abbildung III.3.1B ist der Bereich der SZO-Schicht ersichtlich, die große Porosität aufweist. Die REM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen SZO-Schicht und YSZ-Folie ist in Abbildung III.3.1C sichtbar. Die Grenzschicht zwischen SZO-Schicht und YSZ-Folie zeigt

eine gute Haftung, da es zur chemischen Reaktion kommt, die sich in Abbildung III.3.1C als dunkelgraue Phase äußert. Des Weiteren zeigt Abbildung III.3.1D, dass die Sinterung der YSZ-Folie durch die Anwesenheit der SZO-Schicht nicht beeinträchtigt zu sein scheint.

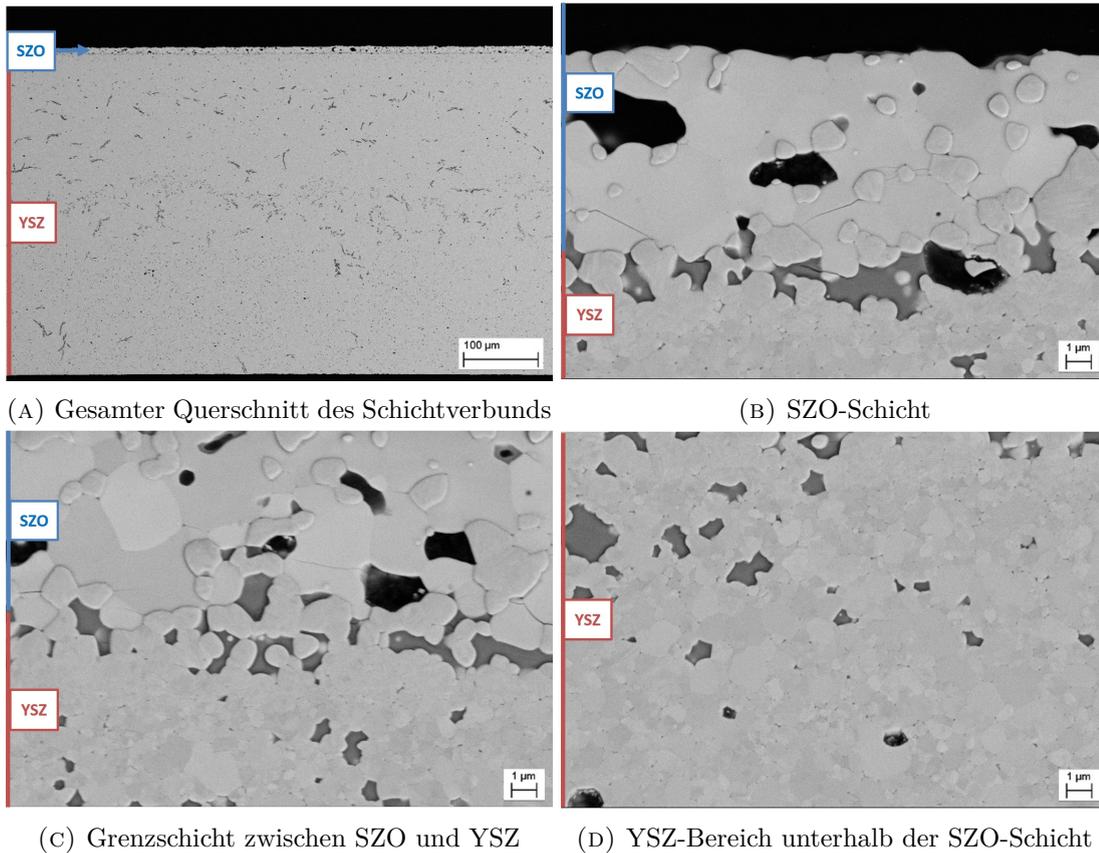


ABBILDUNG III.3.1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des SZO/YSZ-Schichtverbunds

- **Lanthan-Zirkonat (LZO)**

Die Übersicht über den Querschnitt des LZO/YSZ-Schichtverbunds (Abbildung III.3.2A) zeigt im Gegensatz zum SZO/YSZ-Schichtverbund (Abbildung III.3.1A) keine größeren Fremdphasen-Bereiche. Lediglich fein verteilte Poren scheinen die YSZ-Schicht zu durchziehen. Die LZO-Schicht (Abbildung III.3.2B) weist ebenfalls Poren auf, die im Vergleich zur SZO-Schicht (Abbildung III.3.1B) kleiner sind. Auch hier zeigt die Grenzfläche zwischen LZO-Schicht und YSZ-Folie (Abbildung III.3.2C) eine gute Haftung, die sich in diesem Fall in einem gemischten Kontrast äußert, was auf eine Mischphase im Grenzbereich hindeutet. Auch hier weist der Bereich der YSZ-Folie unterhalb der Keramik-Schicht keine Beeinträchtigung der Sinterung (Abbildung III.3.2D).

- **Forsterit (FSP)**

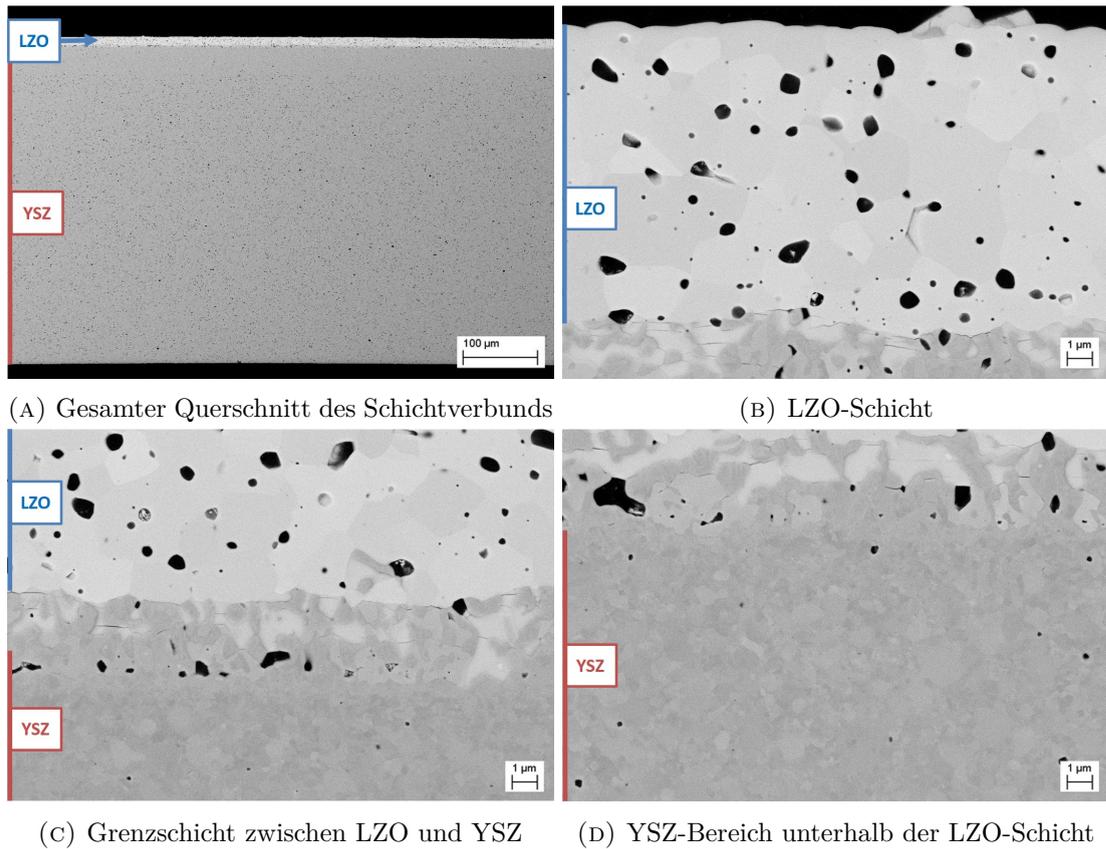


ABBILDUNG III.3.2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des LZO/YSZ-Schichtverbunds

Abbildung III.3.3A zeigt eine poröse YSZ-Folie. Die Sinterung scheint durch die Anwesenheit der FSP-Schicht gestört zu sein, sodass die YSZ-Folie nicht zu einem dichten Material versintern konnte. Die FSP-Schicht (Abbildung III.3.3B) hingegen ist zu einer vergleichsweise dichten Schicht versintert.

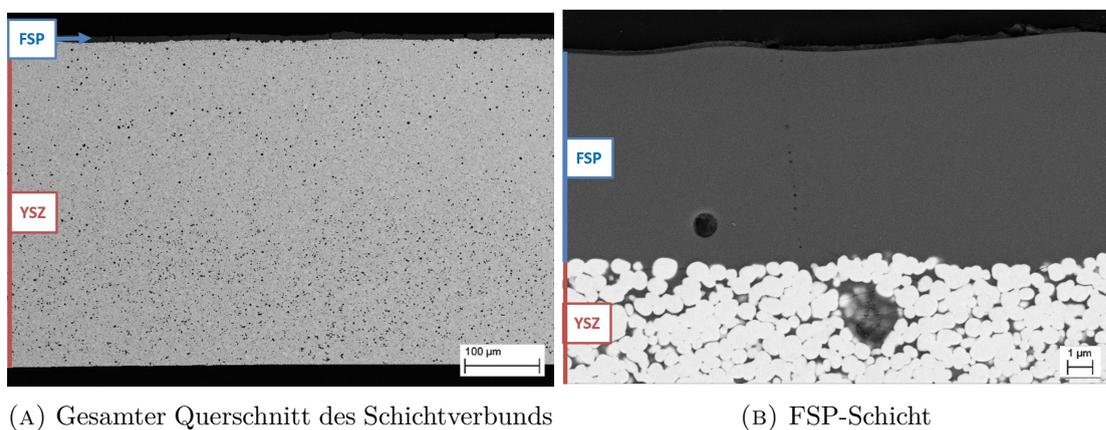


ABBILDUNG III.3.3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des FSP/YSZ-Schichtverbunds

III.3.1.2 Röntgendiffraktometrische Aufnahmen (XRD)

In den Abbildungen B.2 bis B.4 sind die Diffraktogramme sowohl der Referenzpulver SZO, LZO und FSP, als auch der jeweiligen Mischpulver mit YSZ ersichtlich. Zusätzlich zur Phasenidentifizierung wurden die Diffraktogramme quantitativ mittels Rietveld-Methode ausgewertet (Tabelle III.3.1).

TABELLE III.3.1: Quantitative Analyse der Diffraktogramme der Materialien zur Durchisolierung (SZO, LZO, FSP) mittels Rietveld-Methode. Die Genauigkeit dieser Methode liegt erfahrungsgemäß zwischen 5% und 10%.

| Probe | k-ZrO ₂ | t-ZrO ₂ | m-ZrO ₂ | Keramik |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|---------|
| | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% |
| YSZ/SZO | 25 | 20 | 8 | 47 |
| YSZ/LZO | 13 | 27 | 8 | 52 |
| YSZ/FSP | 36 | 7 | 2 | 55 |

- **Strontium-Zirkonat (SZO)**

Die XRD-Analyse des SZO-Referenzpulvers (Abbildung B.2A) zeigt neben orthorhombischen Strontium-Zirkonat einen sehr kleinen Anteil $Sr_7ZrSi_6O_{21}$, sowie kleine Anteile tetragonales und monoklines ZrO_2 . Die Bildung des Silikats kann vermutlich auf die Bearbeitung mittels Achat-Mörser im Zuge der Pulvervorbereitung zurückgeführt werden.

Das Mischpulver zwischen SZO und YSZ (Abbildung B.2B) zeigt kubisches, tetragonales, sowie einen kleinen Anteil monoklines ZrO_2 . Außerdem konnte orthorhombisches $SrZrO_3$ und sehr kleine Anteile von Quarz nachgewiesen werden, wobei es sich vermutlich um Verunreinigungen vom Mörsern handelt.

Die Quantifizierung der Diffraktogramme mittels Rietveld-Methode ist in Tabelle III.3.1 zusammengefasst. Für das Mischpulver von SZO und YSZ zeigt die Quantifizierung eine starke Abnahme der kubischen und tetragonalen ZrO_2 , sowie eine Zunahme des monoklinen ZrO_2 im Vergleich zum Referenzpulver des YSZ. Die Ursache hierfür könnte ein Einbau von Yttrium in das Gitter des $SrZrO_3$. Aufgrund des damit einhergehenden geringeren Y_2O_3 -Gehalt in ZrO_2 kommt es zur Destabilisierung der tetragonalen und kubischen Phase und zur vermehrten Ausbildung der monoklinen Phase.

- **Lanthan-Zirkonat (LZO)**

Das LZO-Referenzpulver (Abbildung B.3A) zeigt neben kubischem $La_2Zr_2O_7$ keine weiteren Zersetzungsprodukte. Das Mischpulver (Abbildung B.3B) zwischen LZO und YSZ zeigt kubisches $La_2Zr_2O_7$, sowie kubisches, tetragonales und monoklines ZrO_2 .

Auch hier zeigt die quantitative Analyse (Tabelle III.3.1) eine Abnahme des kubischen und tetragonalen und eine Zunahme des monoklinen ZrO_2 . Wie bereits im vorherigen Abschnitt für SZO besprochen, kann der Grund für die Destabilisierung der kubischen und tetragonalen Phase des ZrO_2 im Einbau des Yttrium in $La_2Zr_2O_7$.

- **Forsterit (FSP)**

Die XRD-Analyse des FSP-Referenzpulvers (Abbildung B.4A) zeigt Zn-haltigen Forsterit ($(Mg, Zn)_2SiO_4$), einen kleinen Anteil eines Spinells mit ähnlichen Zn-Al-Spinell-ähnlichen Gitterparametern ($ZnAl_2O_4$), sowie einen sehr kleinen Anteil Magnesiumoxid (MgO). Das Pulver scheint demnach nicht stabil bei der gewählten Temperatur zu sein.

Das kalzinierte Mischpulver zwischen FSP und YSZ (Abbildung B.4B) zeigt neben kubischem, tetragonalem und einem kleinen Anteil monoklinen ZrO_2 und dem Zn-haltigen Forsterit keine weiteren Zersetzungsprodukte.

Die quantitative Auswertung (Tabelle III.3.1) weist auch hier eine Reduzierung der kubischen, tetragonalen, sowie monoklinen Phase des ZrO_2 auf, die allerdings im Falle der kubischen Phase im Vergleich zu den Mischpulvern mit SZO bzw. LZO deutlich weniger stark ausgeprägt ist. Ursache hierfür kann der Einbau von Magnesium in ZrO_2 sein, der bekanntlich ebenfalls die kubische Phase des ZrO_2 stabilisiert.

III.3.1.3 Dilatometrie

Abbildung III.3.4 zeigt das Sinterverhalten der drei Durchisolierungsmaterialien im Vergleich zu YSZ. Es ist ersichtlich, dass das Sinterverhalten der Materialien von jenem des Festelektrolyten YSZ abweicht.

III.3.1.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemischen Impedanzspektren des SZO- und LZO-Presslings sind in Abbildung III.3.5 ersichtlich. Die angewendete Ersatzschaltung ist ebenfalls in den Abbildungen dargestellt. Es handelt sich dabei um zwei seriell geschaltete Parallelschaltungen aus jeweils einem Widerstand ($R1$ bzw. $R2$) und einem sogenannten *Constant Phase Diagram* ($CPE1$ bzw. $CPE2$). Jede Parallelschaltung entspricht dabei einem Halbkreis, der

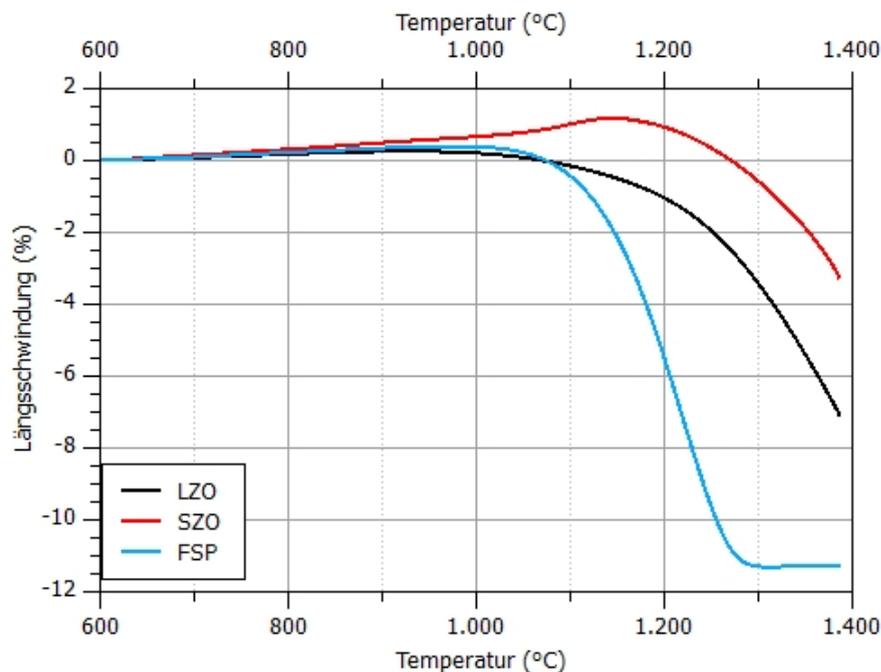


ABBILDUNG III.3.4: Sinterverhalten der Materialien zur Durchisolierung

unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften beschreibt. Der Halbkreis bei geringeren Frequenzen entspricht dabei den elektrochemischen Vorgängen an den Korngrenzen, jener bei höheren Frequenzen jenen des Bulks. Der Gesamtwiderstand der Materialien ergibt sich dann aus der Summe beider Beiträge.

Eine Messung des Impedanzspektrums der FSP-Presslinge war aufgrund des hohen Widerstands nicht möglich, weshalb für die Diskussion Vergleichswerte aus der Literatur herangezogen werden ^[23]. Des Weiteren wurden zum Vergleich interne Daten zu den bereits angewendeten Methoden mittels Isolationsschicht (Referenz 1) und dotierter Pt-Paste (Referenz 2) ausgewertet. Die aus Abbildung III.3.5 berechnete Leitfähigkeit σ , sowie die Referenz-Leitfähigkeiten der Materialien FSP, Isolationsschicht und diffundierter Dotierung der Pt-Schicht sind in Abbildung III.3.6A dargestellt. Des Weiteren wurden beruhend auf die Leitfähigkeiten der Materialien die jeweiligen Durchisolierungswiderstände R_{DI} für eine Lochdimension von 1mm Durchmesser mit einer Schichtdicke der Durchisolierung von $10\mu\text{m}$, einer Höhe von $0.87\mu\text{m}$ je YSZ-Folie und einem Schichtaufbau von 580 Folien berechnet (Abbildung III.3.6B).

Laut Abbildung III.3.6B ergeben sich damit die in Tabelle III.3.2 zusammengefassten Durchisolierungswiderstände bei 600°C .

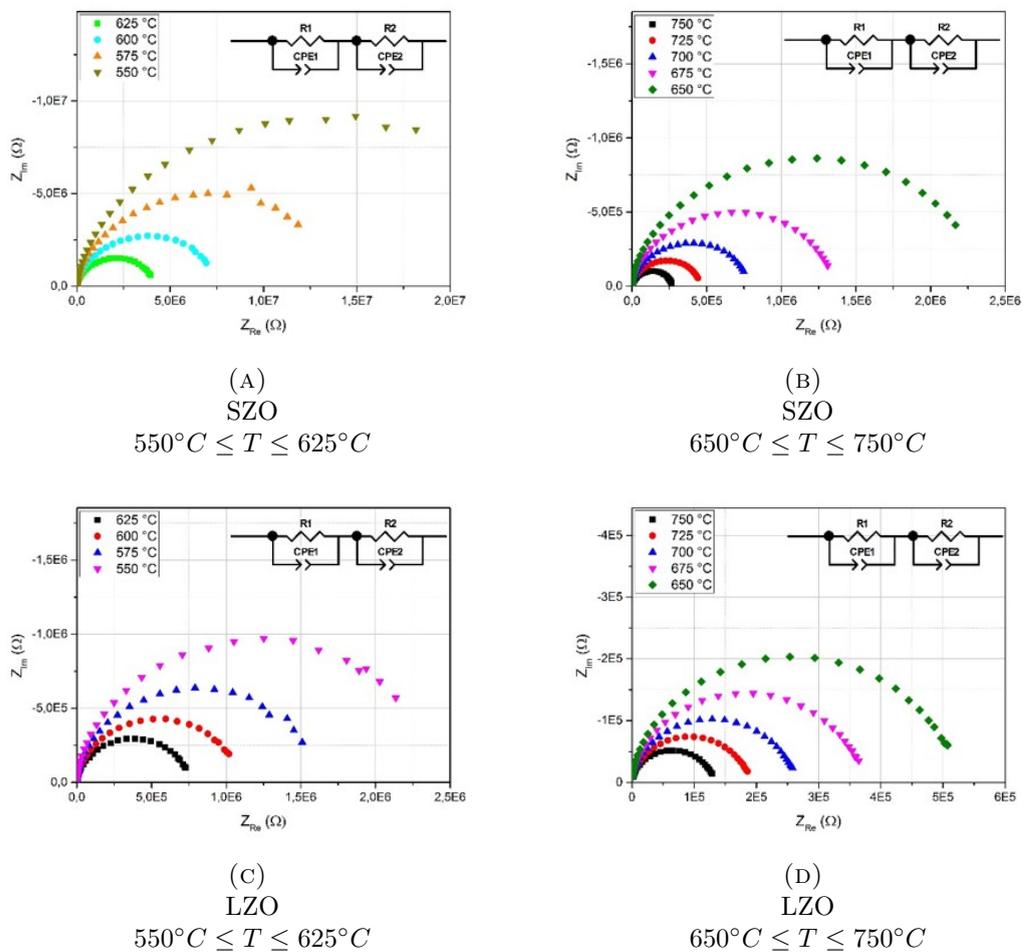


ABBILDUNG III.3.5: Elektrochemische Impedanzspektren von SZO ((A) und (B)) und LZO ((C) und (D))

III.3.2 Durchkontaktierung mittels in situ-Zirkonatbildung aus der Interaktion zwischen YSZ und Perowskit

III.3.2.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Alle elektronenmikroskopische Aufnahmen der LSM/YSZ- bzw. LSF/YSZ-Schichtverbunde sind in Anhang A unter Abbildung A.8 bis A.10 bzw. Abbildung A.12 bis A.13 zusammengefasst. Im Folgenden werden jene REM-Aufnahmen nochmals eingefügt, die für die Auswertung und Interpretation von Belang sind.

- LSM-Serie

Abbildung III.3.7 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen des gesamten Querschnitts der LSM/YSZ-Schichtverbunde zur Übersicht. Für den LSM55/YSZ-Schichtverbund

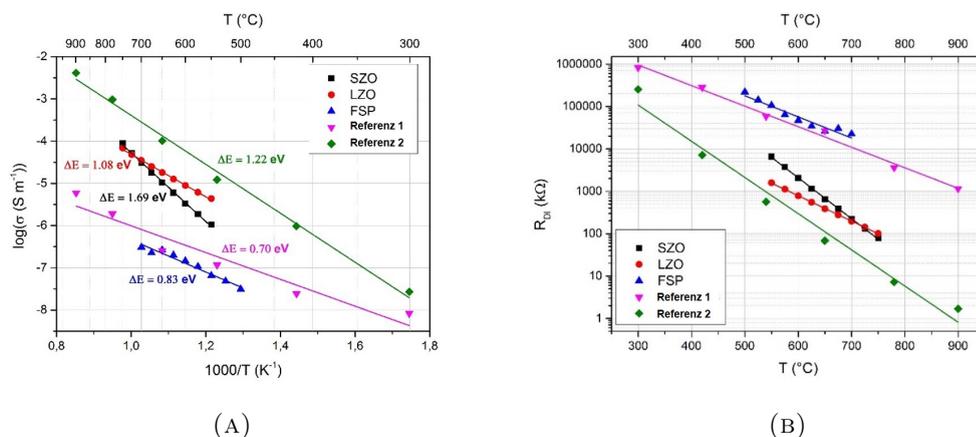


ABBILDUNG III.3.6: Berechnete (A) Leitfähigkeiten und (B) Durchisolierungswiderstände

TABELLE III.3.2: Durchisolierungswiderstände der DI-Materialien

| Material | ΔE [eV] | R_{DI} [k Ω] |
|------------|--------------------|---------------------------|
| SZO | 1.69 | 2000 |
| LZO | 1.08 | 780 |
| FSP | 0.83 | 47000 |
| Referenz 1 | 0.70 | 59000 |
| Referenz 2 | 1.22 | 70 |

(Abbildung III.3.7A) zeigen sich im oberen Bereich der YSZ-Folie viele kleine Bereiche einer dunkelgrauen Phase, die für die LSM73/YSZ- (Abbildung III.3.7B) und LSM82/YSZ-Schichtverbunde (Abbildung III.3.7C) zwar ebenso vorhanden, allerdings in einem geringeren Ausmaß.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der LSM-Schichten sind in Abbildung III.3.8 dargestellt. Für die LSM55- und LSM73-Schicht (Abbildung III.3.8A bzw. III.3.8B) zeigen sich vereinzelt Poren. Die LSM82-Schicht (Abbildung III.3.8C) wiederum ist durchsetzt mit vergleichsweise großen Poren.

Die Grenzschichten zwischen LSM-Schicht und YSZ-Folie sind in Abbildung III.3.9 ersichtlich. Die Grenzschicht des LSM55/YSZ-Schichtverbunds (Abbildung III.3.9A) ist ein Bereich mit horizontal länglicher Kornstruktur mit einer Dicke von etwa $3\mu m$, allerdings ähnlichem Kontrast sichtbar. Wie bereits in Abbildung III.3.1 erkennbar ist, ist der Kontrast des SZO ähnlich jenem des YSZ. Es ist daher möglich, dass es sich bei dem Bereich veränderter Kornstruktur an der Grenzschicht zwischen LSM55 und YSZ um gebildetes SZO handelt.

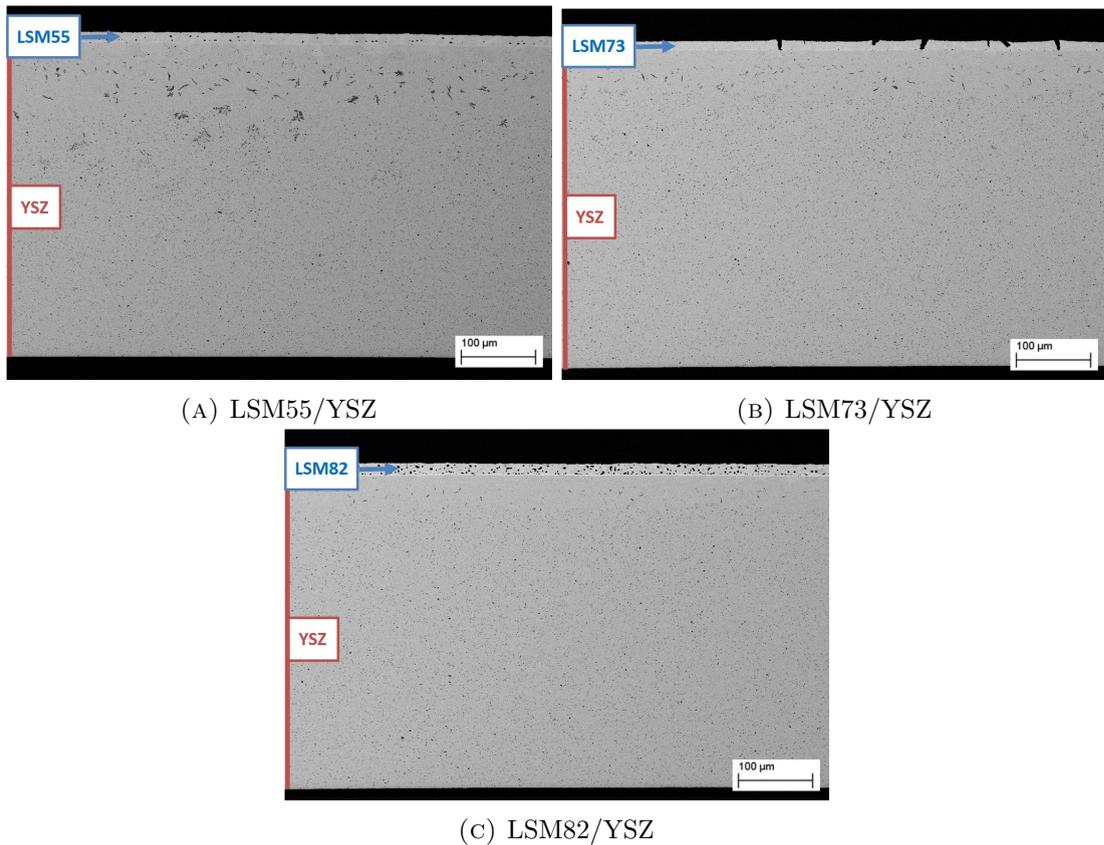


ABBILDUNG III.3.7: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des gesamten Querschnitts der LSM/YSZ-Schichtverbunde

Die LSM73/YSZ-Grenzschicht (Abbildung III.3.9B) weist einen dünnen Bereich einer Phase mit hellem Kontrast entlang der Grenzschicht auf. Der gleiche Kontrast ist auch in der LSM82/YSZ-Grenzschicht (Abbildung III.3.9C) zu sehen, allerdings ist die Dicke der Grenzphase in diesem Fall größer (ca. $1\mu\text{m}$).

Betrachtet man die YSZ-Folie der jeweiligen Schichtverbunde (Abbildung III.3.10), so erkennt man in allen drei Fällen vergrößerte YSZ-Körner in unmittelbarer Schichtnähe (Abbildung III.3.10A, III.3.10B, III.3.10C) im Vergleich zu den YSZ-Körnern im mittleren Bereich der YSZ-Folie (Abbildung III.3.10D, III.3.10E, III.3.10F). Dies weist auf ein verbessertes Sinterverhalten des YSZ-Materials aufgrund der Reaktion mit dem Perowskiten der Schicht.

- LSF-Serie

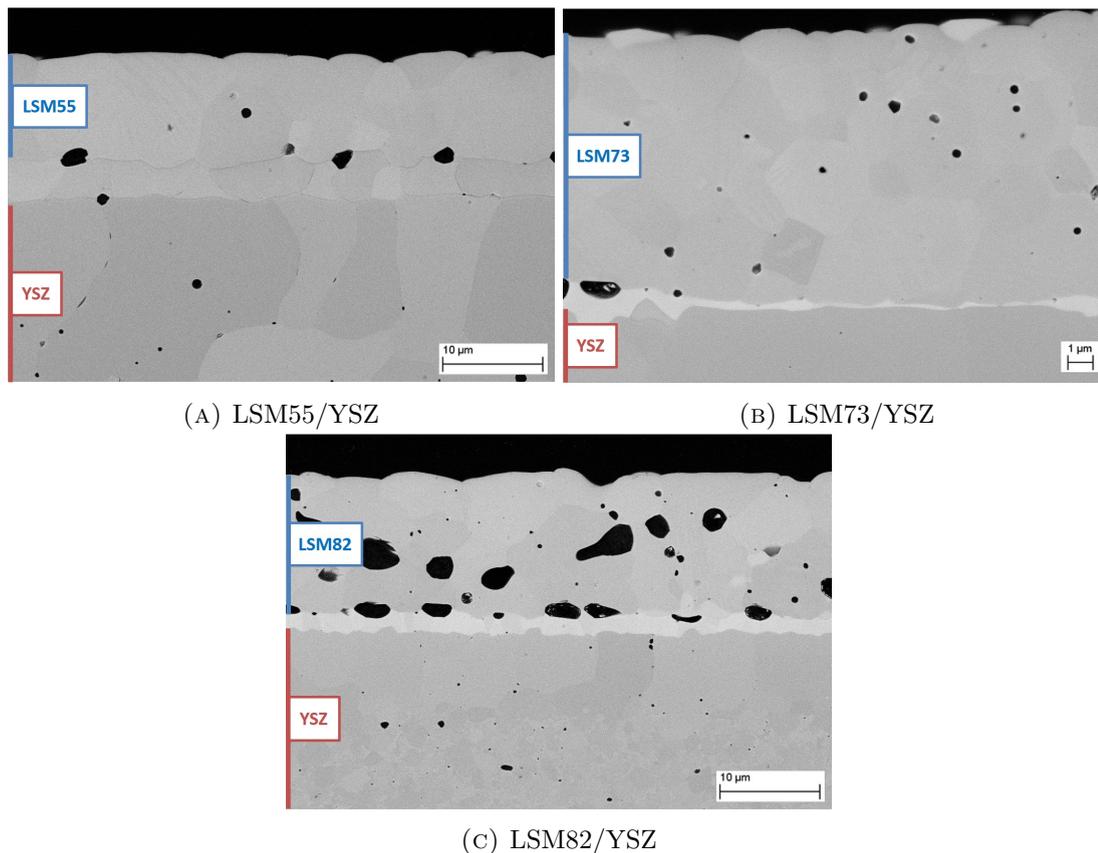


ABBILDUNG III.3.8: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der LSM-Schicht der LSM/YSZ-Schichtverbunde

In Abbildung III.3.11 ist die elektronenmikroskopische Aufnahme des gesamten Querschnitts der LSF/YSZ-Schichtverbunde in der Übersicht dargestellt. Für beide LSF-Zusammensetzungen erkennt man im unteren Bereich der YSZ-Folie fein verteilte Fremdphasen mit dunklerem Kontrast. Für die LSF-Zusammensetzung mit höherem Strontium-Gehalt (Abbildung III.3.11A) ist ein größerer Bereich der YSZ-Folie von dieser Fremdphase durchsetzt.

Abbildung III.3.12 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der LSF-Schichten. Es ist erkennbar, dass für beide LSF-Zusammensetzungen Poren sowohl in der Schicht, als auch im Grenzbereich zur YSZ-Folie auftreten. Auch vereinzelte vertikale Risse in der Schicht sind ersichtlich.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Grenzbereichs zwischen LSF-Schicht und YSZ-Folie (Abbildung III.3.13) zeigen, dass es zu keiner Ausbildung von Reaktionsphasen kommt, da in diesem Bereich kein veränderter Kontrast auftritt.

Die Betrachtung der YSZ-Folie direkt unterhalb der LSF-Schicht (Abbildung III.3.14) liefert ähnliche Ergebnisse, wie sie bereits für die LSM/YSZ-Schichtverbunde besprochen

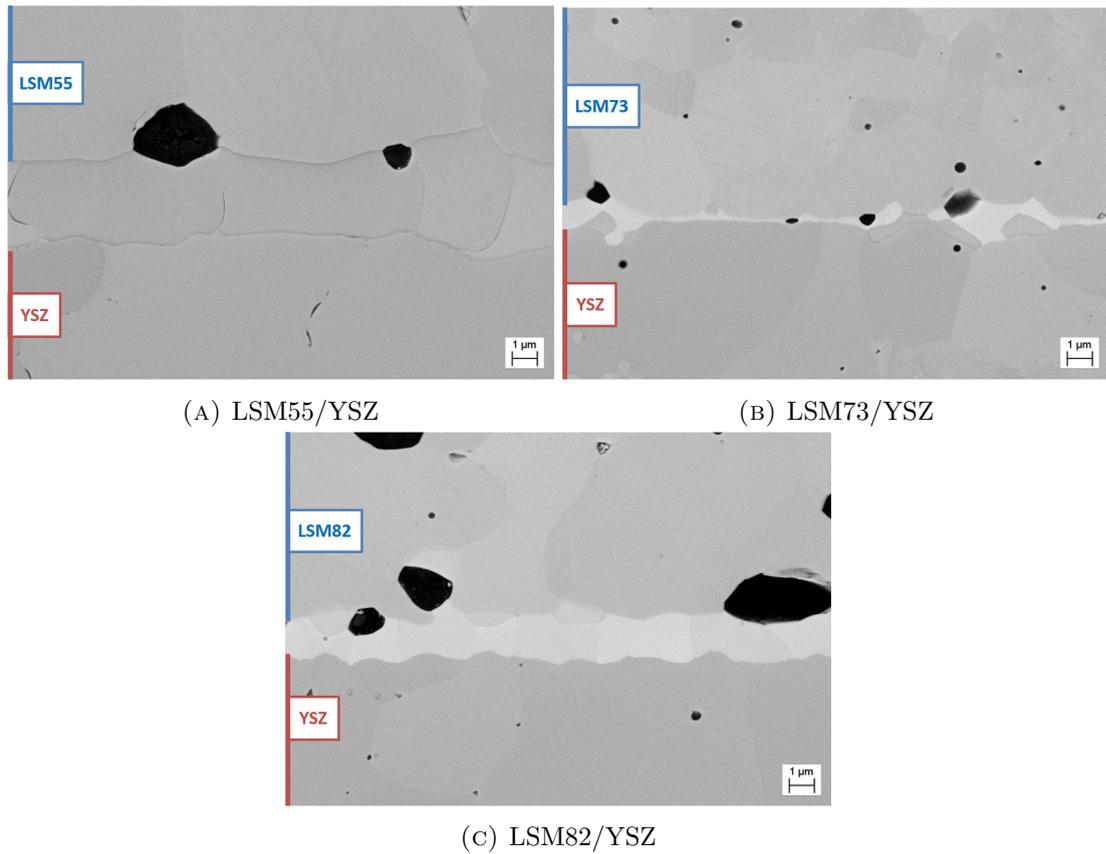


ABBILDUNG III.3.9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Grenzschicht der LSM/YSZ-Schichtverbunde

wurden. Auch hier führt das Ko-Sintern von YSZ und LSF zu einer Gefügeänderung in Form von vergrößerten YSZ-Körnern in unmittelbarer Schichtnähe.

III.3.2.2 Röntgendiffraktometrische Analyse (XRD)

Die Diffraktogramme der Referenz- und Mischpulver für LSM bzw. LSF sind in den Abbildungen B.5 bis B.9 in Anhang B zusammengefasst.

- LSM-Serie

Die XRD-Analyse des LSM55-Referenzpulvers (Abbildung B.5A) zeigt eine tetragonale Phase des $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$. Das kalzinierte LSM55/YSZ-Mischpulver (Abbildung B.5B) hingegen weist eine rhomboedrische Phase des $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$, sowie kubisches ZrO_2 und kubisches $SrZrO_3$ auf. LSM55 untergeht demnach bei einer gemeinsamen Kalziniierung mit YSZ einer Phasenumwandlung von tetragonal zu rhomboedrisch verzerrten Perowskiten.

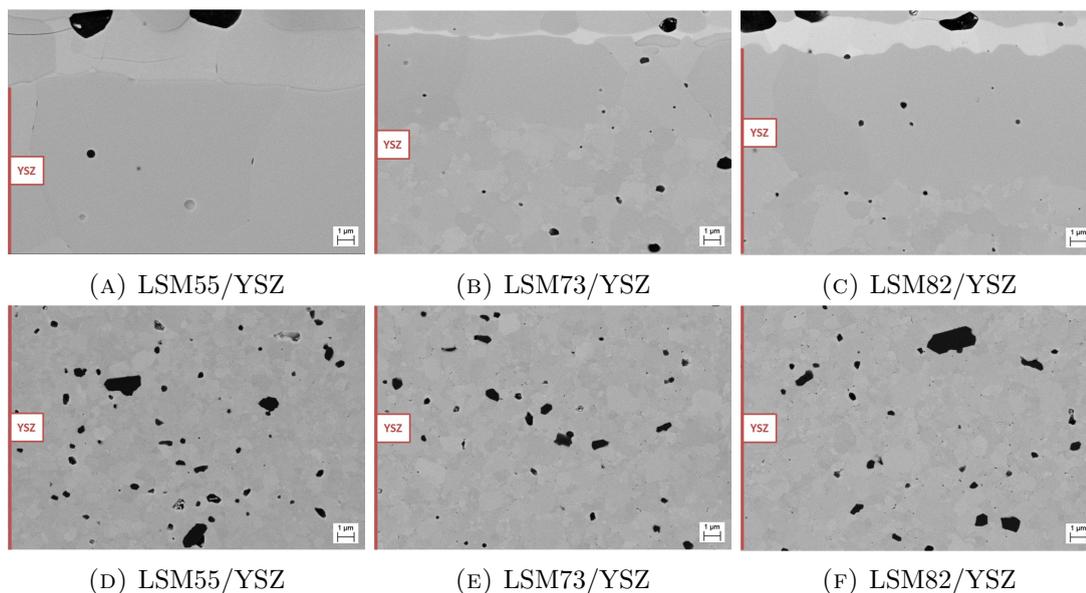


ABBILDUNG III.3.10: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der YSZ-Folie unterhalb der LSM-Schicht der LSM/YSZ-Schichtverbunde. YSZ-Folie direkt unterhalb der (A) LSM55- (B) LSM73- bzw. (C) LSM82-Schicht und (D), (E), (F) im mittleren Bereich der YSZ-Folie unterhalb der jeweiligen LSM-Schicht.

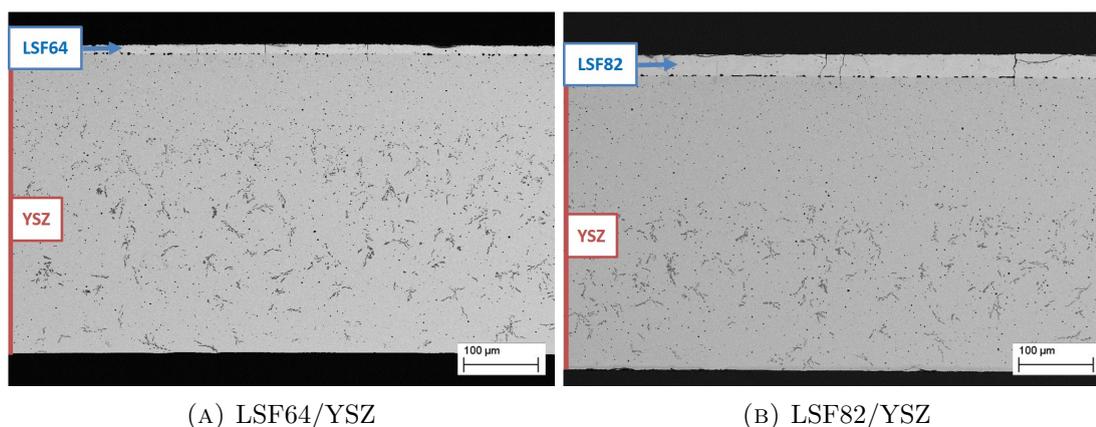


ABBILDUNG III.3.11: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des gesamten Querschnitts der LSF/YSZ-Schichtverbunde

Laut quantitativer Analyse des LSM55/YSZ-Mischpulvers mittels Rietveld-Methode (Tabelle III.3.3) enthält dieses im Gegensatz zum YSZ-Referenzpulver kein tetragonales und monoklines, sondern lediglich kubisches ZrO_2 . Außerdem kommt es zur Neubildung von $SrZrO_3$. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist eine Festkörperreaktion zwischen dem Perowskiten LSM55 und ZrO_2 , im Zuge derer es zur Bildung von $SrZrO_3$ durch Einbau von Strontium in YSZ. Durch diese Zirkonatbildung kommt es lokal zu Y-Überschuss, womit die gesteigerte Stabilisierung des kubischen ZrO_2 erklärt ist.

Das LSM73-Referenzpulver (Abbildung B.6A) weist auf eine rhomboedrische Phase des $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ hin. Das LSM73/YSZ-Mischpulver (Abbildung B.6B) zeigt ebenfalls

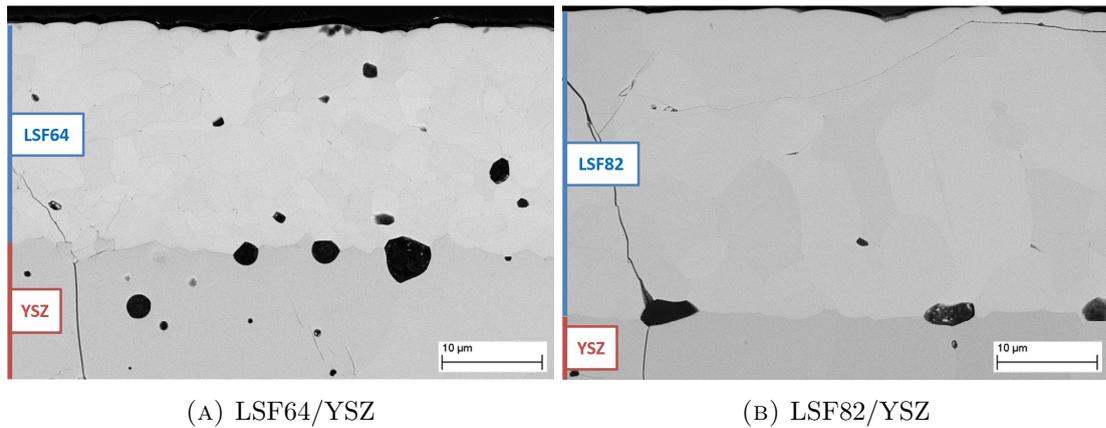


ABBILDUNG III.3.12: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der LSF-Schicht der LSF/YSZ-Schichtverbunde

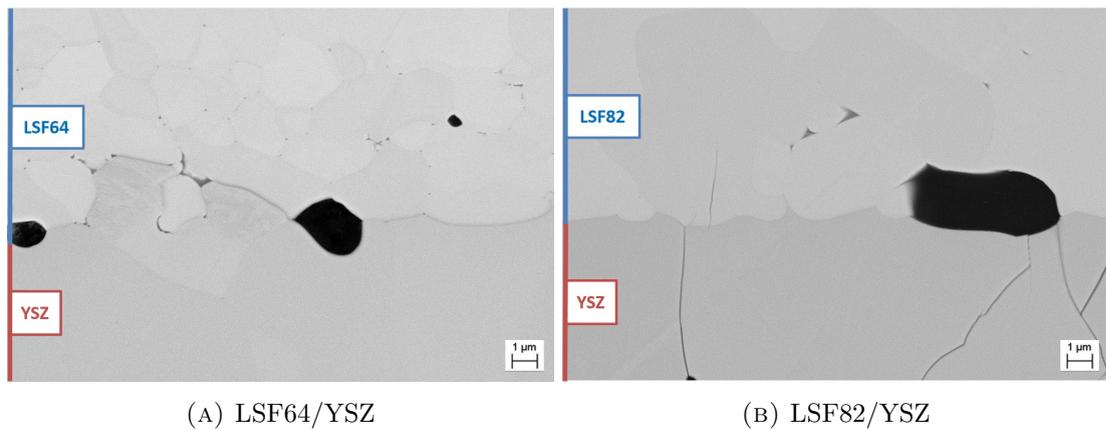


ABBILDUNG III.3.13: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Grenzschicht der LSF/YSZ-Schichtverbunde

den rhomboedrischen Perowskiten LSM73, sowie kubisches ZrO_2 und einen kleinen Anteil kubischen $SrZrO_3$. Im Gegensatz zu LSM55 kommt es demnach nicht zu einer Phasenumwandlung der Perowskiten im Zuge einer kombinierten Kalzinierung mit YSZ.

Die quantitative Analyse des LSM73/YSZ-Mischpulvers (Tabelle III.3.3) zeigt, dass dieses, wie bereits bei LSM55 beobachtet, lediglich kubisches ZrO_2 enthält. Der Anteil des kubischen $SrZrO_3$ ist im Vergleich zum LSM55/YSZ-Mischpulver sehr gering. Auch hier kann zur Erklärung des vermehrt stabilisierten ZrO_2 der lokale Yttrium-Überschuss in Folge der SZO-Bildung herangezogen werden.

Auch das LSM82-Referenzpulver (Abbildung B.7A) weist eine rhomboedrische Phase des $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ auf. Das LSM82/YSZ-Mischpulver (Abbildung B.7B) verhält sich ähnlich wie das zuvor besprochene LSM73/YSZ-Mischpulver, wobei es anstelle der SZO-Bildung zu einer Neubildung von kubischem $La_2Zr_2O_7$ kommt.

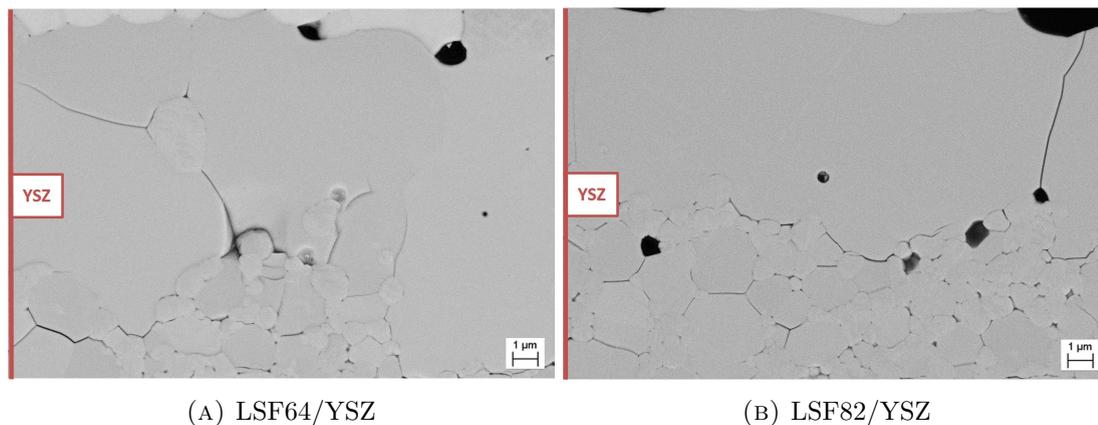


ABBILDUNG III.3.14: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der YSZ-Folie unterhalb der LSF-Schicht der LSF/YSZ-Schichtverbunde

Eine quantitative Analyse des Diffraktogramms des LSM82/YSZ-Mischpulvers (Tabelle III.3.3) beweist auch hier das Fehlen des tetragonalen und monoklinen ZrO_2 , sowie das Vorhandensein von LZO. Der Grund für die erhöhte Stabilisierung des kubischen ZrO_2 kann auch hier im Yttrium-Überschuss aufgrund der Zirkonatbildung gefunden werden.

TABELLE III.3.3: Quantitative Analyse der Diffraktogramme der LSM-Pulver mittels Rietveld-Methode.

Die Genauigkeit dieser Methode liegt erfahrungsgemäß zwischen 5% und 10%.

| Probe | k- ZrO_2 | t- ZrO_2 | m- ZrO_2 | LSM | SZO | LZO |
|-----------|------------|------------|------------|--------|--------|--------|
| | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% |
| YSZ/LSM55 | 48 | - | - | 34 | 18 | - |
| YSZ/LSM73 | 55 | - | - | 44 | 1 | - |
| YSZ/LSM82 | 52 | - | - | 43 | - | 5 |

- LSF-Serie

Die XRD-Analyse des LSF64-Referenzpulvers (Abbildung B.8A) liefert einen rhomboedrischen La-Sr-Fe-Perowskiten, sowie ein Zersetzungsprodukt in Form von hexagonalem $SrFe_2LaO_7$. Das LSF64/YSZ-Mischpulver (Abbildung B.8B) zeigt neben kubischem und tetragonalem ZrO_2 und einem kleinen Anteil des rhomboedrischen La-Sr-Fe-Perowskiten auch einen orthorhombischen Perowskiten mit Gitterkonstanten ähnlich $SrZrO_3$. Mittels Rietveld-Fit konnte nachgewiesen werden, dass es zum Einbau von Fe auf dem Zr-Platz, sowie La auf dem Sr-Platz kommt. Es liegt demnach ein orthorhombischer $(Sr, La)(Zr, Fe)O_3$ -Perowskit vor.

Das LSF82-Referenzpulver (Abbildung B.9A) enthält laut XRD-Analyse den orthorhombischen La-Sr-Fe-Perowskiten, sowie einen kleinen Anteil hexagonale Magnetoplumbit-Phase (vermutlich $(La, Sr)Fe_{12}O_{19}$) als Zersetzungsprodukt. Das LSF82/YSZ-Mischpulver (Abbildung B.9B) zeigt neben kubischem und tetragonalem ZrO_2 und dem orthorhombischen La-Sr-Fe-Perowskiten ebenfalls kleine Anteile der Magnetoplumbit-Phase $(La, Sr)Fe_{12}O_{19}$.

III.3.2.3 Dilatometrie

Da aufgrund der elektronenmikroskopischen, sowie röntgendiffraktometrischen Experimente das LSM82-Material als Favorit hervorgegangen ist, wurden die dilatometrischen Untersuchungen auf eben dieses beschränkt. Abbildung III.3.15 zeigt die Auswertung der Dilatometerkurve der LSM82-Probe. Es weist darauf hin, dass die Sinterung des Perowskiten im Vergleich zum Festelektrolyten YSZ bereits bei geringeren Temperaturen (etwa $900^\circ C$) beginnt.

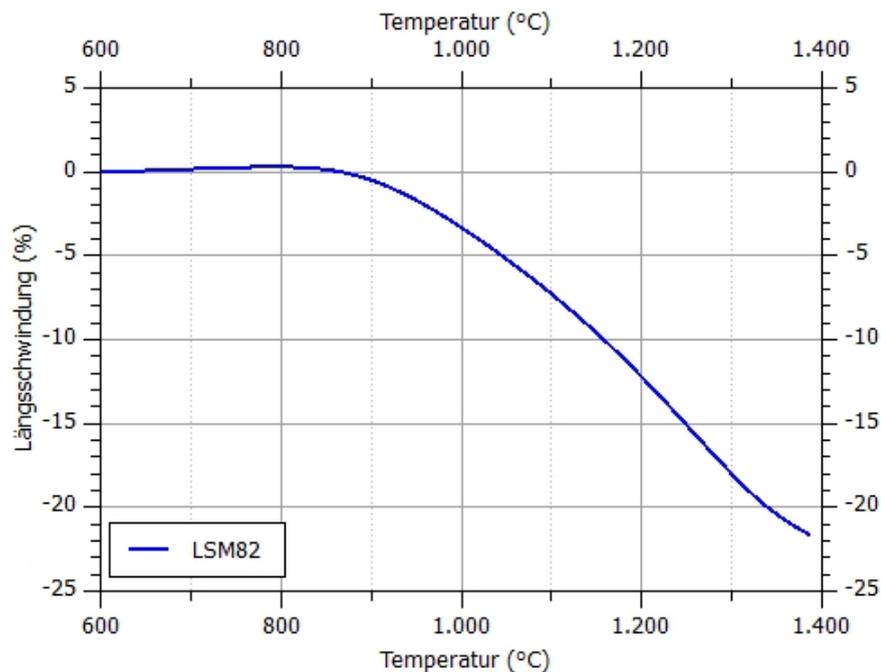


ABBILDUNG III.3.15: Dilatometrische Untersuchung der LSM82-Probe

III.3.2.4 4-Punkt-DC-Messung

Zur elektrischen Charakterisierung wurde der Favorit LSM82 einer 4-Punkt-DC-Messung unterzogen. Die Auswertung ist in Abbildung III.3.16 ersichtliche.

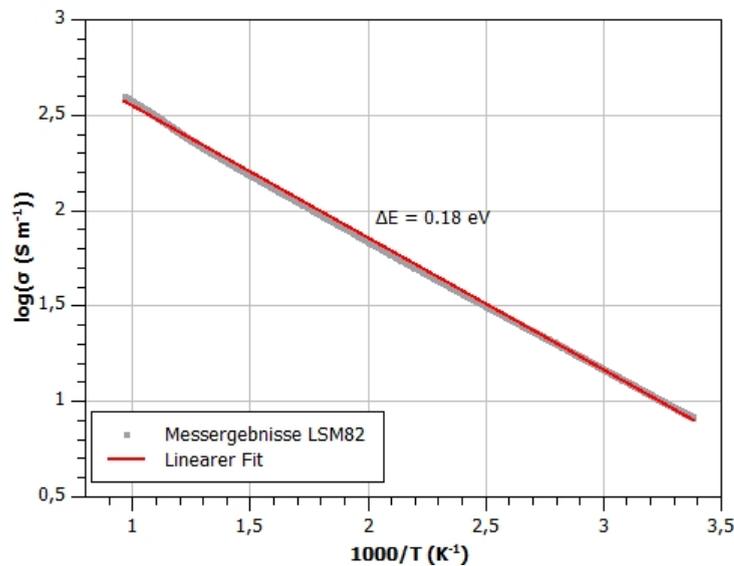


ABBILDUNG III.3.16: Leitfähigkeit der LSM82-Probe

Laut Abbildung III.3.16 ergibt sich bei 600°C eine Leitfähigkeit von 3 S/cm . Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass der gemessene Wert weit unter dem zu erwarteten Wert liegt. Der Grund hierfür ist vermutlich in der Probenherstellung zu suchen. Es kommt möglicherweise aufgrund der hohen Temperaturen beim Sintern zum Abdampfen von Mangan, was in Folge die Leitfähigkeit reduziert.

Kapitel III.4

Zusammenfassung und Diskussion

Dieses Kapitel soll eine Zusammenfassung der experimentell erhaltenen Messergebnisse zur Charakterisierung der Durchisolierungs- und Durchkontaktierungsmaterialien für eine Anwendung in der Lambda-Sonde liefern.

III.4.1 Durchkontaktierung mittels isolierende Keramik/Pt-Schichtaufbau

Strontium-Zirkonat zeigt in Verbindung mit Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid gute Haftungseigenschaften aufgrund von Reaktionsphasen an der Grenzschicht. Es kommt zu keiner Beeinträchtigung der YSZ-Sinterung, allerdings tritt eine Abnahme der tetragonalen und kubischen, sowie eine Zunahme der monoklinen Phase des Zirkonoxids auf. Dies ist vermutlich auf den Einbau von Yttrium in das Gitter des Strontium-Zirkonats zurückzuführen, wodurch es zu einem Mangel an Yttriumoxid im Zirkonoxid kommt. Damit werden kubische und tetragonale Phase destabilisiert. Eine Durchisolierung mittels SZO würde bei einer Schichtdicke von $10\mu m$ einen Widerstand von $2M\Omega$ ergeben. Damit ist das Ziel von mindestens $500k\Omega$ erreicht.

Auch Lanthan-Zirkonat zeigt auf Folien aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid eine gute Haftung, die in diesem Fall nicht auf eine Fremdphase, sondern viel mehr auf eine Mischphase aus LZO und YSZ an der Grenzfläche zurückzuführen ist. Auch hier kommt es zur Destabilisierung der kubischen und tetragonalen Phase des Zirkonoxids in Folge ähnlicher Mechanismen, wie sie für Strontium-Zirkonat vermutet werden. Der Durchisolierungswiderstand mit Hilfe einer Schicht LZO würde bei einer Schichtdicke von $10\mu m$

theoretisch etwa $780k\Omega$ betragen. Auch hier ist also das Ziel von mindestens $500k\Omega$ übertroffen.

Im Gegensatz zu Strontium- und Lanthan-Zirkonat beeinträchtigt Forsterit die Sinterung der YSZ-Folie stark. Die Ursache ist der Einbau von Magnesium aus dem Forsterit in das Zirkonoxid, welches bekannterweise ebenfalls die kubische Phase stabilisiert und damit die Sinterung nach gegebenem Temperaturprofil nicht mehr optimiert ist. Damit ist Forsterit nicht für die Anwendung als Durchisolierungsmaterial geeignet.

III.4.2 Durchkontaktierung mittels in situ-Zirkonatbildung aus der Interaktion zwischen YSZ und Perowskit

Die Untersuchungen der LSM-Serie zeigen für die drei Zusammensetzungen bei Sinterung mit YSZ Reaktionsphasen an den Grenzflächen. Für Lanthan-Strontium-Manganat mit einem Strontium-Gehalt von $50\text{Gew.}\%$ handelt es sich vermutlich im Strontium-Zirkonat, für $20\text{Gew.}\%$ um Lanthan-Zirkonat. Bei der Zusammensetzung mit $30\text{Gew.}\%$ zeigen XRD- und REM-Untersuchung widersprüchliche Angaben: Die XRD-Analyse legt die Bildung von Strontium-Zirkonat nahe, die elektronenmikroskopischen Aufnahme weisen aber auf einen Kontrast hin, der für Lanthan-Zirkonat charakteristisch ist. Alle Zusammensetzungen haben gemein, dass durch die Anwesenheit des LSM-Materials kein tetragonales und monoklines Zirkonoxid mehr vorhanden ist. Dies ist vermutlich auf den Y-Überschuss zurückzuführen, der durch die Zirkonatbildung entsteht, wodurch es zur vermehrten Stabilisierung des kubischen Zirkonoxid kommt. Die Stabilisierung äußert sich auch in vergrößerten Körnern der Zirkonoxid-Folie in unmittelbarer LSM-Schichtnähe.

Aufgrund der guten Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung wurde Lanthan-Strontium-Manganat mit einem Strontium-Gehalt von $20\text{Gew.}\%$ als Favorit identifiziert. Die dilatometrische Evaluierung zeigt allerdings großes Optimierungspotential der Paste, da die Sinterungseigenschaften nicht mit jenen des YSZ-Materials übereinstimmen und es dadurch zu Spannungen im Bauteil kommen kann. Die Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften zeigte eine Leitfähigkeit von $3S/cm$ bei einer Temperatur von $60^\circ C$. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit den Werten der elektrischen Leitfähigkeit von LSM aus der Literatur überein, was auf die Probenvorbereitung zurückzuführen ist, im Zuge derer es vermutlich zum Abdampfen von Mangan führt.

In der LSF-Serie zeigen REM- und XRD-Analyse unterschiedliche Ergebnisse: Während die elektronenmikroskopischen Aufnahmen keine Reaktionsphasen an der Grenzfläche zu

YSZ für beide LSF-Zusammensetzungen zeigt, legt die XRD-Untersuchung der Mischpulver die Anwesenheit eines $(Sr, La)(Zr, Fe)O_3$ -Perowskiten nahe.

Kapitel III.5

Ausblick

Dieses Kapitel soll, beruhend auf den Ergebnissen der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit, einen Ausblick für zukünftige Untersuchungen bezüglich der Anwendung von Keramik in der Durchkontaktierung der Lambdasonde geben.

Um eine Durchkontaktierung mittels Schichtaufbau von isolierendem Material und Platin zu realisieren, scheint Lanthan-Zirkonat ein viel versprechendes Durchisolierungsmaterial zu sein. Es weist gute Haftungseigenschaften auf Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid auf und einen ausreichend großen Durchisolierungswiderstand für die angewendeten Lochdimensionen. Optimierungsbedarf gibt es noch hinsichtlich der Wärmeausdehnung des Lanthan-Zirkonats, um Spannungen im Bauteil zu vermeiden.

Untersuchungen der Durchkontaktierung mittels leitfähiger Perowskite legen Lanthan-Manganat mit einem Strontium-Gehalt von 20Gew.% nahe. Bei Ko-Sinterung mit YSZ weist es an der Grenzfläche eine Reaktionsphase in Form von Lanthan-Zirkonat auf, welches die Aufgabe der Durchisolierung übernehmen kann. Auch hier muss die Wärmeausdehnung des Materials optimiert werden.

Anhang A

Elektronenmikroskopische Aufnahmen

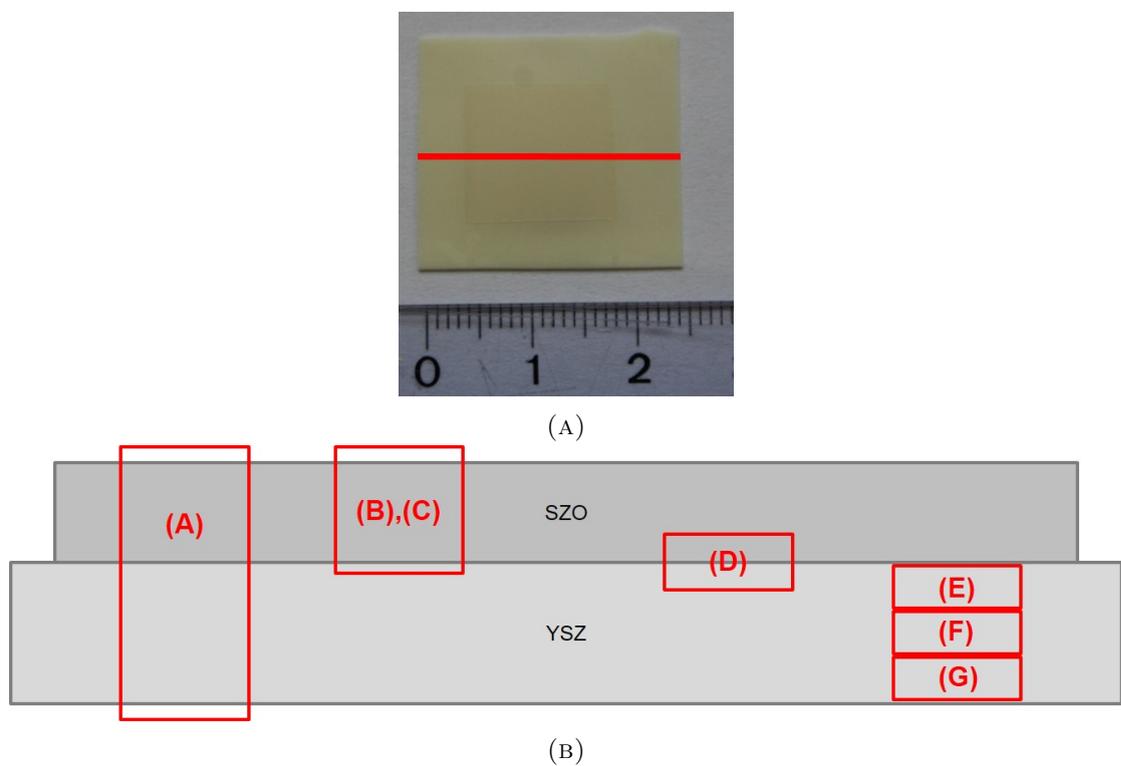


ABBILDUNG A.1: (A) Fotografische Aufnahme des SZO/YSZ-Schichtverbunds. Die rote Linie kennzeichnet den Bereich, dessen Querschnitt im REM betrachtet wurde. (B) Spezifizierung der elektronenmikroskopisch untersuchten Bereich des Querschnitts.

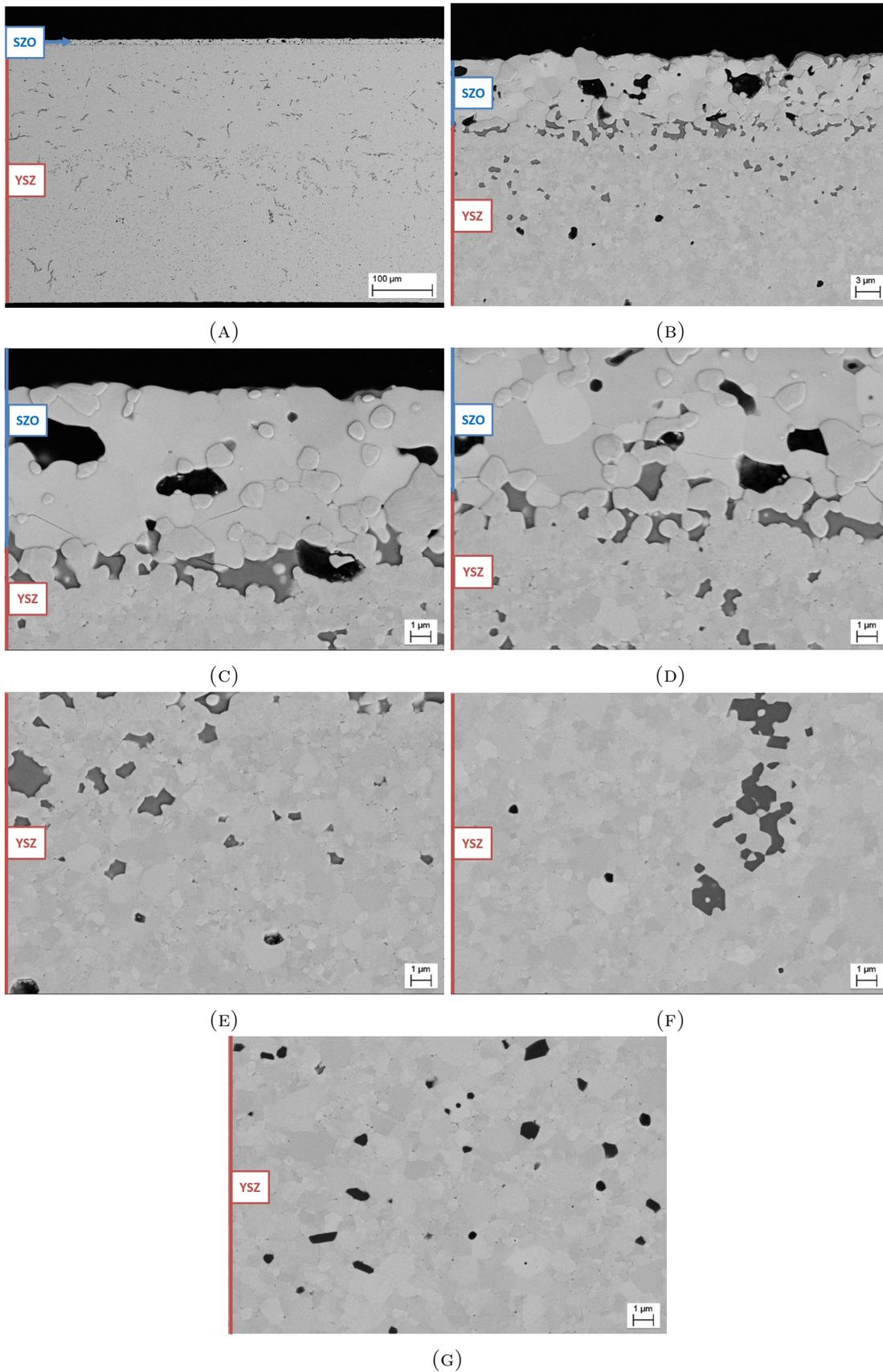


ABBILDUNG A.2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des SZO/YSZ-Schichtverbunds (Probenbereiche gemäß Abbildung A.1)

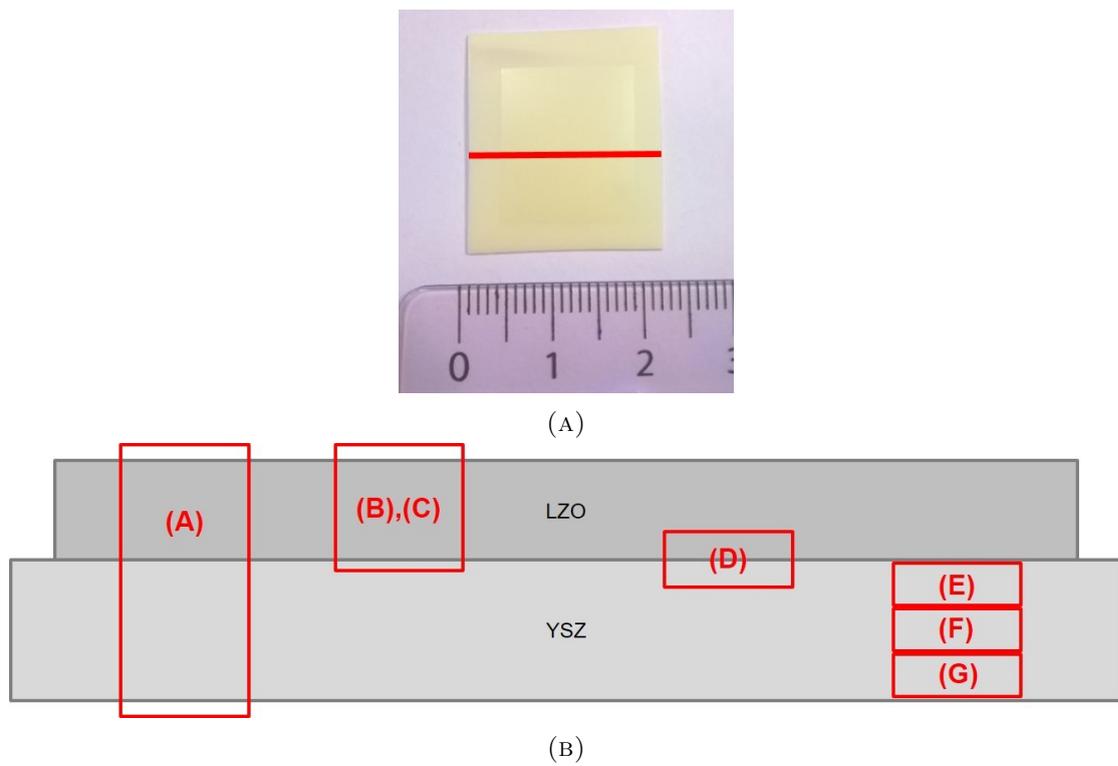


ABBILDUNG A.3: (A) Fotografische Aufnahme des LZO/YSZ-Schichtverbunds. Die rote Linie kennzeichnet den Bereich, dessen Querschnitt im REM betrachtet wurde. (B) Spezifizierung der elektronenmikroskopisch untersuchten Bereich des Querschnitts.

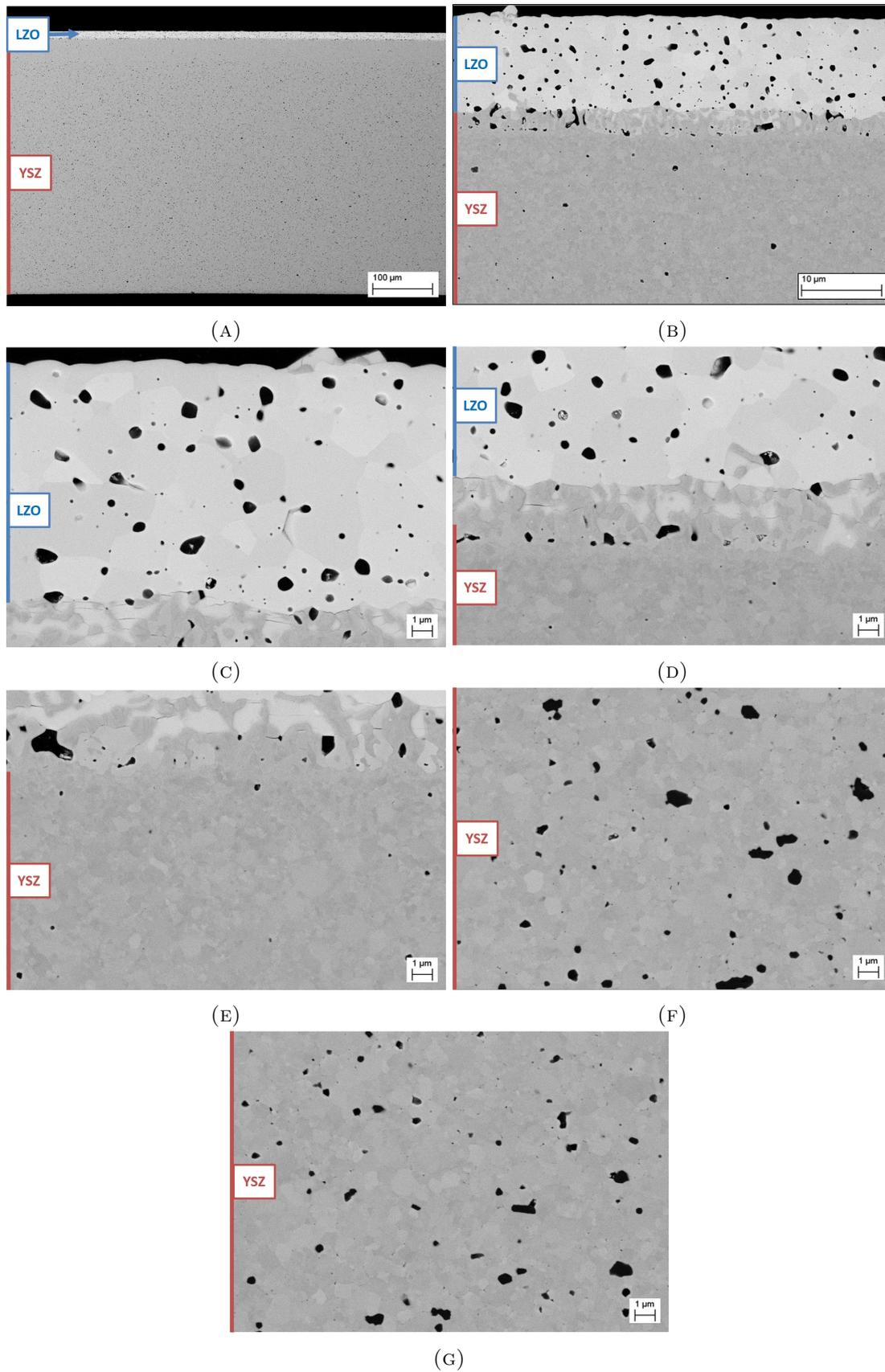


ABBILDUNG A.4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des LZO/YSZ-Schichtverbunds (Probenbereiche gemäß Abbildung A.3)

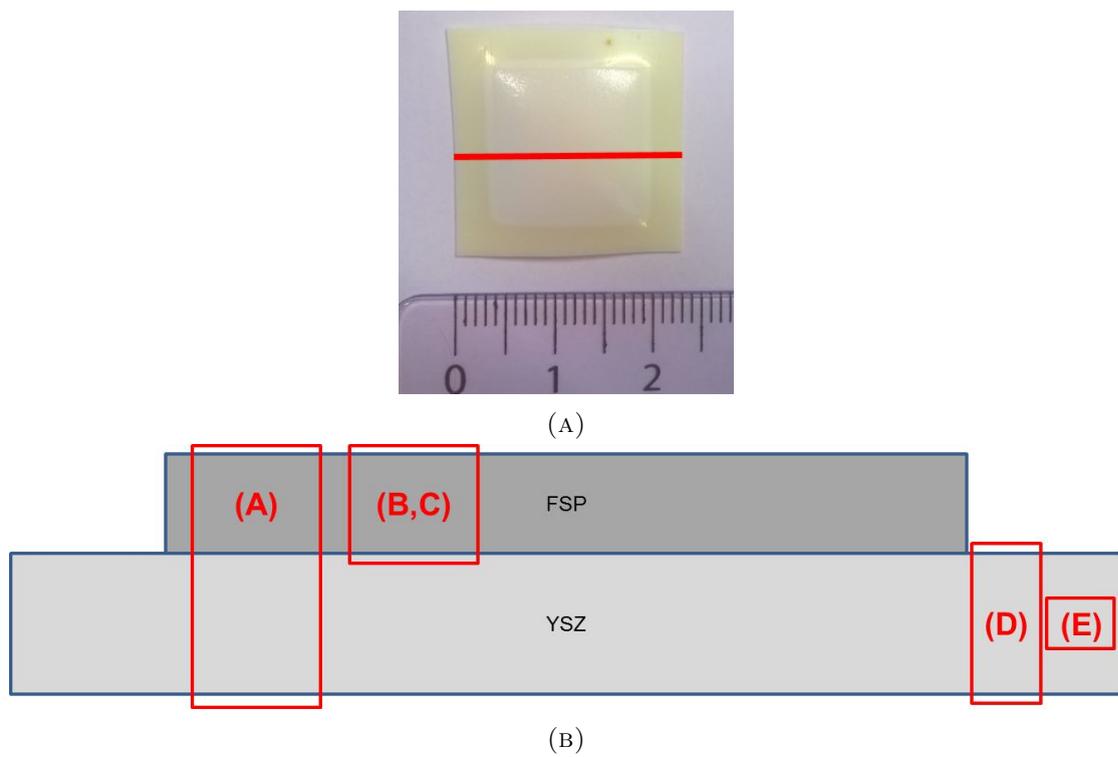


ABBILDUNG A.5: (A) Fotografische Aufnahme des FSP/YSZ-Schichtverbunds. Die rote Linie kennzeichnet den Bereich, dessen Querschnitt im REM betrachtet wurde.
(B) Spezifizierung der elektronenmikroskopisch untersuchten Bereich des Querschnitts.

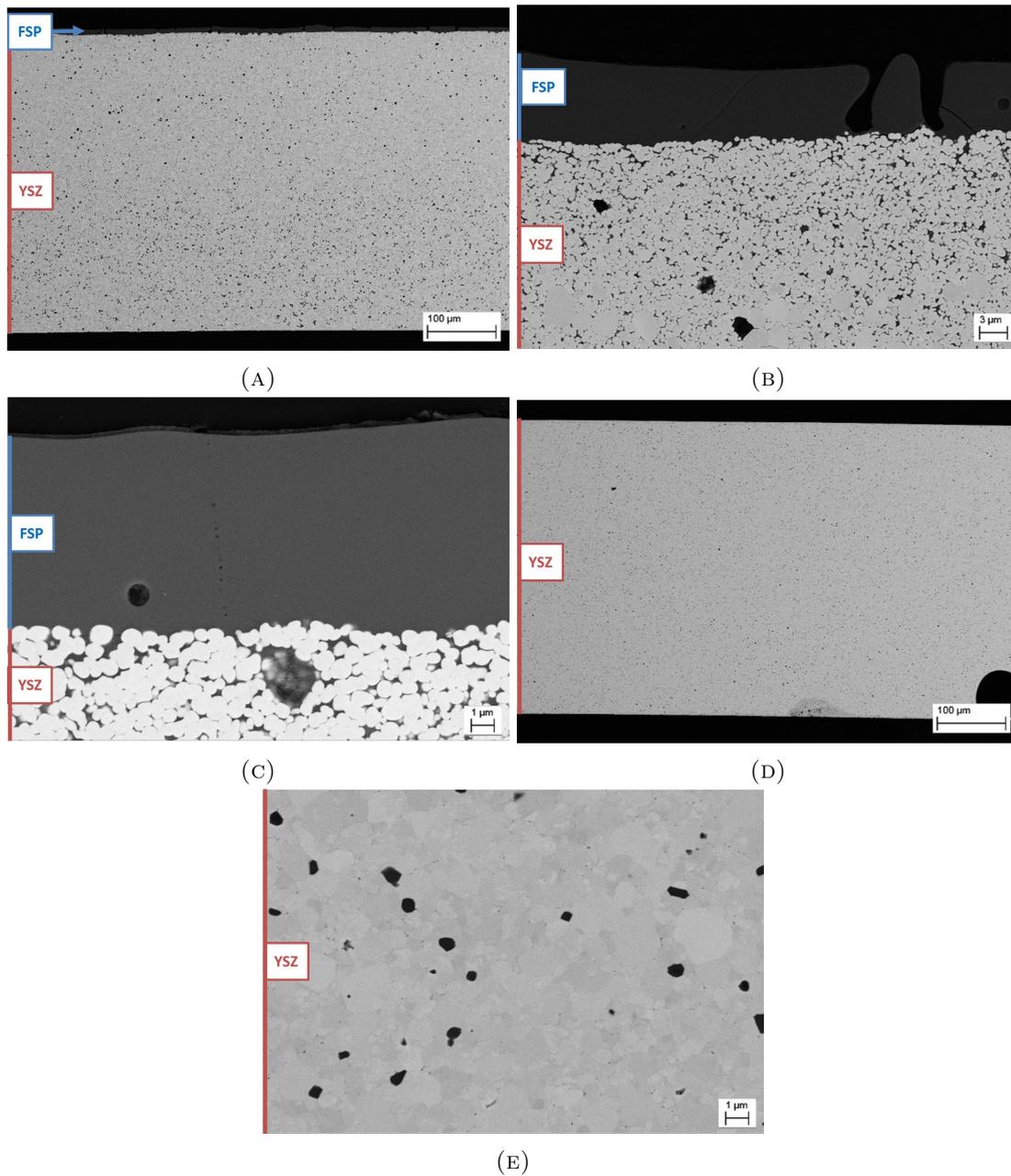


ABBILDUNG A.6: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des FSP/YSZ-Schichtverbunds (Probenbereiche gemäß Abbildung A.5)

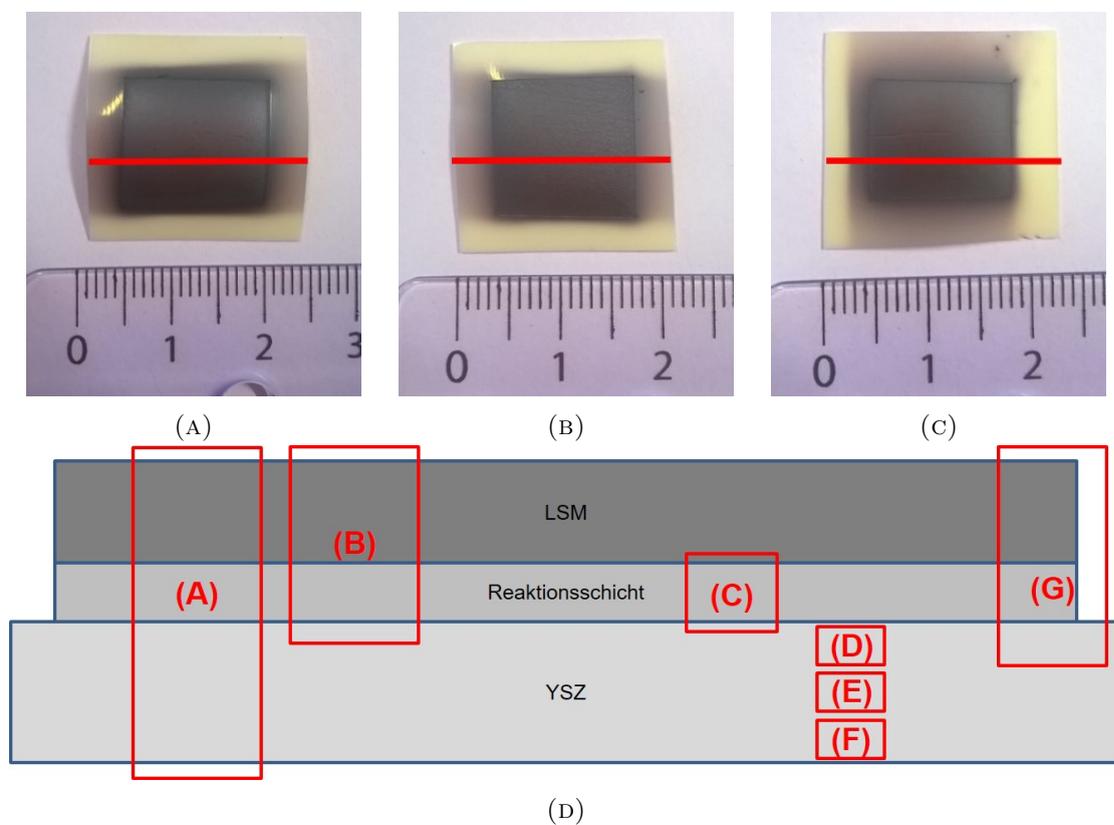


ABBILDUNG A.7: Fotografische Aufnahme des (A) LSM55 (B) LSM73 (C) LSM82/YSZ-Schichtverbunds. Die rote Linie kennzeichnet den Bereich, dessen Querschnitt im REM betrachtet wurde.

(D) Spezifizierung der elektronenmikroskopisch untersuchten Bereich des Querschnitts

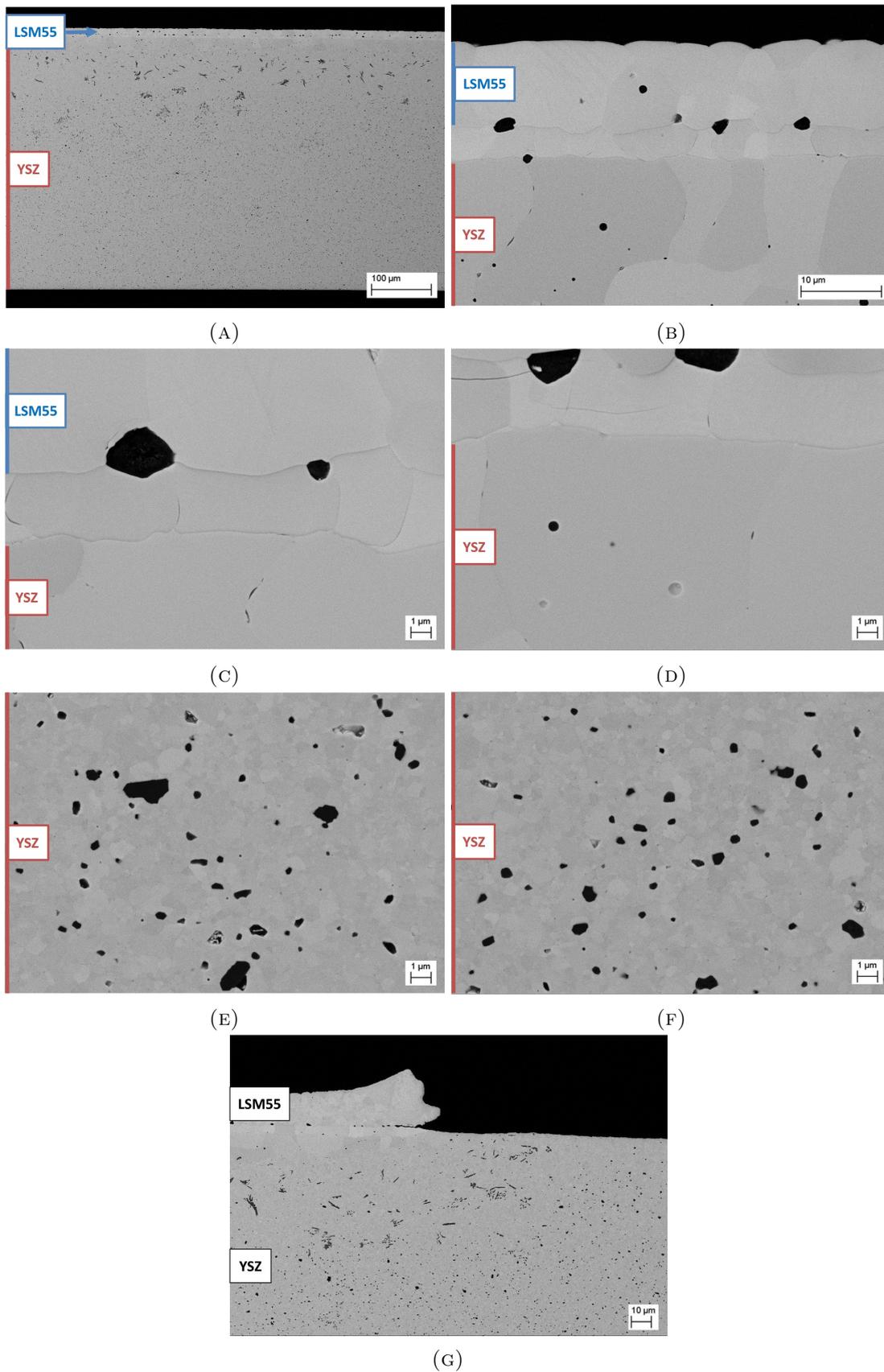


ABBILDUNG A.8: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des LSM55/YSZ-Schichtverbunds (Probenbereiche gemäß Abbildung A.7)

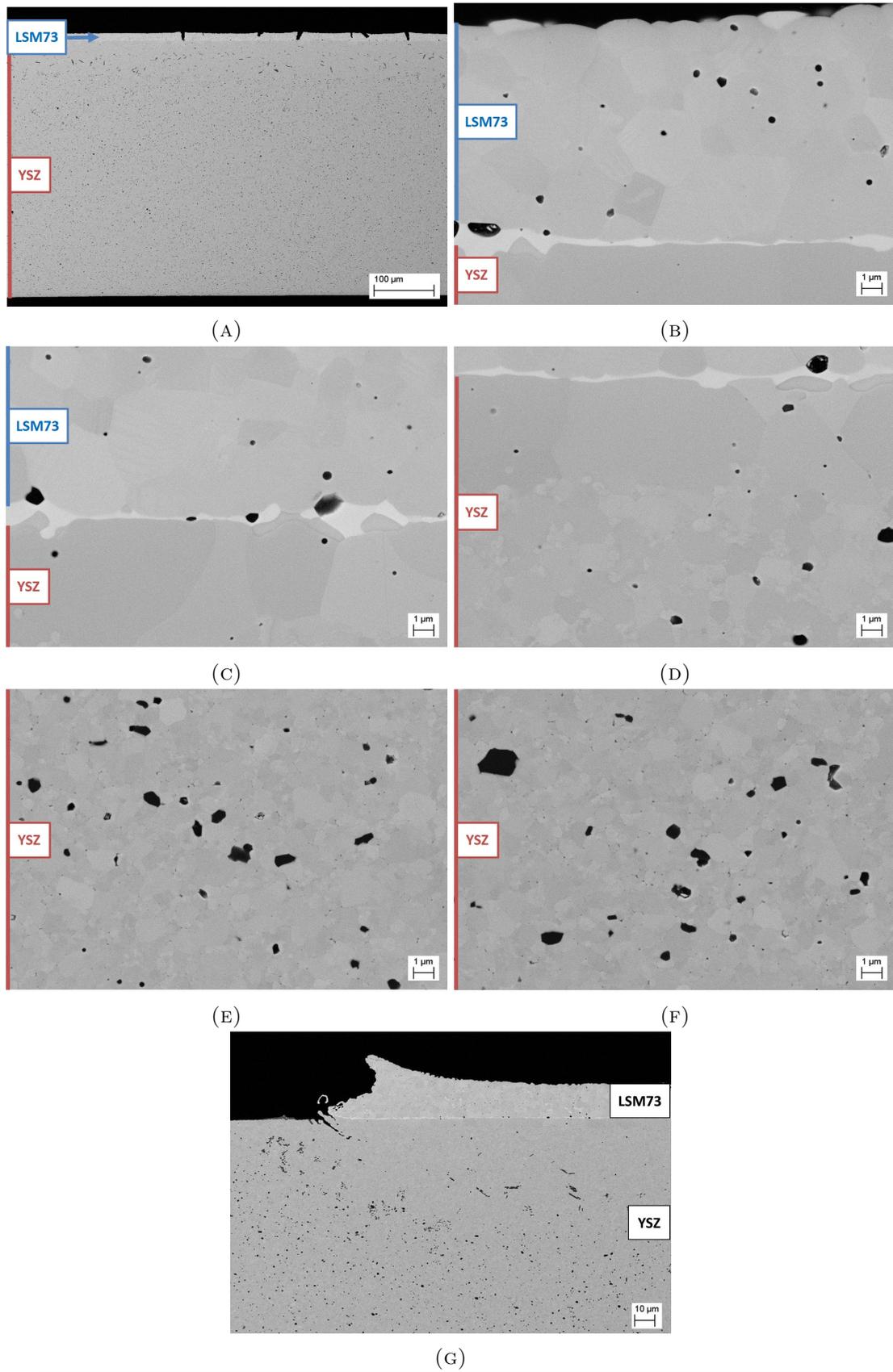


ABBILDUNG A.9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des LSM73/YSZ-Schichtverbunds (Probenbereiche gemäß Abbildung A.7)

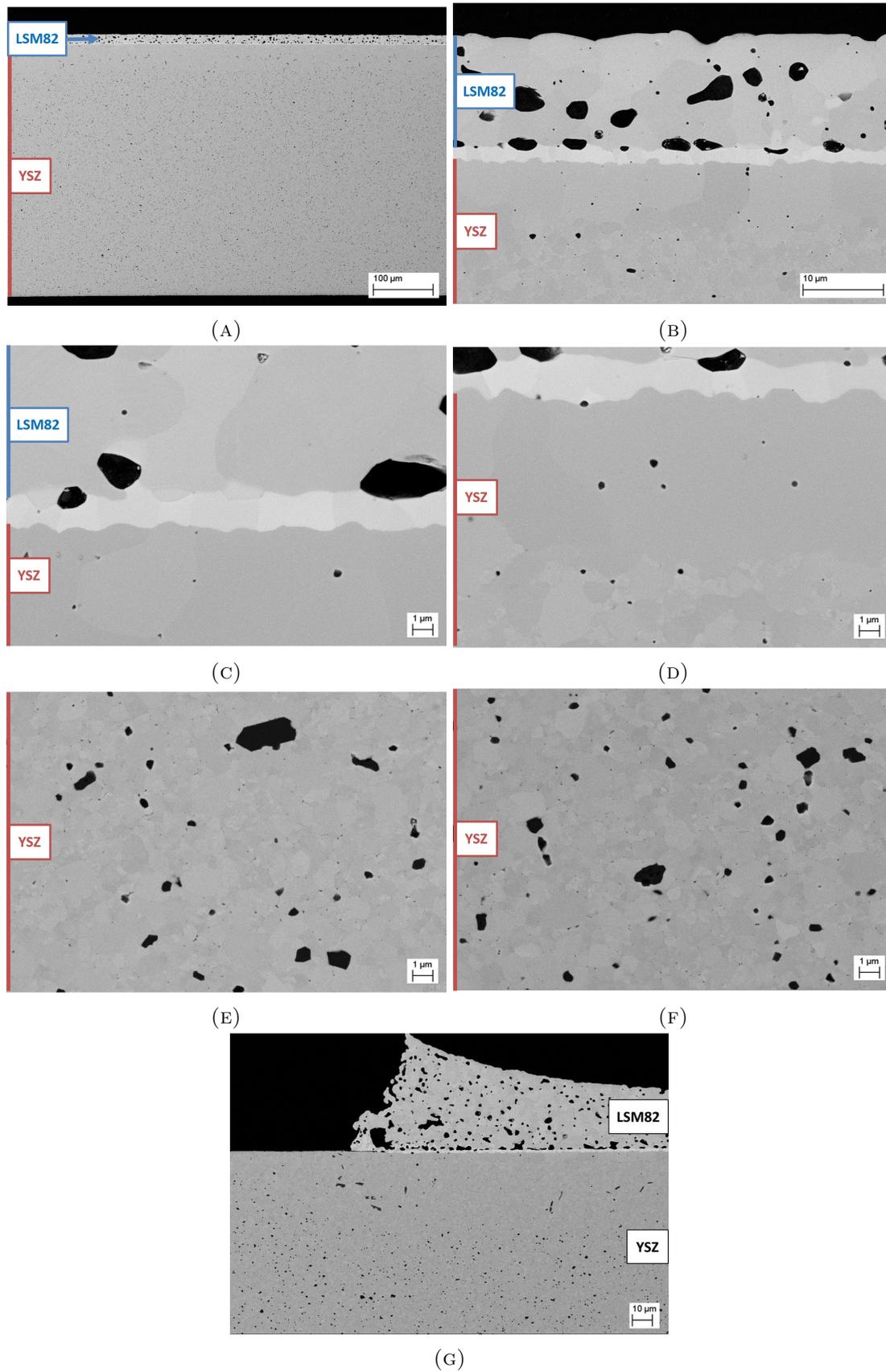


ABBILDUNG A.10: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des LSM82/YSZ-Schichtverbunds (Probenbereiche gemäß Abbildung A.7)

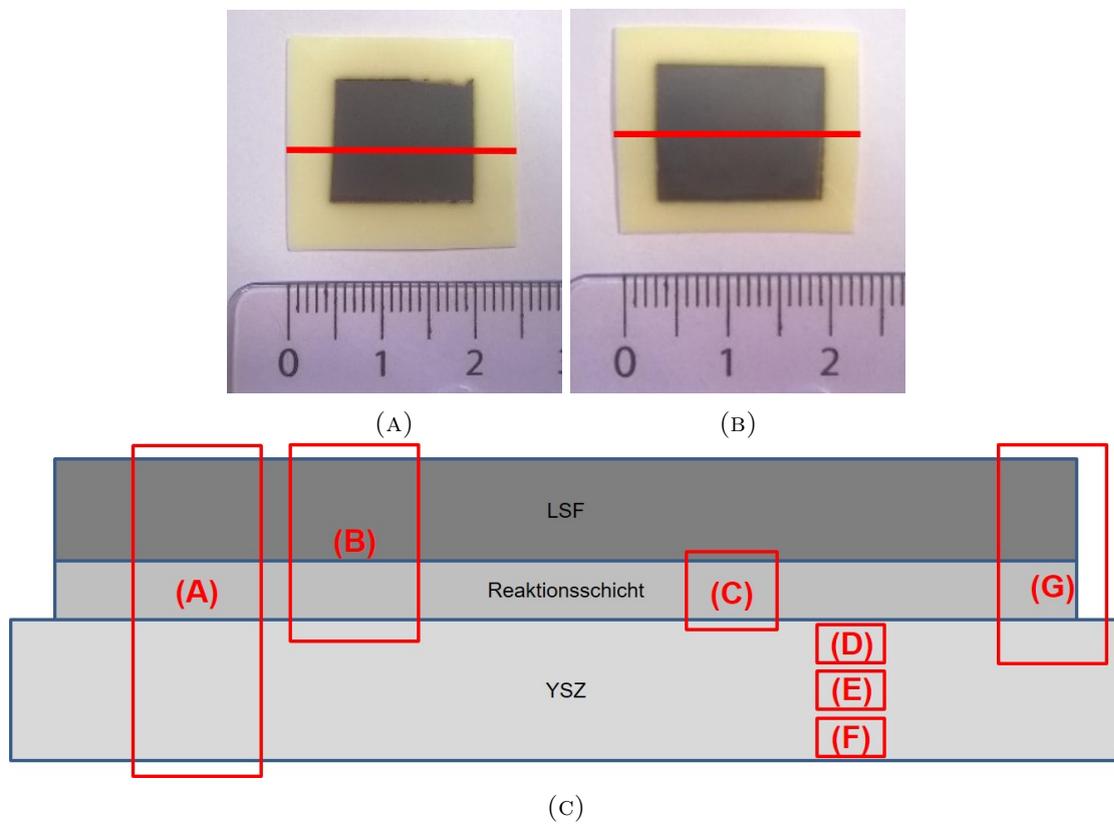


ABBILDUNG A.11: Fotografische Aufnahme des (A) LSF64 (B) LSF82/YSZ-Schichtverbunds. Die rote Linie kennzeichnet den Bereich, dessen Querschnitt im REM betrachtet wurde.

(B) Spezifizierung der elektronenmikroskopisch untersuchten Bereich des Querschnitts

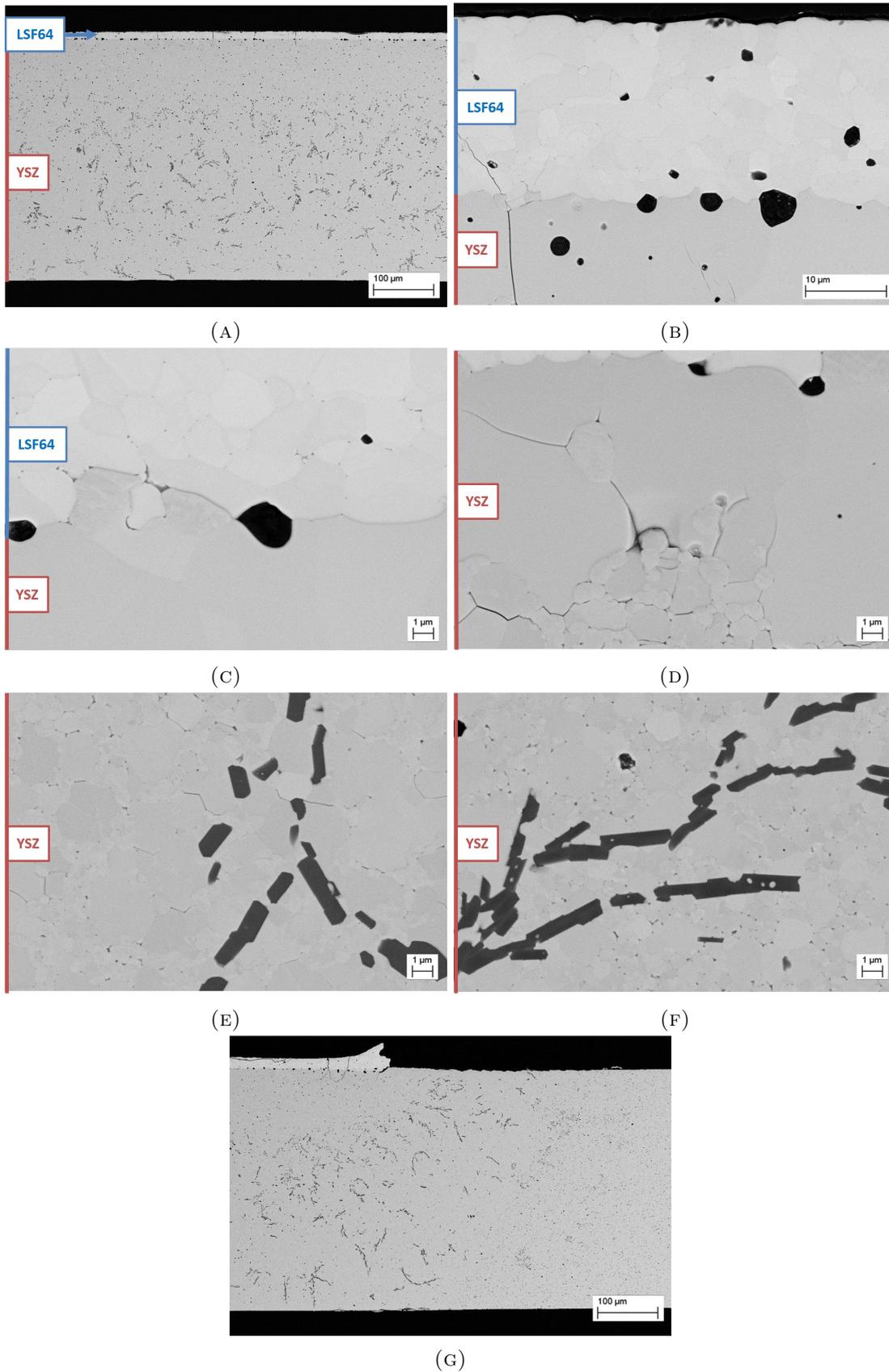


ABBILDUNG A.12: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des LSF64/YSZ-Schichtverbunds (Probenbereiche gemäß Abbildung A.11)

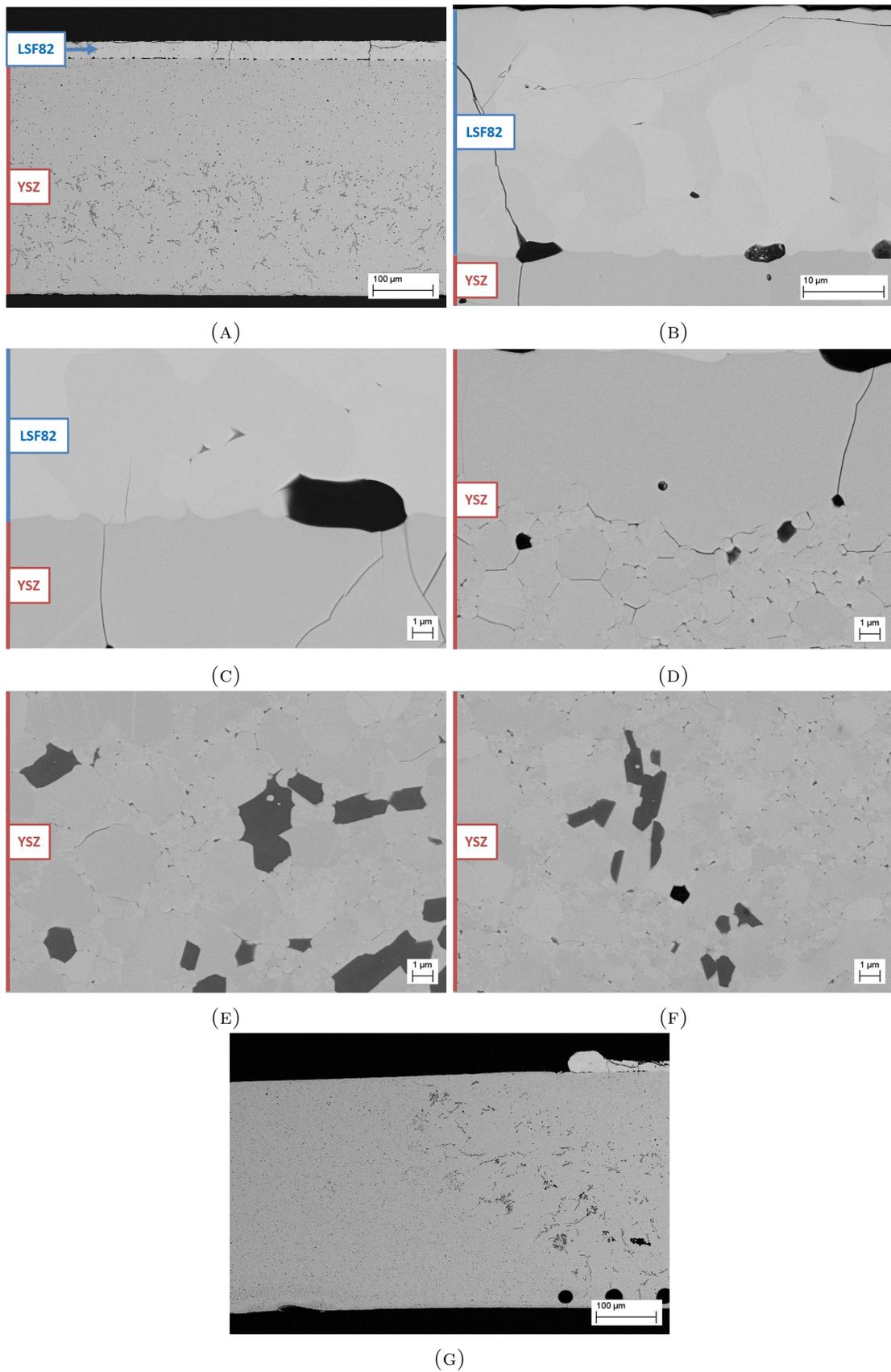


ABBILDUNG A.13: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des LSF82/YSZ-Schichtverbunds (Probenbereiche gemäß Abbildung A.11)

Anhang B

Röntgendiffraktometrie (XRD)

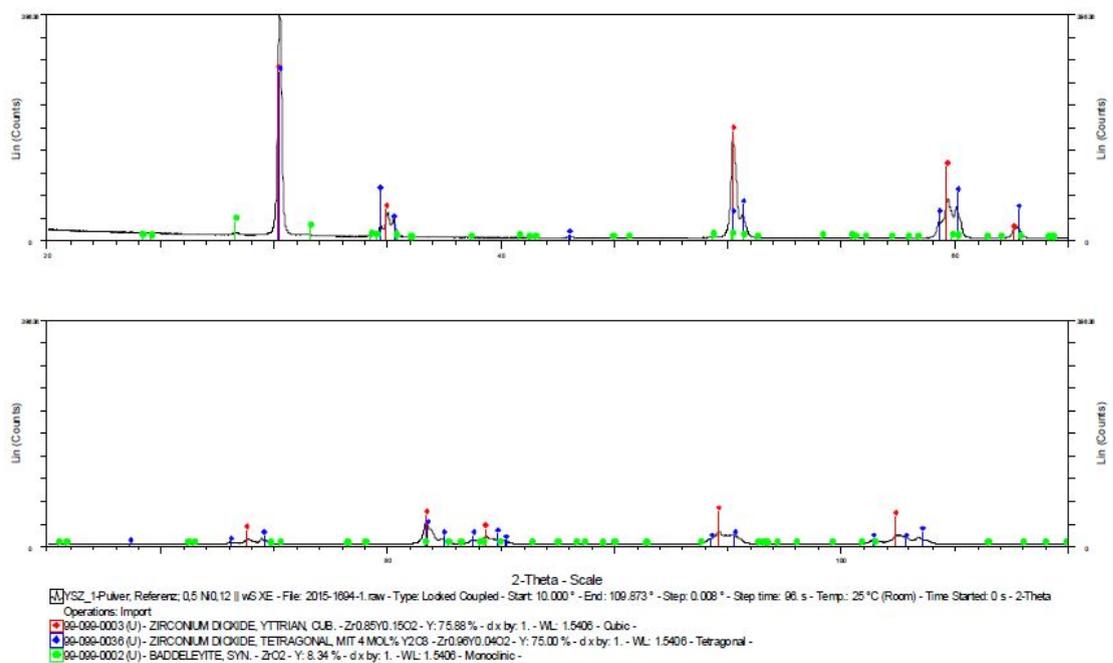
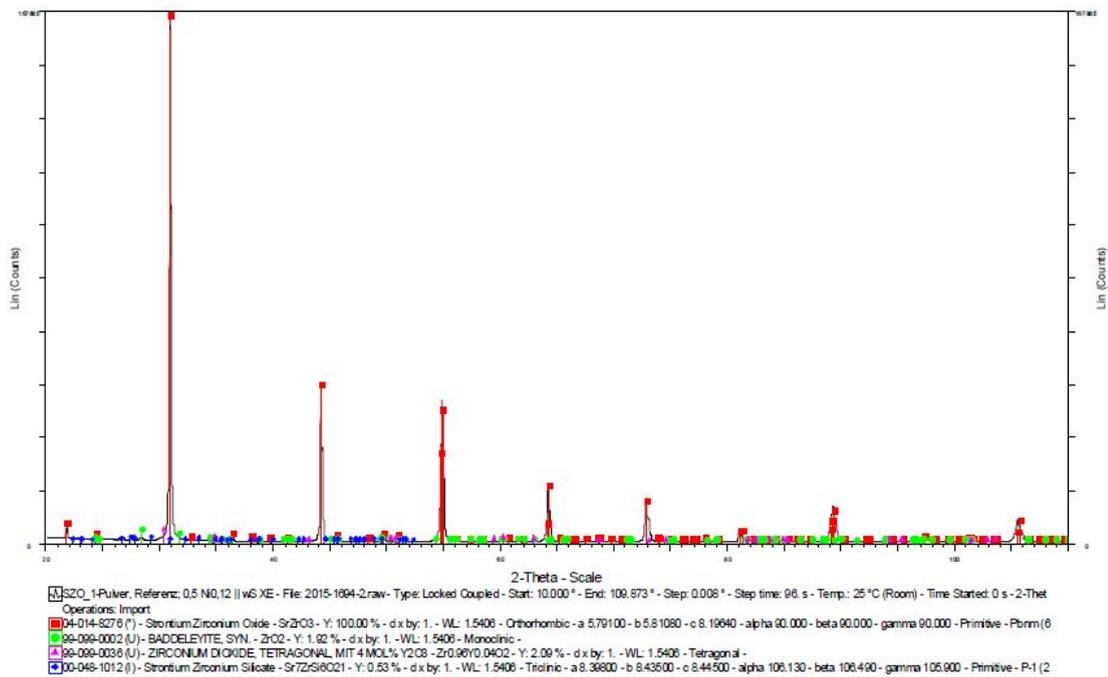
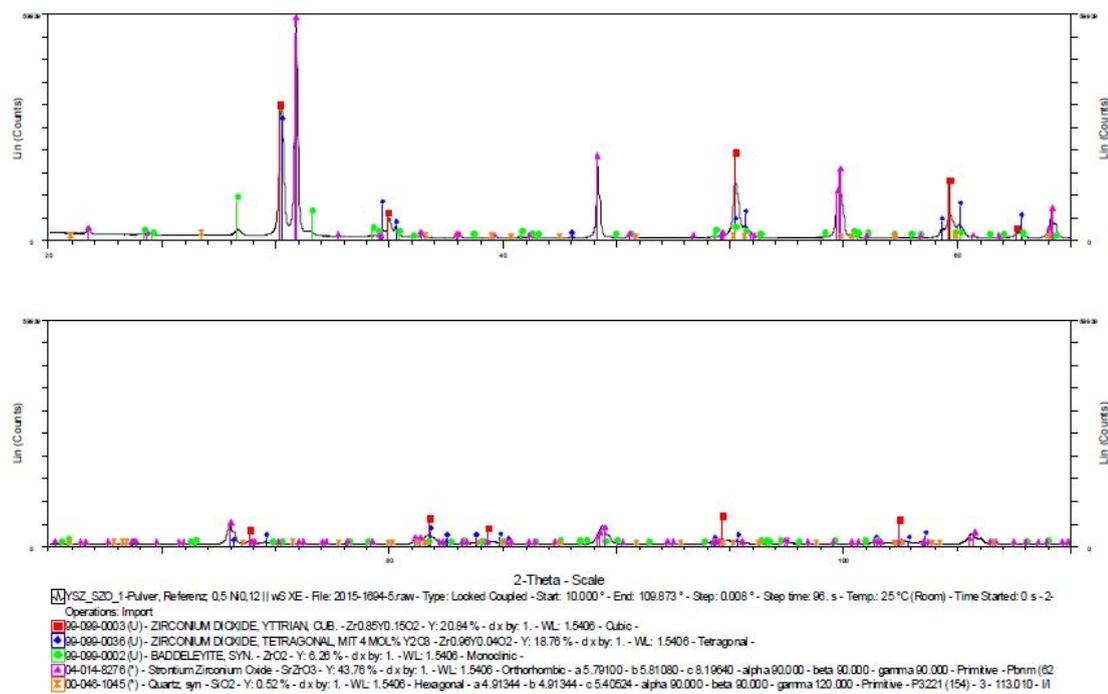


ABBILDUNG B.1: Röntgendiffraktogramm des YSZ-Referenzpulvers

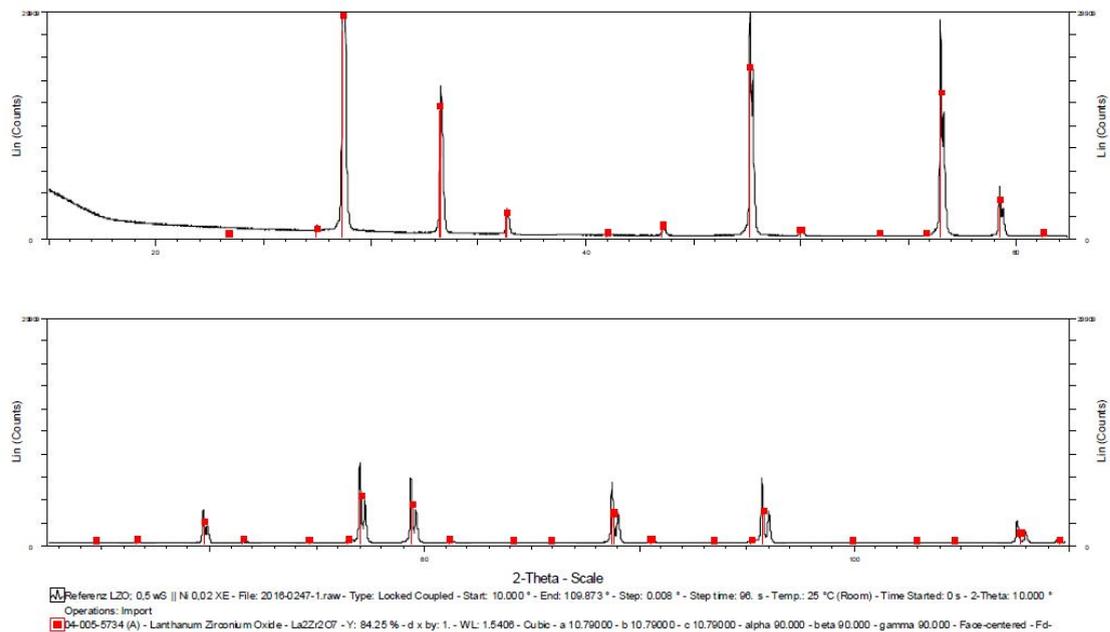


(A)

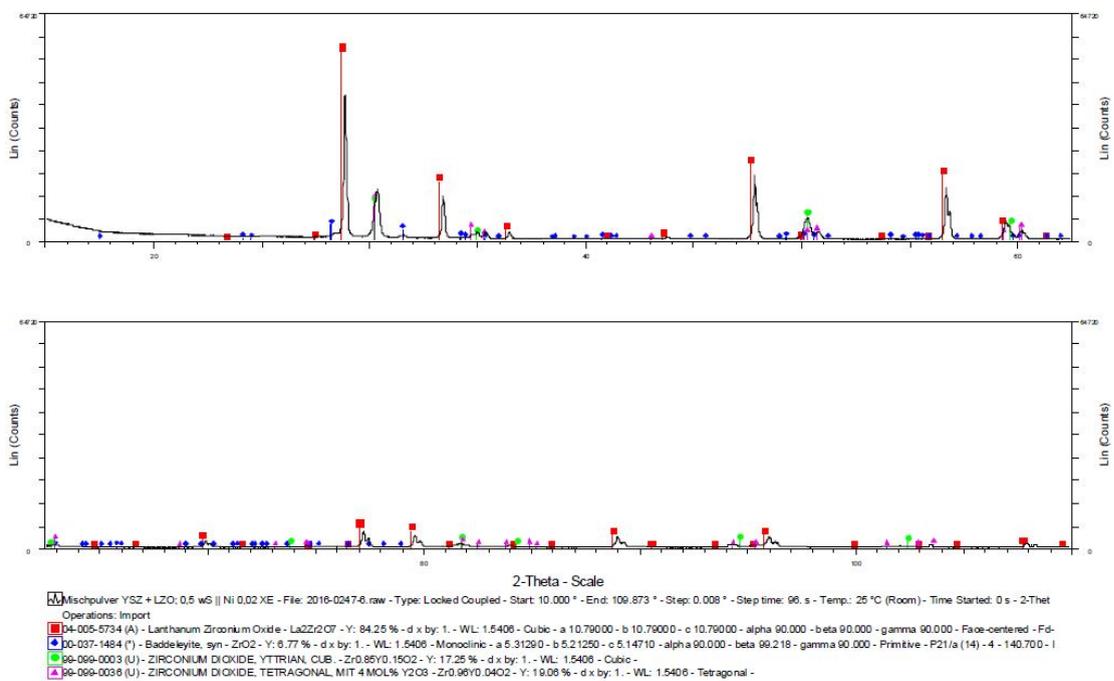


(B)

ABBILDUNG B.2: Röntgendiffraktogramm (A) des SZO-Referenzpulvers und (B) des SZO/YSZ-Mischpulvers

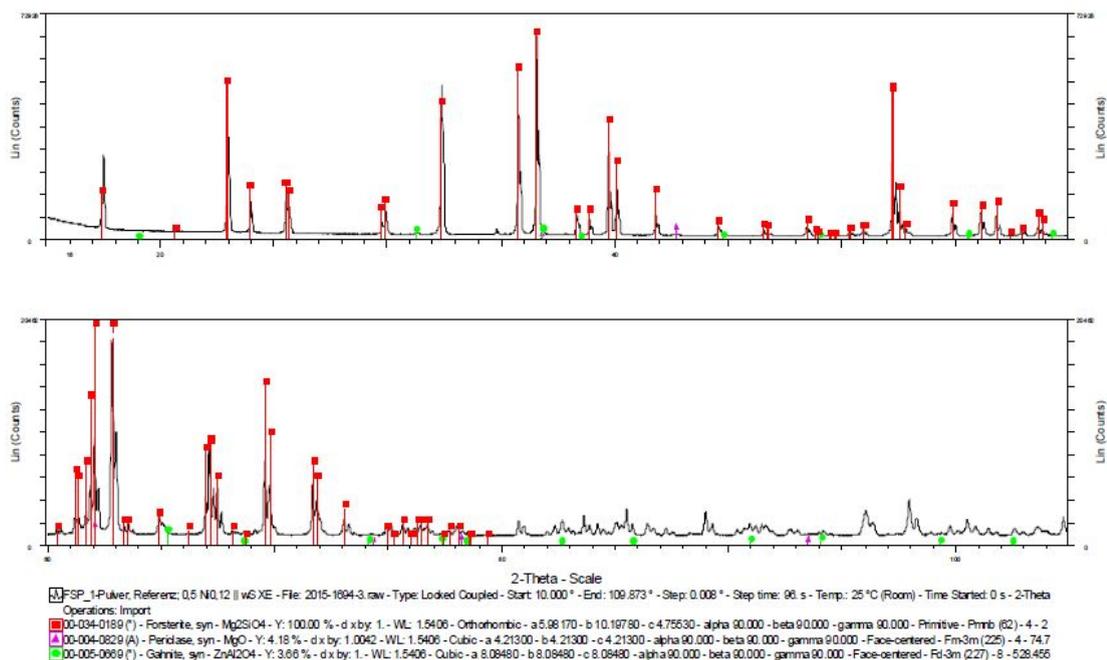


(A)

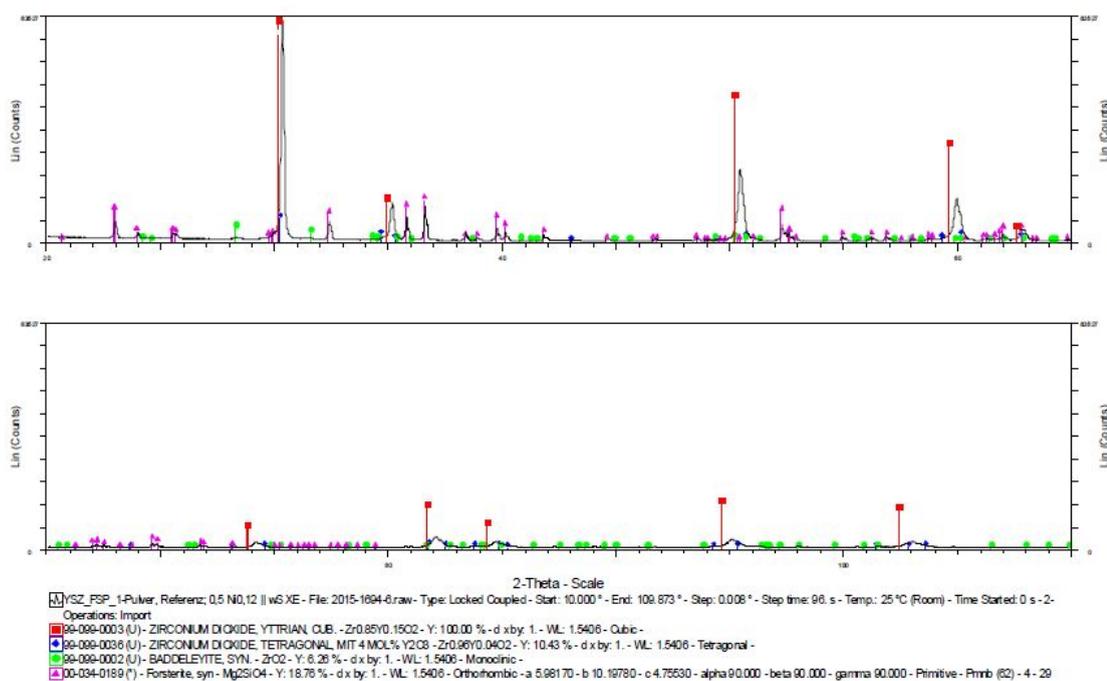


(B)

ABBILDUNG B.3: Röntgendiffraktogramm (A) des LZO-Referenzpulvers und (B) des LZO/YSZ-Mischpulvers

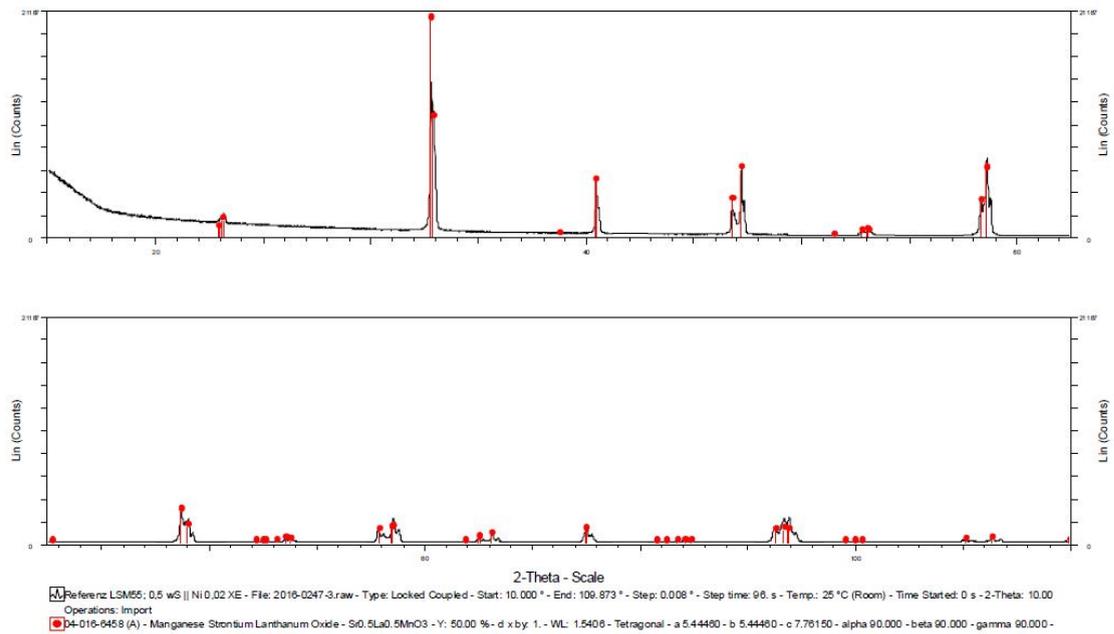


(A)

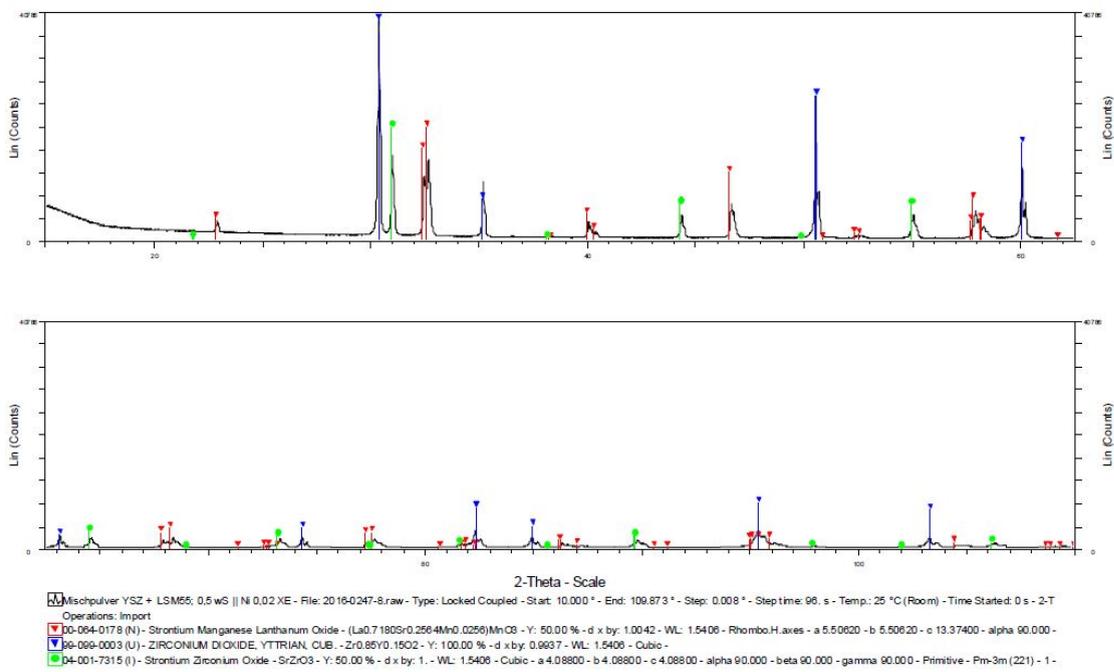


(B)

ABBILDUNG B.4: Röntgendiffraktogramm (A) des FSP-Referenzpulvers und (B) des FSP/YSZ-Mischpulvers

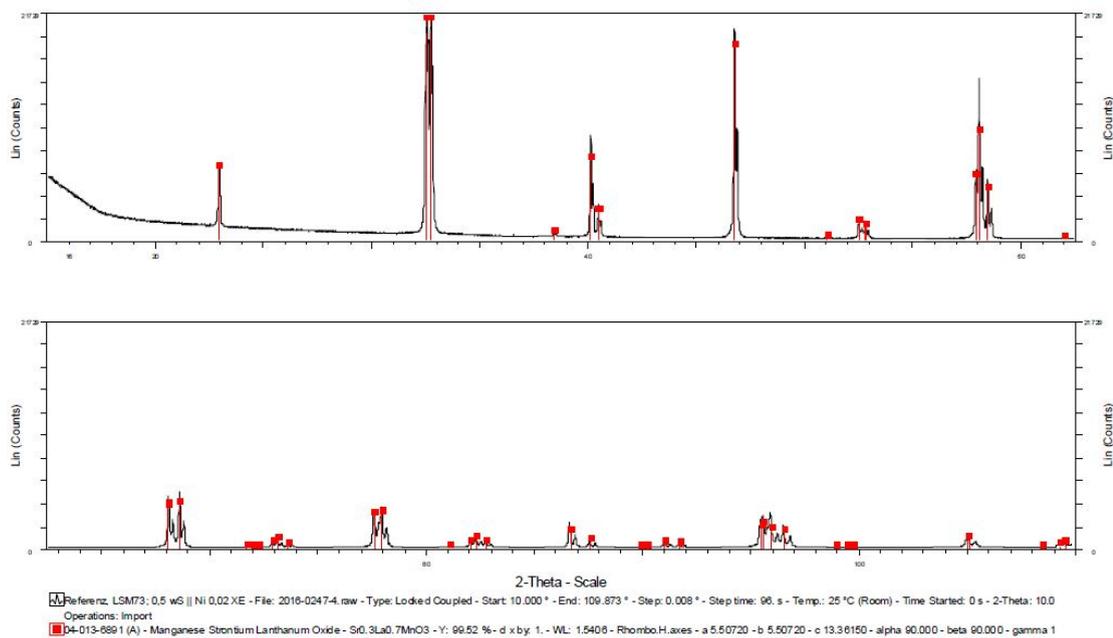


(A)

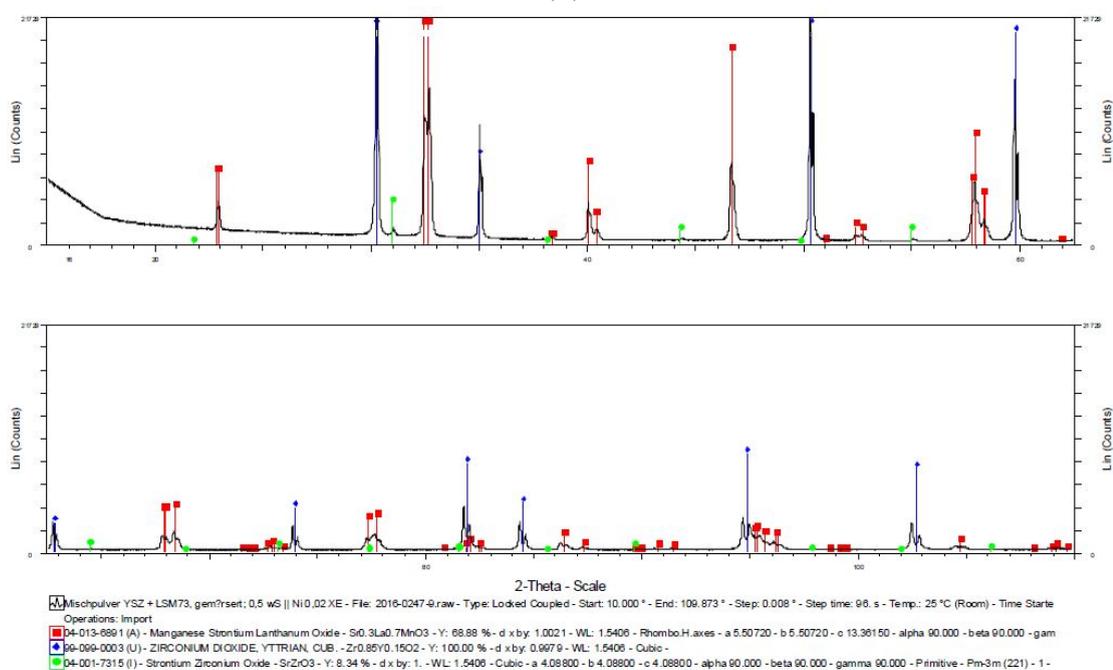


(B)

ABBILDUNG B.5: Röntgendiffraktogramm (A) des LSM55-Referenzpulvers und (B) des LSM55/YSZ-Mischpulvers

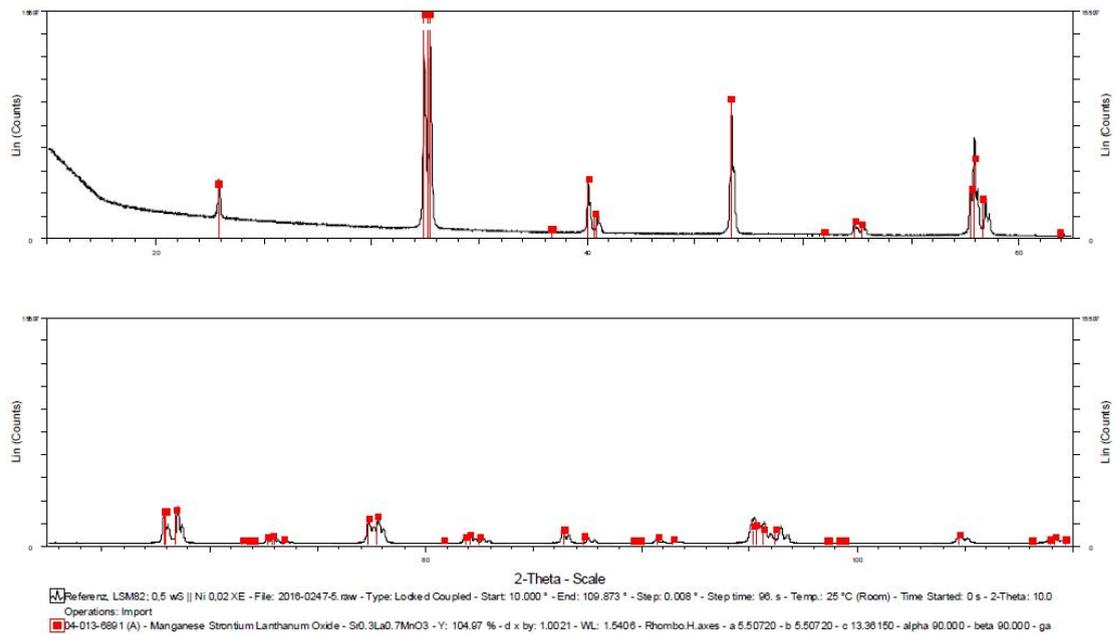


(A)

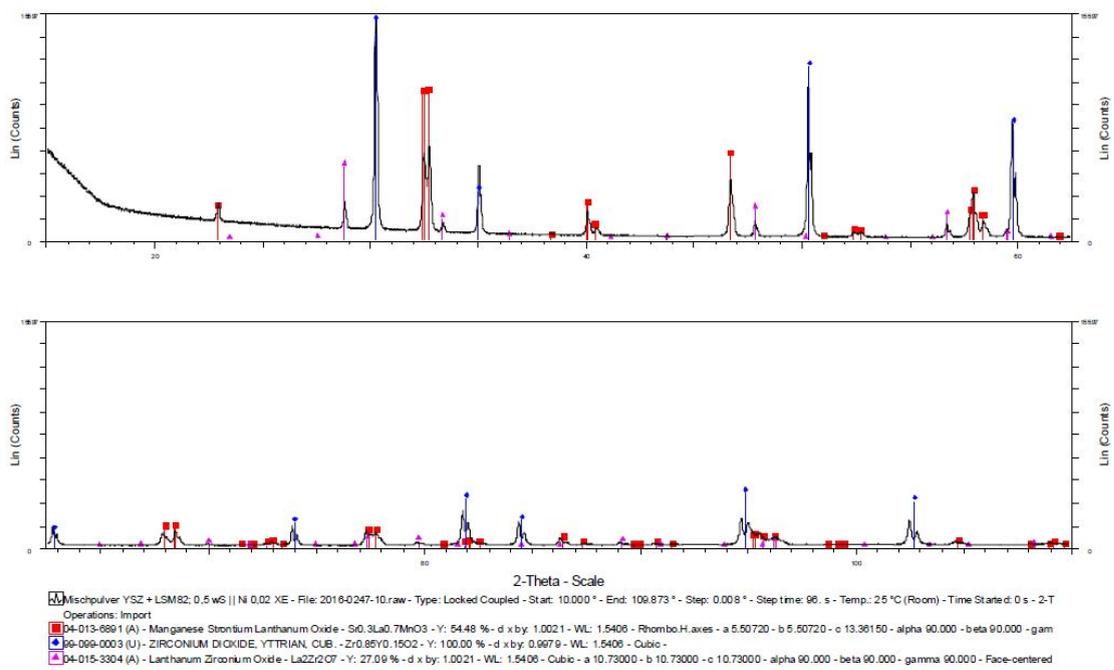


(B)

ABBILDUNG B.6: Röntgendiffraktogramm (A) des LSM73-Referenzpulvers und (B) des LSM73/YSZ-Mischpulvers

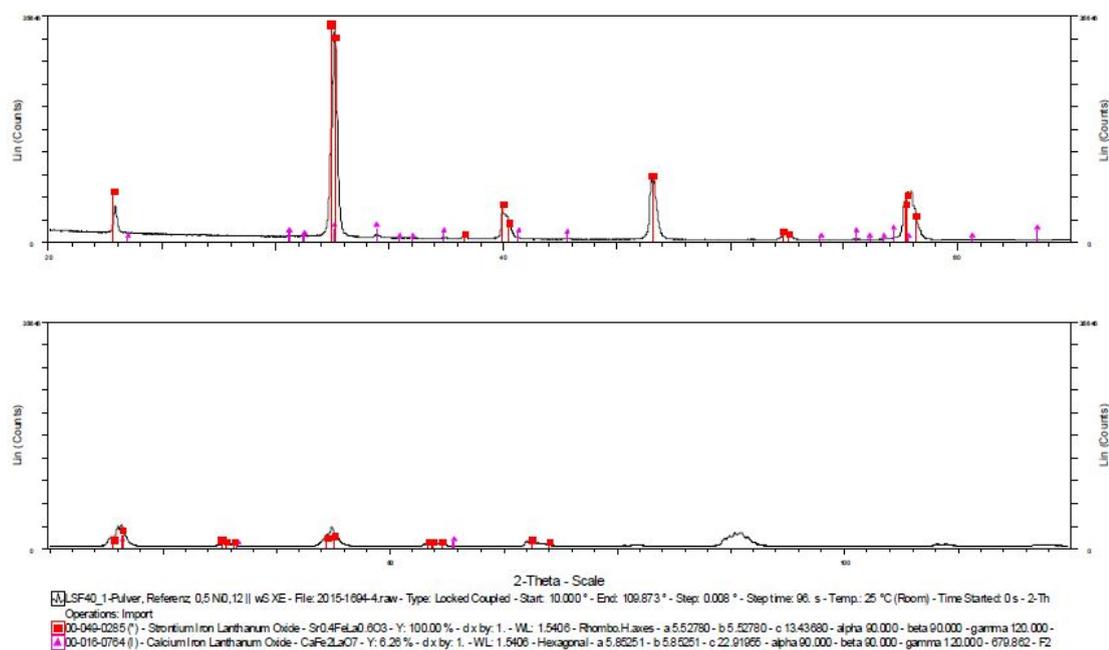


(A)

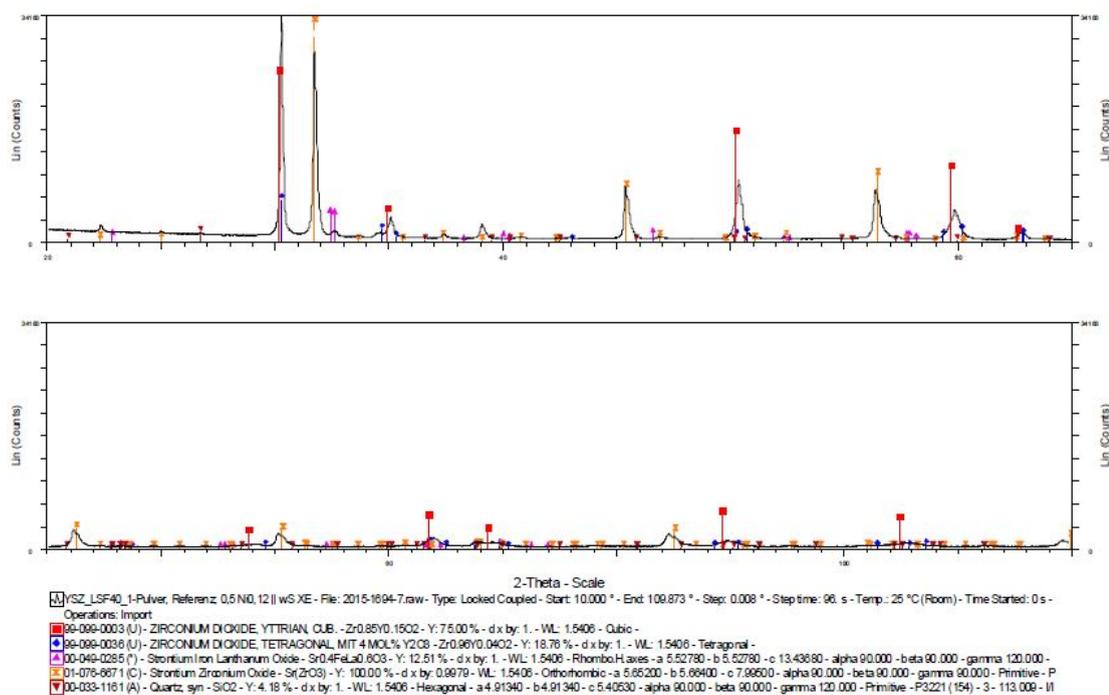


(B)

ABBILDUNG B.7: Röntgendiffraktogramm (A) des LSM82-Referenzpulvers und (B) des LSM82/YSZ-Mischpulvers

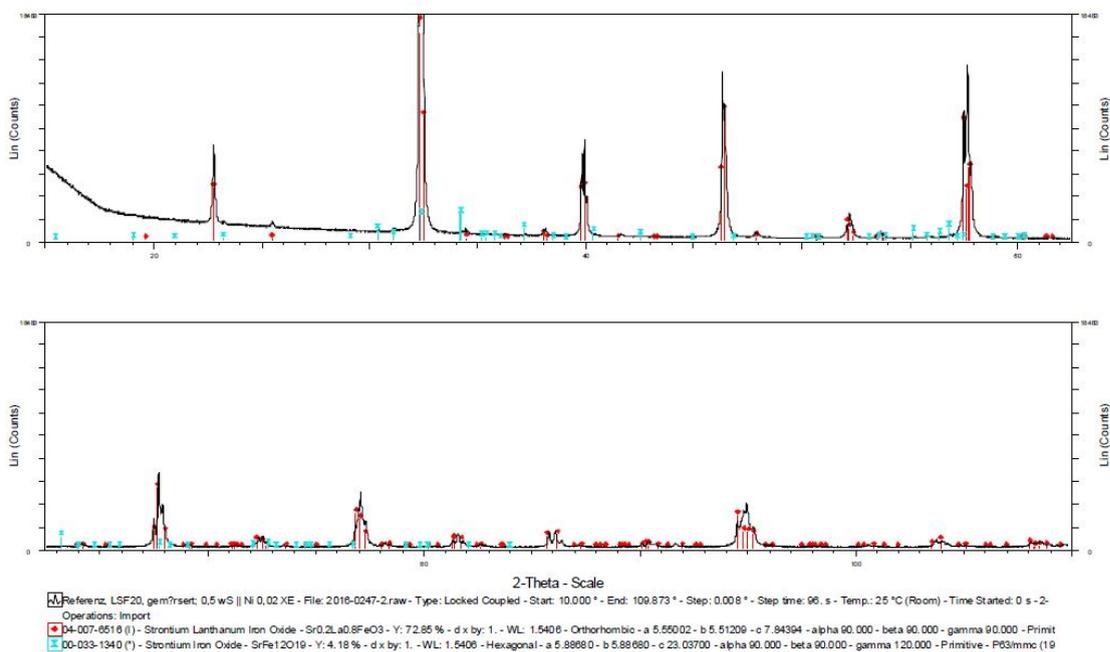


(A)

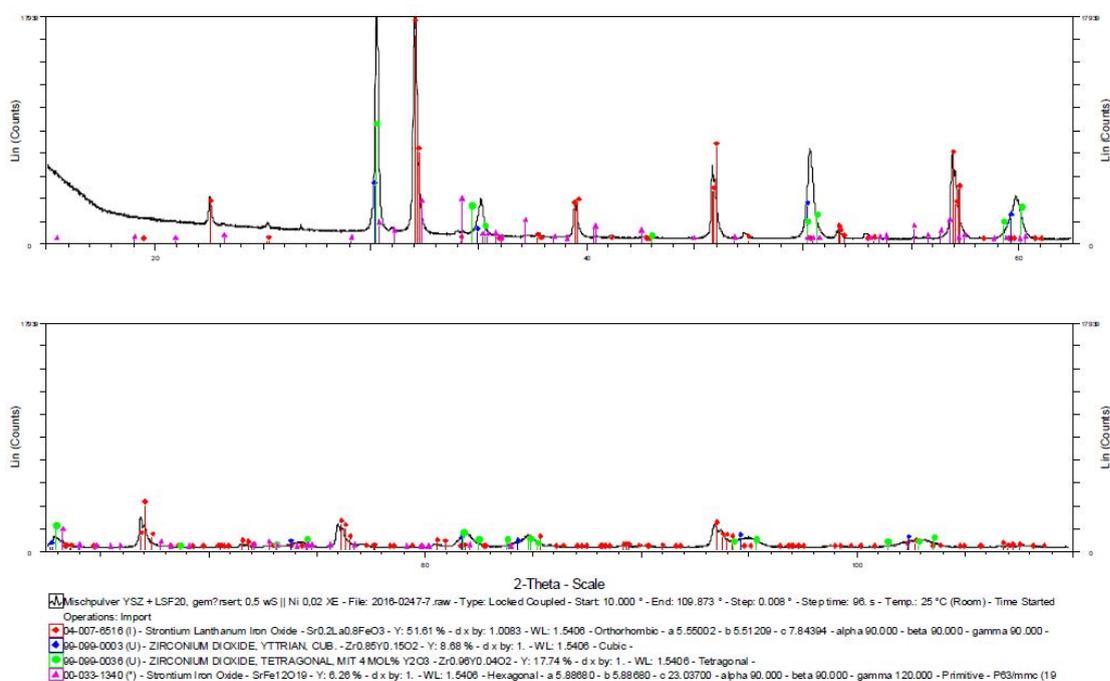


(B)

ABBILDUNG B.8: Röntgendiffraktogramm (A) des LSF64-Referenzpulvers und (B) des LSF64/YSZ-Mischpulvers



(A)



(B)

ABBILDUNG B.9: Röntgendiffraktogramm (A) des LSF82-Referenzpulvers und (B) des LSF82/YSZ-Mischpulvers

Literaturverzeichnis

- [1] Mark Levy. Crystal structure and defect properties in ceramic materials, 2005.
- [2] T. Ishihara. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Fuel Cells and Hydrogen Energy. Springer, 2009. ISBN 978-0-387-77707-8.
- [3] Ewald Werner, Erhard Hornbogen, Norbert Jost, and Gunther Eggeler. *Keramische Werkstoffe*, pages 321–333. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016. ISBN 978-3-642-53950-3. doi: 10.1007/978-3-642-53950-3_21. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-53950-3_21.
- [4] R. Telle H. Scholze. *Keramik*. 7. Auflage. Springer, 2007. ISBN 978-3-540-63273-3.
- [5] M. Al Daroukh, V.V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, and I. Arual Raj. Oxides of the {AMO₃} and {A₂MO₄}-type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. *Solid State Ionics*, 158(1–2):141 – 150, 2003. ISSN 0167-2738. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00773-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00773-7). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273802007737>.
- [6] F. Schäfer R. van Basshuysen. *Handbuch Verbrennungsmotor*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Vieweg, 2015. ISBN 9783658046781.
- [7] Robert Bosch GmbH Ed. *Bosch Automotive Electrics and Automotive Electronics*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Vieweg, 2007. ISBN 9783658017842.
- [8] K. Borgeest. *Elektronik in der Fahrzeugtechnik*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Vieweg, 2010. ISBN 9783834805485.
- [9] L. Stiny. *Passive elektronische Bauelemente*. Springer Vieweg, 2015. ISBN 97-3658086527.
- [10] Wen Ma, Daniel E. Mack, Robert Vaßen, and Detlev Stöver. Perovskite-type strontium zirconate as a new material for thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(8):2630–2635, 2008. ISSN 1551-2916. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02472.x. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02472.x>.

- [11] K. Kurosaki S. Kobayashi T. Matsuda, S. Yamanaka. High temperature phase transitions of $\{\text{SrZrO}_3\}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 351(1-2):43 – 46, 2003.
- [12] G. Di Girolamo, F. Marra, M. Schioppa, C. Blasi, G. Pulci, and T. Valente. Evolution of microstructural and mechanical properties of lanthanum zirconate thermal barrier coatings at high temperature. *Surface and Coatings Technology*, 268:298 – 302, 2015. ISSN 0257-8972. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.067>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897214006781>. 6th Rencontres Internationales de la Projection Thermique.
- [13] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, 1976.
- [14] Grégoire Witz, Valery Shklover, Walter Steurer, Sharath Bachegowda, and Hans-Peter Bossmann. Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings studied by rietveld refinement of x-ray powder diffraction patterns. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(9):2935–2940, 2007. ISSN 1551-2916. doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x>.
- [15] O. Yonemochi T. Noguchi, T. Okubo. Reactions in the system $\{\text{ZrO}_2\text{-SrO}\}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(4):178–181, 1969.
- [16] D.J. Weidner Y. Zhao. Thermal expansion of $\{\text{SrZrO}_3\}$ and $\{\text{BaZrO}_3\}$ perovskites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 18(5):294–301, 1991.
- [17] N. van der Puil F.W. Poulsen. Phase relations and conductivity of $\{\text{Sr}\}$ - and $\{\text{La}\}$ -zirconates. *Solid State Ionics*, 53:777 – 783, 1992.
- [18] P.H. Larsen, M. Mogensen, P.V. Hendriksen, S. Linderorth, and M. Chen. Removal of impurity phases from electrochemical devices. March 5 2009. URL <https://google.com/patents/W02009027100A1?cl=fi>. WO Patent App. PC-T/EP2008/007,097.
- [19] I. Chorkendorff M. Mogensen T. Andersen, K.V. Hansen. Strontium zirconate as silicon and aluminum scavenger in yttria stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 190(1):82 – 87, 2011.
- [20] M.J. Maloney. Thermal barrier coating systems and materials. September 4 2001. URL <http://www.google.com/patents/US6284323>. US Patent 6,284,323.

- [21] X.Z. Wang, X.Y. Liu, A. Javed, C. Zhu, and G.Y. Liang. Phase transition behavior of yttria-stabilized zirconia from tetragonal to monoclinic in the lanthanum zirconate/yttria-stabilized zirconia coupled-system using molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 207:309 – 314, 2015. ISSN 0167-7322. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.053>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215300039>.
- [22] X.Y. Liu, X.Z. Wang, A. Javed, C. Zhu, and G.Y. Liang. The effect of sintering temperature on the microstructure and phase transformation in tetragonal {YSZ} and {LZ/YSZ} composites. *Ceramics International*, 42(2, Part A):2456 – 2465, 2016. ISSN 0272-8842. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.046>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215019240>.
- [23] Benedikt Reinsch. Synthese und charakterisierung von niedrig sinterndem forsterit für die plastische formgebung. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2012.
- [24] W.R. Scott B.C. Tofield. Oxidative nonstoichiometry in perovskites, an experimental survey; the defect structure of an oxidized lanthanum manganite by powder neutron diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 10(3):183 – 194, 1974.
- [25] San Ping Jiang. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Materials Science*, 43(21): 6799–6833, 2008. doi: 10.1007/s10853-008-2966-6. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2966-6>.
- [26] R. Moriche, D. Marrero-López, F.J. Gotor, and M.J. Sayagués. Chemical and electrical properties of {LSM} cathodes prepared by mechanosynthesis. *Journal of Power Sources*, 252:43 – 50, 2014. ISSN 0378-7753. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.093>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313019368>.
- [27] J.A.M. van Roosmalen and E.H.P. Cordfunke. Chemical reactivity and interdiffusion of {(La, Sr)MnO₃} and {(Zr, Y)O₂}, solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials. *Solid State Ionics*, 52(4):303 – 312, 1992. ISSN 0167-2738. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90177-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(92)90177-Q). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016727389290177Q>.
- [28] Koho Yang, Jung-Hsiung Shen, Kai-Yun Yang, I.-Ming Hung, Kuan-Zong Fung, and Moo-Chin Wang. Formation of {La₂Zr₂O₇} or {SrZrO₃} on cathode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 159(1):63 – 67, 2006. ISSN 0378-7753. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.049>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306007282>. Special

issue including selected papers from the 3rd International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005, Singapore, Malaysia) and the Summer School on Synthesis of Nanostructured Materials for Polymer Batteries (Augustów, Poland) together with regular papers.

- [29] T. Striker, J.A. Ruud, Y. Gao, W.J. Heward, and C. Steinbruchel. A-site deficiency, phase purity and crystal structure in lanthanum strontium ferrite powders. *Solid State Ionics*, 178(21–22):1326 – 1336, 2007. ISSN 0167-2738. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2007.06.011>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016727380700210X>.
- [30] E. Bucher and W. Sitte. Defect chemical analysis of the electronic conductivity of strontium-substituted lanthanum ferrite. *Solid State Ionics*, 173(1–4):23 – 28, 2004. ISSN 0167-2738. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.047>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273804005016>. Proceedings of {EMRS} Symposium K on Solid State Ionics: High Temperature vs. Low Temperature Defect Chemistry.
- [31] S.P. Simner, J.P. Shelton, M.D. Anderson, and J.W. Stevenson. Interaction between {La(Sr)FeO₃} {SOFC} cathode and {YSZ} electrolyte. *Solid State Ionics*, 161(1–2):11 – 18, 2003. ISSN 0167-2738. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00158-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00158-9). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273803001589>.