

Wie wird Sauerstoff in Oxide eingebaut? Kinetische Studie einer „simplen“ Feststoffreaktion am Modellmaterial SrTiO_3

Rotraut Merkle* und Joachim Maier

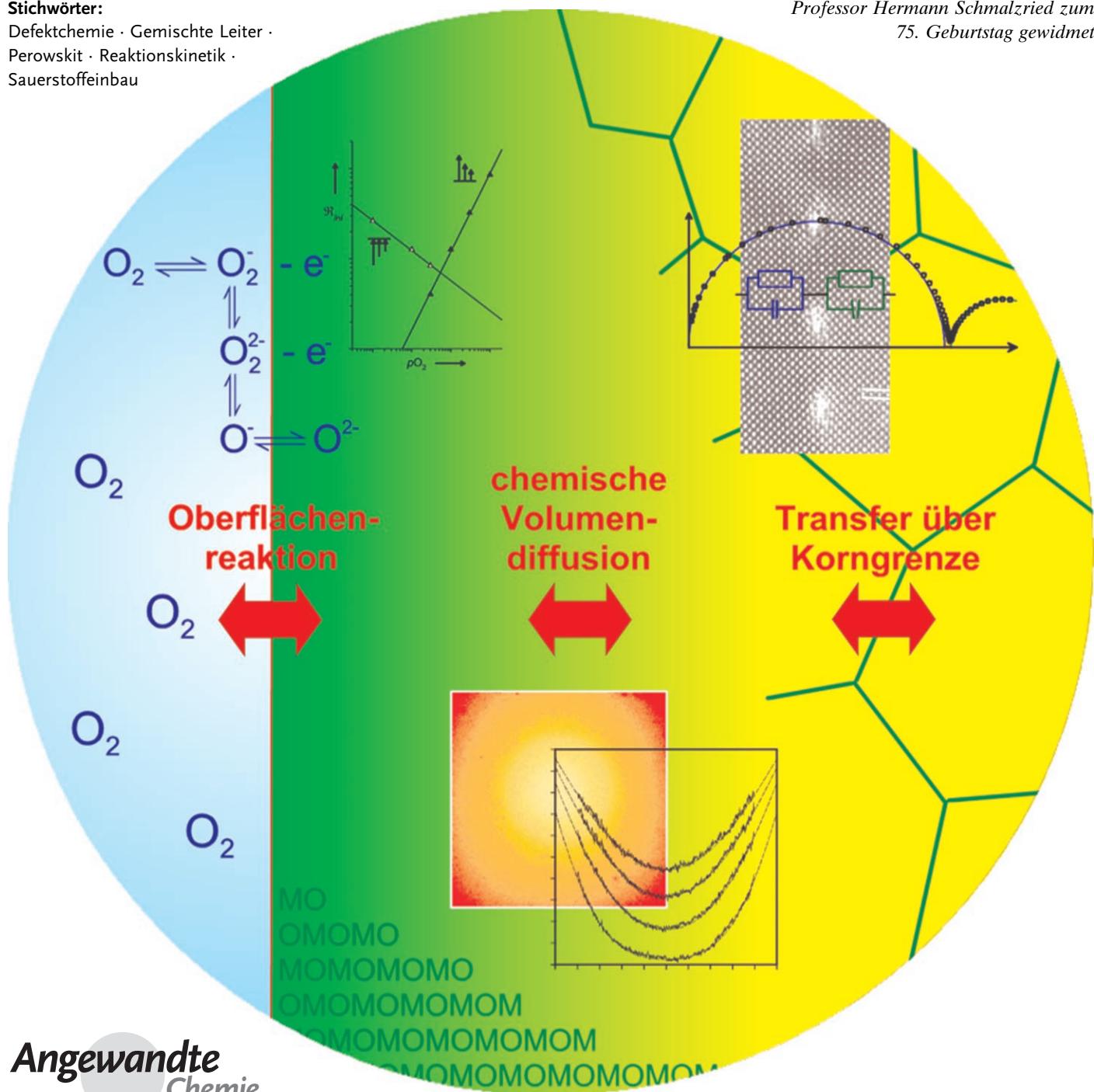
Stichwörter:

Defektchemie · Gemischte Leiter ·

Perowskit · Reaktionskinetik ·

Sauerstoffeinbau

Professor Hermann Schmalzried zum
75. Geburtstag gewidmet



**Angewandte
Chemie**

Die Kinetik der Stöchiometrieänderung eines Oxi ds – zugleich Beispiel einer (nominell) einfachen Festkörperreaktion und Grundlage vieler technisch relevanter Vorgänge – wird untersucht und im Detail analysiert. Als Modellreaktion wurde der Sauerstoffeinbau in Strontiumtitannat gewählt. Der gesamte Prozess kann von der Oberflächenreaktion bis hin zum Volumentransport phänomenologisch und mechanistisch verstanden werden. Schlüssel hierzu sind ein genaues Verständnis der Defektkemie des Perowskites wie auch die Anwendung einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Methoden, die zum Teil eigens im Rahmen dieser Untersuchung entwickelt wurden. Die Bedeutung von Reaktions- und Transportschritten für (elektro)chemische Anwendungen wird herausgestellt.

1. Einleitung

Wegen des Auftretens von Grenzflächen und dem typischerweise langsamen Volumentransport ist die Beschreibung von Festkörperreaktionen sehr viel anspruchsvoller als von Reaktionen mit ausschließlich fluiden Phasen. In Deutschland hat die Untersuchung von Festkörperreaktionen eine gewachsene Tradition, die auf Tammann,^[1] Jost^[2] und Wagner^[3–4] zurückgeht, und die wegweisend in H. Schmalzrieds Buch *Festkörperreaktionen* behandelt wird.^[5] Die dort gegebene Betrachtung reicht von homogenen Reaktionen innerhalb von Festkörpern bis zur nichtlinearen Kinetik komplexer Reaktionen. Die besonderen Aspekte von Grenzflächenreaktionen einschließlich ihrer Bedeutung für die heterogene Katalyse werden etwa in Lit. [6,7] behandelt. In letzter Zeit wurden einige wichtige Fortschritte bei bestimmten Aspekten des Gebiets erzielt, z.B.: 1) beim Verständnis elementarer Reaktionsschritte an der Gas-Feststoff-Grenzfläche;^[8–12] 2) bei der Verknüpfung der Geschwindigkeitskonstanten von Elementarreaktionen mit effektiven Parametern, wie sie in Relaxationsexperimenten gemessen werden;^[13–17] 3) bei der Einbeziehung von Raumladungen in die Beschreibung der chemischen Diffusion;^[18–20] 4) bei der Berücksichtigung der Kopplung von Diffusion und inneren Reaktionen;^[21,22] 5) bei der Untersuchung komplexer und nichtlinearer Prozesse.^[23–33] Auf experimenteller Seite hat die Entwicklung spezifischer In-situ-Methoden zu einem tiefgehenden Verständnis von Defektkemie und Transport beigetragen (siehe etwa Lit. [23,34–37]).

Am Beispiel von Strontiumtitannat als Modellmaterial versuchen wir, eine der einfachsten chemischen Reaktionen – nämlich den Einbau von Sauerstoff in Strontiumtitannat, der ohne Bildung oder Bewegung von Grenzflächen abläuft – in allen Einzelheiten zu verstehen, beginnend von der Sauerstoffadsorption bis zum Sauerstofftransport in der Volumenphase und sogar über innere Grenzflächen hinweg. Trotz der scheinbaren Einfachheit dieser Reaktion kommt ihr eine enorme Bedeutung als prototypische Festkörperreaktion zu. Der Sauerstoffeinbau in Oxide ist ein wichtiges Beispiel für die Stöchiometrieänderung eines ionisch aufgebauten Materials. Selbst in Fällen verschwindend kleiner Stöchiometrie-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3937
2. Defektkemie in ionischen Festkörpern am Beispiel von Fe-dotiertem SrTiO₃	3939
4. Oberflächenreaktion	3941
5. Volumendiffusion	3943
6. Korngrenzen	3946
7. Hohe Eisengehalte	3948
8. Wassereinbaureaktion	3952
9. (Teilweise) eingefrorene defektkémische Gleichgewichte	3953
10. Zusammenfassung und Ausblick	3954

änderungen sind die Auswirkungen auf die „innere Chemie“ drastisch. Anders gesagt: Die Änderungen auf dem Weg durch die Phasenbreite sind von erster Ordnung sowohl bezüglich der inneren Säure-Base- und Redox-Chemie wie auch der ionischen und elektronischen Ladungsträgerdichte.

Änderungen des Sauerstoffgehalts von etwa 10 ppm (entsprechend einer Änderung des Sauerstoff-Partialdrucks p_{O_2} von 10^{-25} bar auf 10^{-5} bei 800 °C) verwandeln SrTiO₃ von einem guten n-Leiter in einen schlechten elektronischen p-Leiter. Die Feinabstimmung des Sauerstoffanteils ermöglicht nicht nur, von n- auf p-Leitfähigkeit,^[38,39] sondern auch zwischen ionischer und elektronischer Leitung^[40] umzuschalten. In gemischtleitenden Materialien wie Sr(Fe_xTi_{1-x})O_{3-δ}^[40] kann der Sauerstoffgehalt durch rasches Abschrecken der Proben eingefroren werden. Im Hochtemperatursupraleiter YBa₂Cu₃O_{6+δ}, bestimmt der Sauerstoffgehalt, ob die Verbindung normal- oder supraleitend ist. Im Bereich um $\delta = 0.5$ kann eine Änderung von $\Delta\delta = 0.1$ die kritische Temperatur T_c um 50 K ändern.^[41] Magnetische Eigenschaften wie der Magnetwiderstand (eine wichtige Größe für Datenspeichergeräte) können, wie z.B. für SrFeO_{3-δ} gezeigt, empfindlich vom Sauerstoffgehalt abhängen.^[42] In diesem Material bestimmt der genaue Sauerstoffgehalt auch die kristallographi-

[*] Dr. R. Merkle, Prof. Dr. J. Maier
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1722
E-Mail: sofia.weiglein@fkf.mpg.de
Homepage: <http://www.fkf.mpg.de/maier/>

sche Struktur und kann zu Phasenübergängen von einer orthorhombischen Brownmillerit-Struktur zu tetragonalen oder kubischen Perowskitstrukturen führen.^[43] Ein Sauerstoffverlust bei hohen Temperaturen (oder niedrigem $p\text{O}_2$) beeinflusst die thermische Ausdehnung, indem er zu einem ausgeprägten „chemischen“ Beitrag führt (z.B. für $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$).^[44] der in Permeationsmembranen wie auch in Komponenten von Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) unerwünscht ist.

Der Ein- und Ausbau von Sauerstoff und die genaue Kinetik dieser Prozesse sind entscheidend für das Funktionieren vieler elektrochemischer Funktionseinheiten. Einige Beispiele: Die Kinetik des chemischen Sauerstoffeinbaus oder -ausbaus kann die Leistung gemischtleitender Sauerstoff-Permeationsmembranen begrenzen,^[45] die für Sauerstoffabtrennung oder direkte Umsetzung in (partiellen) Oxidationsreaktionen eingesetzt werden können (siehe z.B. Lit. [46]). Die Sauerstoffeinbaukinetik bestimmt die Entstehung des Messsignals in auf Änderungen der Volumenleitfähigkeit basierenden Sensoren (siehe z.B. Lit. [47]) und kann störende Drifteffekte in Sensoren verursachen, die auf der Basis von Änderungen der Oberflächenleitfähigkeit arbeiten. In Konkurrenz mit anderen an der Oxooberfläche ablaufenden Reaktionen bestimmt die Reaktivität des Sauerstoffs die Selektivität für andere redoxaktive Gase (siehe z.B. Lit. [48]). Gute Oxidationskatalysatoren sind oft auch gemischte Leiter.^[49,50] Ihr Sauerstoffgehalt passt sich entweder als reine Nebenreaktion an die Reaktionsbedingungen an, die Beteiligung von Gittersauerstoff kann aber auch ein Wessensmerkmal der Katalysatoraktivität und -selektivität sein (Mars-van-Krevelen-Mechanismus,^[51] siehe z.B. Lit. [52]). Der Sauerstoffeinbau spielt ebenso in gemischtleitenden SOFC-Kathoden eine entscheidende Rolle (siehe z.B. Lit. [53,54] und dort zitierte Literatur). Daher ist ein eingehendes Verständnis der Sauerstoffeinbaukinetik nicht nur eine grundlegende Fragestellung, sondern auch eine Herausforderung mit großer technischer Bedeutung.

Wenn wir im Folgenden den Sauerstoffeinbau in Oxide betrachten, ist es hilfreich, das Beispiel eines Volumenleitfähigkeitsensors in Erinnerung zu behalten. In einer solchen Funktionseinheit wird der Sauerstoffpartialdruck in einen Gleichgewichtswert des Sauerstoffgehalts übersetzt, der wiederum die elektronische Leitfähigkeit bestimmt. Die Kinetik der Einbauprozesses entspricht dem Ansprechverhalten

des Sensors, daher ist die Messung der Leitfähigkeit ein einfaches Mittel, um die Kinetik zu verfolgen (siehe z.B. Lit. [55]). Die Beobachtung der Leitfähigkeit ist eine integrale Methode und ergibt üblicherweise keine räumliche Auflösung (ein Beispiel mit Mikroelektroden wird in Abschnitt 6 behandelt). Ortsauflösende Methoden (z.B. Sekundärionen-Massenspektrometrie, siehe z.B. Lit. [56]) analysieren üblicherweise eingefrorene Konzentrationsprofile und arbeiten nicht *in situ*. In unserer Arbeitsgruppe haben wir eine optische Methode entwickelt, um die Sauerstoffeinbaukinetik in Strontiumtitannat *in situ* als Funktion von Zeit und Ort zu verfolgen; ein großer Teil der zu berichtenden Fortschritte geht auf diese Entwicklung zurück.^[22,37]

Die einzelnen Reaktionsschritte können grob folgendermaßen eingeteilt werden: 1) Oberflächenreaktion, die die chemische Kinetik an der Oberfläche und den Transport durch die oberflächennahe Schicht umfasst, 2) Volumentransport, 3) Transport durch innere Grenzflächen oder entlang innerer Grenzflächen (es gibt noch keine Hinweise darauf, dass der Transport entlang innerer Grenzflächen in SrTiO_3 wichtig ist, allgemeine Ansätze zur Behandlung polykristalliner Materialien sollen aber trotzdem gegeben werden). Diese Einteilung bestimmt auch den Aufbau dieses Aufsatzes. Für alle erwähnten Fälle behandeln wir: 1) experimentelle Ergebnisse, 2) theoretische Betrachtungen, 3) Ergebnisse defektchemischer Modellierungen, 4) mechanistische Interpretationen.

Die Familie der Oxide vom Perowskittyp umfasst Halbleiter mit großer Bandlücke wie SrTiO_3 sowie auch Materialien mit kleiner Bandlücke oder sogar metallischer Leitfähigkeit wie SrFeO_3 . Darüber hinaus existiert eine komplette $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ -Mischungsreihe,^[40] deren Mitglieder (fast) alle die unverzerrte kubische Perowskitstruktur aufweisen. Daher können die Auswirkungen der Kationenzusammensetzung und des Sauerstoffdefizits δ auf die Materialeigenschaften ohne Überschneidung mit kristallographischen Aspekten untersucht werden. Der fortschreitende Ersatz von Ti (leere d-Orbitale) durch Fe (teilweise besetzte d-Orbitale) führt zu drastischen Änderungen in der elektronischen Struktur der Materialien und beeinflusst in unterschiedlichem Umfang auch die verschiedenen Transporteigenschaften (Einzelheiten siehe Abschnitt 7).

Bevor wir mit den detaillierten Betrachtungen beginnen, möchten wir die praktische Bedeutung unseres Modellmate-



*Rotraut Merkle studierte Chemie an der Universität Stuttgart, und promovierte dort, nach der Diplomarbeit in theoretischer Chemie, im Bereich der physikalischen Chemie. 1998 wechselte sie in die Abteilung für Physikalische Chemie am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung. Ihre wissenschaftlichen Interessen reichen von grundlegenden Fragestellungen der Defektchemie bis hin zu mechanistischen Untersuchungen der Kinetik an Oxooberflächen – bevorzugt mit *In-situ*-Methoden – und erstrecken sich auch auf Festoxid-Brennstoffzellen, Gas-Sensoren und heterogene Katalyse.*



Joachim Maier studierte Chemie an der Universität des Saarlandes, promovierte dort 1982 und schloss seine Habilitation an der Universität Tübingen 1988 ab. Er lehrte oder lehrt noch in Tübingen, am MIT als externes Fakultätsmitglied, an der Universität Graz als Gastprofessor und an der Universität Stuttgart als Honorarprofessor. Als Direktor der Abteilung für Physikalische Chemie (seit 1991) des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung liegen seine Hauptinteressen im konzeptionellen Verständnis chemischer und elektrochemischer Phänomene in und an Festkörpern, wie auch in ihrer gezielten Nutzung in materialwissenschaftlichen Anwendungen.

rials SrTiO_3 herausstellen. Da große und geeignet dotierte Einkristalle leicht erhältlich sind, wird es oft als Substratmaterial z. B. für die Abscheidung supraleitender Oxidfilme verwendet. Die Verwendung bikristalliner Substrate (und noch komplexerer Strukturen) führt zur Bildung von Korngrenzen mit interessanten Eigenschaften im aufgebrachten Supraleiterfilm.^[57] Mit ausreichender Elektronenkonzentration (durch Dotierung oder Behandlung in stark reduzierender Atmosphäre) wird SrTiO_3 sogar selbst supraleitend, allerdings erst bei 0.4 K.^[58] Obwohl SrTiO_3 beim Abkühlen wegen Quantenfluktuationen nicht in eine ferroelektrische Phase übergeht,^[59] wird seine hohe Dielektrizitätskonstante bei Raumtemperatur (≈ 300) in einigen elektrokeramischen Anwendungen genutzt.^[60] Strontiumtitanat-Materialien werden als Dielektrika mit hoher Permittivität für Feldefekttransistoren und DRAM-Speicher diskutiert.^[61] Da die dielektrischen Eigenschaften innerhalb der $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ -Mischungsreihe durch angelegte Gleichspannung verändert werden können,^[62] werden diese Materialien in Mikrowellenbauteilen und schaltbaren optischen Wellenleitern eingesetzt. Für diese Anwendungen ist ein Einblick in Langzeit-alterungsprozesse und daher ein eingehendes Verständnis ihrer Defektchemie wichtig. Wegen seines hohen Brechungsindex von 2.4 ist SrTiO_3 sogar als Edelstein verwendbar. Es kann darüber hinaus als Wirtgitter für Phosphore wie Pr^{3+} dienen; in diesem Zusammenhang ist die Kontrolle von Morphologie und Defektkonzentrationen entscheidend für eine gute Quantenausbeute.^[63] Neben TiO_2 ist SrTiO_3 eines der am meisten untersuchten photokatalytisch aktiven Materialien.^[64,65] Die Effizienz der Wasserspaltung kann z. B. durch geeignete Dotierung zur Optimierung von Größe und Lage der Bandlücke gesteigert werden.^[66]

Bei erhöhter Temperatur kann SrTiO_3 als Funktionsmaterial in resistiven Sauerstoffsensoren eingesetzt werden.^[47] Materialien aus der $\text{SrTiO}_3\text{-SrFeO}_{3-\delta}$ -Mischungsreihe sind besonders zur Messung von Sauerstoff oder brennbaren Gasen geeignet.^[48] Donordotiertes Strontiumtitanat, das eine hohe elektronische Leitfähigkeit in reduzierender Gasatmosphäre aufweist, wird als Anode in Hochtemperaturbrennstoffzellen erprobt (siehe z. B. Lit. [67]). Der Vorteil solcher Perowskite gegenüber Ni-YSZ-Verbundanoden wird vor allem mit Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen als Brennstoff deutlich, da sie die Koksbildung auf der Elektrode minimieren können.^[68] In all diesen Beispielen spielt die Kinetik der Sauerstoff-Oberflächenreaktion eine entscheidende Rolle für die Funktion der Bauelemente.

Wenn wir unsere Betrachtungen auf Perowskite mit Übergangsmetallen mit teilgefüllter d-Schale ausdehnen, können sich ziemlich komplexe kristallographische, elektronische und magnetische Strukturen entwickeln,^[69] die zu einer Vielzahl möglicher Anwendungen führen: Hochtemperatursupraleiter, ferromagnetische Materialien, magnetoresistive Materialien, Materialien für SOFC-Elektroden (und, mit unbesetzten d-Orbitalen, SOFC-Elektrolyte), Ferroelektrika (sowie piezoelektrische oder

pyroelektrische Materialien) für Sensoren, Aktuatoren und Speicherelemente etc. Diese Liste kann leicht fortgesetzt werden, sodass – ungeachtet des Modellcharakters des Materials – selbst die ganz spezifische Diskussion dieses Materials von weitreichender Bedeutung ist.

2. Defektchemie in ionischen Festkörpern am Beispiel von Fe-dotiertem SrTiO_3

Bevor wir die kinetischen Aspekte des Sauerstoffeinbaus und -ausbaus diskutieren, wollen wir die maßgeblichen Gleichgewichtseigenschaften unseres Modellmaterials klären. Die Punktdefekte haben eine doppelte Bedeutung: 1) Sie sind die entscheidenden Spezies für den Stofftransport, und 2) sie sind sehr reaktive Säure-Base- und Redoxzentren. Daher ist die Kenntnis der ionischen und elektronischen Punktdefektkonzentrationen und -beweglichkeiten unabdingbar für das weitere Verständnis der Kinetik. Aus thermodynamischen Überlegungen folgt, dass bei Temperaturen über 0 K wegen der Konfigurationsentropie jedes Material eine endliche Konzentration von Punktdefekten enthalten muss (nulldimensionale Defekte; ausführlichere Behandlung z. B. in Lit. [70, 71]). Als einfachsten Fall können wir ein binäres Oxid MO betrachten, in dem wir Punktdefekte im Metalluntergitter vernachlässigen können. Dann sind wir mit Sauerstoffleerstellen $\text{V}_\text{O}^\bullet$, Sauerstoff-Zwischengitterplätzen O_i'' und auch elektronischen Punktdefekten (e' , h') befasst (die Kröger-Vink-Nomenklatur^[72] für Punktdefekte wird in Tabelle 1 eingeführt). Zusammen ermöglichen sie endliche Variationen der Zusammensetzung $\text{MO}_{1-\delta}$, die Metall-Valenzänderungen entsprechen:



Auf diese Weise reagiert das Oxid auf eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks. Abbildung 1 verdeutlicht die drastischen Änderungen des internen Redoxverhaltens (e' entsprechen Ti^{3+} (genauer: $e' = \text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$), h' entsprechen O^- (genauer: $h' = \text{O}^--\text{O}^{2-}$)) und des Säure-Base-Verhaltens ($\text{V}_\text{O}^\bullet$, O_i''), wenn die Phasenbreite durchschritten wird. Nach der einfachen Gleichung (1) ergeben kationische Defekte keinen neuen Freiheitsgrad in der Zusammensetzung. Dies trifft auf eine ternäre Verbindung wie SrTiO_3 nicht mehr zu,

Tabelle 1: Defektgleichgewichte [Gl. (2)–(7)] für Fe-dotiertes $\text{SrTiO}_{3-\delta}$.

	Reaktion ^[a]	Gl.	Massenwirkungsgesetz
Sauerstoffeinbau:	$1/2 \text{O}_2 + \text{V}_\text{O}^\bullet \rightleftharpoons \text{O}_\text{O}^x + 2\text{h}'$	(2)	$K_{\text{ox}} = \frac{[\text{h}']^2}{\sqrt{P\text{O}_2} [\text{V}_\text{O}^\bullet]}$
$\text{Fe}^{3+/4+}$ -Redoxreaktion:	$\text{Fe}_{\text{Ti}}^x \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{Ti}}' + \text{h}'$	(3)	$K_{\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}_{\text{Ti}}'] [\text{h}']}{[\text{Fe}_{\text{Ti}}^x]}$
Anregung über Bandlücke:	$0 \rightleftharpoons e' + h'$	(4)	$K_{\text{bg}} = [e'][h']$
Stoff- und Ladungsbilanz			
Eisen-Bilanz:	$[\text{Fe}]_{\text{tot}} = [\text{Fe}_{\text{Ti}}'] + [\text{Fe}_{\text{Ti}}^x]$	(5)	
Elektroneutralität:	$2[\text{V}_\text{O}^\bullet] + [\text{h}'] = [\text{Fe}_{\text{Ti}}'] + [e']$	(6)	
	$2[\text{V}_\text{O}^\bullet] \approx [\text{Fe}_{\text{Ti}}']$	(7)	

[a] Kröger-Vink-Nomenklatur:^[72] $\text{V}_\text{O}^\bullet$: Hauptbuchstabe: chemische Spezies, V = Leerstelle; tiefer Index: Platz (z. B. O = regulärer Sauerstoffplatz); oberer Index: Ladung relativ zum idealen Gitter; $', '$, x entsprechen einfach positiver, einfach negativer bzw. neutraler effektiver Ladung.

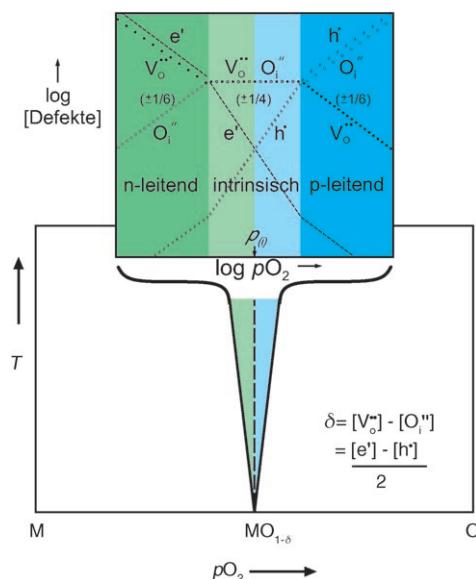


Abbildung 1. Phasendiagramm eines Oxids MO in Abhängigkeit von Temperatur T und Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} . Innerhalb der Phasenbreite treten drastische Änderungen der Defektkonzentrationen auf, die durch das defektkhemische Modell beschrieben werden können (man beachte die logarithmische Skalierung). Wiedergabe aus Lit. [71].

in der sich aus Abweichungen im Sr/Ti-Verhältnis (die Kationendefekten entsprechen) eine zusätzliche Verkomplizierung der Zusammensetzung ergibt. Glücklicherweise verhält sich SrTiO_3 im interessierenden Bereich (d.h. bei typischen Temperaturen bis 900°C) pseudo-binär. Das bedeutet, dass mögliche nichtstöchiometrische Sr/Ti-Verhältnisse eingefroren sind – oder anders ausgedrückt: Metallleerstellen sind unbeweglich und wirken als native Dotierung (siehe Lit. [73] bezüglich der Verbindung zwischen voller Gleichgewichtseinstellung und eingeschränkten Gleichgewichten). Um die Rolle nativer oder unbekannter Fremd-Dotierungen zu unterdrücken, ist es ratsam, SrTiO_3 gezielt zu dotieren.^[74] Dies ist ein Grund, weswegen wir mit eisendotiertem SrTiO_3 arbeiten; ein anderer ist das Auftreten von Valenzänderungen des Eisens, wodurch dem Satz defektkhemischer Reaktionen eine weitere Redoxreaktion hinzugefügt wird. Diese Valenzänderung ermöglicht es, den lokalen Sauerstoffgehalt mithilfe optischer Spektroskopie zu verfolgen (siehe unten, Lit. [35]).

In SrTiO_3 ersetzt Eisen das Titan und weist dabei eine Mischung der Oxidationsstufen +3 und +4 auf (das in wässriger Chemie eher ungewöhnliche Fe^{4+} wird hier dadurch stabilisiert, dass es einen Platz besetzt, der im Wirtgitter für Ti^{4+} maßgeschneidert ist; dieser Defekt wird als Fe_{Ti}^x bezeichnet). Die Ladungskompensation für die Fe^{3+} -Ionen (d.h. Fe_{Ti}') erfolgt nur zu einem kleinen Teil durch Elektronenlöcher h' im Valenzband, vor allem also durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen V_O'' . Eine deutlicher Sauerstoffunderschuss kann auch in undotiertem SrTiO_3 unter stark reduzierenden Bedingungen wie 20 % H_2 bei 1200°C erzeugt werden.^[75] In diesem Fall werden die Sauerstoffleerstellen durch Überschusselektronen (Ti^{3+}) kompensiert, die die schwarze Farbe des reduzierten Materials verursachen. Die durch Fe-Dotierung bewirkte „Akzeptordotierung“ führt zu

einer Zunahme (Abnahme) der relativ zum perfekten Gitter positiv (negativ) geladenen Defekte (einschließlich Elektronenlöcher). Da sich nicht nur elektronische, sondern auch ionische Defektkonzentrationen ändern, ziehen wir die Bezeichnung „negative Dotierung“ (Fe_{Ti}') vor. Die relativen Anteile von Fe^{3+} und Fe^{4+} hängen von den äußeren Kontrollparametern Temperatur T, Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und Gesamteisenkonzentration $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$ ab. Die Defektreaktionen sind in Tabelle 1 zusammengefasst (eckige Klammern bedeuten Konzentrationen, konstante Faktoren sind in die Massenwirkungskonstanten einbezogen).

Im verdünnten Regime können die Defektkonzentrationen aus Massenwirkungskonstanten berechnet werden (siehe Lit. [70, 71, 76, 77] für eine ausführliche Behandlung). Abbildung 2 zeigt die Änderung der Fe^{4+} - und Fe^{3+} -Konzentratio-

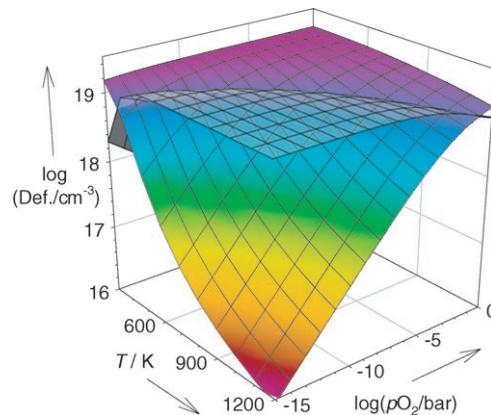


Abbildung 2. Gleichgewichtskonzentrationen von Fe^{4+} (farbig) und Fe^{3+} (grau) in Fe-dotiertem (0.1 Mol-%) SrTiO_3 als Funktion von T und p_{O_2} , berechnet aus dem defektkhemischen Modell.^[78]

nen: Je niedriger die Temperatur und je höher p_{O_2} , desto höher ist der Fe^{4+} -Anteil. Abbildung 3 a gibt einen Überblick der p_{O_2} -Abhängigkeit aller Punktdefekte. Das Diagramm belegt, dass die elektronischen Defekte in diesem Material mit großer Bandlücke eindeutig in der Minderheit sind. Die Massenwirkungskonstanten wurden aus einer Kombination von Experimenten bestimmt (siehe Lit. [78], unter Einbeziehung von Daten früherer Untersuchungen^[38, 39, 79-82]). Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen bei gegebenen äußeren Kontrollparametern kann durch Thermogravimetrie gemessen werden, wenn die Gesamteisenkonzentration $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$ – und damit $[\text{V}_\text{O}'']$ – ausreichend hoch ist. Für geringfügig dotierte Einkristalle kann $[\text{Fe}_{\text{Ti}}^x]$ auch aus der optischen Absorption bei 590 nm^[35] bestimmt werden (diese entspricht der braunen Farbe oxidierter Proben; stöchiometrisches SrTiO_3 ist farblos, und Fe_{Ti}' absorbiert nicht im Sichtbaren); aus Gleichung (7) (Tabelle 1) resultiert dann $[\text{V}_\text{O}'']$. Die Konzentration elektronischer Ladungsträger kann bei überwiegender elektronischer Leitung aus der Leitfähigkeit erhalten werden, sofern ihre Beweglichkeit z.B. aus Hall-Messungen^[82] bekannt ist. Abbildung 3 b zeigt typische Leitfähigkeitsdaten, die n- und p-leitende Bereiche aufweisen, in denen näherungsweise Potenzgesetze $\sigma \propto (p_{\text{O}_2})^{\pm 1/4}$ gelten. Der p_{O_2} -unabhängige Bereich bei tieferen Temperaturen weist auf

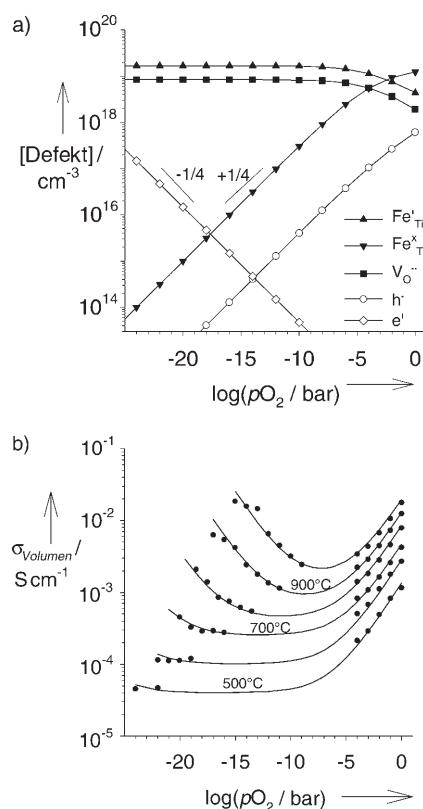


Abbildung 3. a) Punktdefektkonzentrationen in Fe-dotiertem (0.1 Mol-%) SrTiO_3 (700°C), berechnet aus dem defektkhemischen Modell.^[78] b) Volumenleitfähigkeit einer polykristallinen Fe-dotierten (0.1 Mol-%) SrTiO_3 -Probe. Im $p\text{O}_2$ -unabhängigen Bereich ist die Leitfähigkeit überwiegend ionisch (Sauerstoffleerstellen), während bei sehr tiefem und hohem $p\text{O}_2$ elektronische Leitfähigkeit vom n- und p-Typ vorherrscht.

überwiegend ionische Leitfähigkeit hin. In der Perowskitstruktur sind die Sauerstoffleerstellen $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ die beweglichen ionischen Ladungsträger. Ihre Beweglichkeit kann aus der ionischen Leitfähigkeit erhalten werden (wenn $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ z. B. durch negative Dotierung festgelegt ist), oder, etwas weniger direkt, aus dem chemischen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs (siehe Abschnitt 3).

Weitere Komplikationen im defektkhemischen Modell entstehen durch die Wechselwirkung der ionischen Defekte. Die elektrostatische Anziehung zwischen $\text{Fe}_{\text{Ti}}^{\text{e}}$ und $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ führt hauptsächlich zur Bildung von $\text{Fe}_{\text{Ti}}^{\text{e}}\text{-V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Paaren (eine Sauerstoffleerstelle in der ersten Koordinationsosphäre um $\text{Fe}_{\text{Ti}}^{\text{e}}$).^[83] Eine ESR-Untersuchung bei erhöhten Temperaturen zeigte, dass diese Defektpaare oberhalb von 300°C vollständig dissoziert sind.^[84] Diese Untersuchung zeigte auch, dass Defektwechselwirkungen sogar bei Dotierkonzentrationen unter 0.1 At.-% spürbar werden, indem die Aktivitätskoeffizienten unter eins absinken.

Da die strukturellen Störungen durch die Kristalloberfläche und an Korngrenzen die chemischen Standardpotentiale verändern, ist zu erwarten, dass alle Defektkonzentrationen in Randschichten von den entsprechenden Volumenwerten abweichen. Eine ausführlichere Diskussion findet sich in Lit. [85] und in den Abschnitten 4 und 6. Wie bereits erwähnt, können wir das Sr/Ti -Verhältnis bei Temperaturen

unter 1200°C als eingefroren betrachten. Bei sehr hohen Temperaturen wird diese Bedingung aufgehoben, und die partielle Schottky-Reaktion führt zur Bildung von Strontium-Leerstellen.^[86] Wenn andererseits die Temperatur deutlich abgesenkt wird, friert der Sauerstoffgehalt ein. Abschnitt 9 behandelt Experimente und Theorie für solche Fälle. Wir können zusammenfassen, dass die Defektkemie von $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ – im Unterschied zu den allermeisten Feststoffen – so eingehend verstanden ist, dass eine weitgehende, umfassende kinetische Analyse möglich wird. Wegen der Komplikationen durch extrem lange Äquilibrierzeiten und Zweitphasenbildung bei donordotiertem SrTiO_3 ^[87–89] wollen wir uns im weiteren Verlauf auf die akzeptordotierten Materialien konzentrieren.

3. Reaktion und Transport: allgemeine Überlegungen

Da bei der Sauerstoffeinbaureaktion keinerlei Grenzflächen gebildet, bewegt oder vernichtet werden, verbleiben als zu betrachtende Prozesse die Reaktion an der Oberfläche, der Teilchentransfer von der Oberfläche in den Kristall und der Transport innerhalb des Kristalls, einschließlich des Transports über oder entlang von inneren Grenzflächen. Diese Prozesse unterscheiden sich mechanistisch dadurch, ob oder inwiefern die Teilchen ihre Identität ändern, inwieweit sich ihre Umgebung strukturell wandelt und in welchem Maße sie verschiedenen elektrischen Potentialen ausgesetzt sind.

Für eine eingehendere Diskussion reicht es aus, den allgemeinen Fall einer heterogenen Reaktion zu betrachten, in der Teilchen ihren Charakter und ihre Umgebung verändern (siehe auch Lit. [71, 90, 91]). Da die Erweiterung auf komplexere Situationen einfach ist (tatsächlich sind viele chemische Reaktionen pseudo-unimolekular), ist es lehrreich, die Reaktion (8) zu untersuchen, in der A in B umgewandelt wird, während sich gleichzeitig der Ort von x nach $x' = x + \Delta x$ ändert.

$$A(x) \rightleftharpoons B(x') \quad (8)$$

Die Triebkraft (Reaktionsaffinität \mathcal{A}) ist durch den Unterschied im elektrochemischen Potential ($\tilde{\mu}$) gegeben, das sich aus dem chemischen Potential ($\mu = \mu^0 + RT \ln c$ für verdünnte Systeme, wobei μ^0 unabhängig von der Konzentration c ist) und dem elektrischen Potentialterm $zF\phi$ (z = Teilchenladung, F = Faraday-Konstante) zusammensetzt. Wenn $x \equiv x'$ ist oder realistischer, wenn Unterschiede in Struktur und elektrischem Potential vernachlässigbar sind, liegt eine homogene Reaktion vor, während $A \rightleftharpoons B$ einen Transportprozess beschreibt. Der einfachste Fall ist der Transport innerhalb einer Phase ($\mu^0(x) = \mu^0(x')$), wenn kein internes elektrisches Feld zwischen x und x' vorhanden ist ($\phi(x) = \phi(x')$). Dies entspricht dem Volumentransport. Wenn die letztere Bedingung verletzt ist, handelt es sich um Transport in Raumladungszonen.

Durch einfache Anwendung chemischer Kinetik kann die Geschwindigkeit der Reaktion (8) mit den Gleichungen (9) und (10) ausgedrückt werden.

$$\mathfrak{R} = \tilde{\bar{k}}[\text{A}(x)] - \tilde{\bar{k}}[\text{B}(x')] \quad (9)$$

$$= \tilde{\bar{k}}[\text{A}(x)][1 - e^{-\alpha\mathcal{A}/RT}] - \tilde{\bar{k}}[\text{B}(x')][1 - e^{+\alpha\mathcal{A}/RT}] \quad (10)$$

Hierbei ist $\mathcal{A} = -\Delta\tilde{G} = -[\bar{\mu}(\text{B}(x')) - \bar{\mu}(\text{A}(x))]$. Die Größen \bar{k} und $\tilde{\bar{k}}$ bezeichnen die Geschwindigkeitskonstanten der Vorwärts- bzw. Rückreaktion, die Tilde bedeutet, dass Änderungen des elektrischen Potentials ($\Delta\phi$) entsprechend den Gleichungen (11) und (12) eingeschlossen sind; α = Symmetriefaktor, $0 \leq \alpha \leq 1$:

$$\tilde{\bar{k}} = k_0 \exp(-\Delta\tilde{G}/RT) \exp(-az F\Delta\phi/RT) \quad (11)$$

$$\tilde{\bar{k}} = k_0 \exp(-\Delta\tilde{G}/RT) \exp((1-\alpha)z F\Delta\phi/RT) \quad (12)$$

Für eine homogene chemische Reaktion ist die Triebkraft wie auch die freie Aktivierungsenthalpie rein chemisch ($-\mathcal{A} = \Delta G = \Delta\tilde{G} - \Delta\bar{G}$). Die freien Aktivierungsenthalpien der Vorwärts- und Rückreaktion sind bei Volumentransport gleich, d. h. $\tilde{\bar{k}} = \bar{k} = k$, und Gleichung (9) führt unmittelbar zu Gleichung (13) (wir beschränken uns auf die Betrachtung des quasi-eindimensionalen Falles).

$$\mathfrak{R} = -k\Delta c = -(k\Delta x)\nabla c \quad (13)$$

Dieser Ausdruck entspricht dem 1. Fickschen Gesetz $j = -D\nabla c$, solange die Sprungdistanz Δx hinreichend klein relativ zur Probendicke ist, sodass die

Differenz durch ein Differential ersetzt werden kann (was für ausgedehnte Proben eine gute Näherung ist). Im später behandelten Fall chemischer Diffusion verschwinden die lokalen elektrischen Felder nicht, sondern koppeln zwei entgegengerichtete Flüsse, sodass wieder Gleichung (13) für den Transport von neutralem Sauerstoff gilt.

Im Gegensatz zum Transport weisen homogene und heterogene Reaktionen generell nichtlineare Kraft-Fluss-Beziehungen auf [siehe Gl. (10)]. Für $\mathcal{A} \ll RT$ ist eine Linearisierung möglich, die zu Gleichung (14) führt, wobei der Vorfaktor die Austauschgeschwindigkeit $\mathfrak{R}_0 = \bar{k}[\hat{\text{A}}] = \bar{k}[\hat{\text{B}}] = \sqrt{\bar{k}[\hat{\text{A}}]\bar{k}[\hat{\text{B}}]}$ darstellt (der Bogen bezeichnet Gleichgewichtskonzentrationen).

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0 \mathcal{A} \quad (14)$$

Anders als im Transportfall ist dies hier eine sehr einschneidende Bedingung, da \mathcal{A} die üblicherweise nichtver-

schwindende Differenz der chemischen Standardpotentiale $\mu_B^0 - \mu_A^0$ enthält. Gleichung (14) gilt nur in einem sehr kleinen Bereich, ist aber eine gute Näherung, wenn man mit der Gleichgewichtslage beginnt und diese nur leicht stört (Relaxationskinetik). Die Konzentrationsstörung $\delta c = c - \bar{c}$ als Triebkraft ergibt dann einen praktischeren Ausdruck für lineare Kraft-Fluss-Beziehungen [Gl. (15)]:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0 \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial c} \delta c = \bar{k}_R^\delta \delta c \quad (15)$$

Die effektive (phänomenologische) Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_R^δ ^[93] beinhaltet offensichtlich die Austauschgeschwindigkeit \mathfrak{R}_0 und die Größe $\partial \mathcal{A} / \partial c$ im Gleichgewicht (der Index δ betont, dass \bar{k}_R^δ wie auch D^δ in Gleichung (17) die Kinetik von Stöchiometrieänderungen beschreibt). Gleichung (15) kann auch aus der detaillierten Kinetik abgeleitet werden,^[13] und hat für (pseudo)unimolekulare Mechanismen tatsächlich einen breiteren Gültigkeitsbereich. In verdünnten Situationen ($\mu = \mu^0 + RT \ln c$) ist $\partial \mathcal{A} / \partial c$ durch die Kehrwerte der Konzentrationen gegeben, und die Austauschgeschwindigkeit \mathfrak{R}_0 ist ein Produkt aus Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen. Die Verbindung zu den Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen \bar{k} , $\tilde{\bar{k}}$ wird weiter unter diskutiert. Diese Betrachtungen sind allgemein [siehe Gl. (8)] und umfassen auch den Transportfall, der als „Umlagerungsreaktion“ mit verschwindender Standardaffinität verstanden werden kann. In diesem Spezialfall ist die Austauschgeschwindigkeit mit der Leitfähigkeit verknüpft, während das Produkt von \mathfrak{R}_0 und $\partial \mathcal{A} / \partial c$ dem Diffusionskoeffizienten entspricht, der proportional zur Beweglichkeit ist.^[71] Der Transport über innere Grenzflächen kann analog zur Oberflächenreaktion durch effektive Geschwindigkeitskonstanten beschrieben werden. Tabelle 2 gibt die Beziehungen

Tabelle 2: Gleichungen für chemischen Transport durch die Oberfläche, durch das Volumen und über Korngrenzen (nahe dem Gleichgewicht und für verdünnte Ladungsträgerkonzentrationen).

Schritt	Transportgleichung	kinetischer Koeffizient
Oberflächenreaktion	$j = -\bar{k}^\delta \delta c _{\text{Oberfl.}}$	effektive Geschwindigkeitskonstante
chemische Diffusion	$j = -D^\delta \nabla c$	chemischer Diffusionskoeffizient
Korngrenze	(1. Ficksches Gesetz) $j = -\bar{k}_{KG}^\delta \delta c _{KG}$	Korngrenz-Geschwindigkeitskonstante

an, die für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht gelten. In all diesen Fällen kann der Fluss als Produkt eines inversen chemischen Widerstands und einer inversen chemischen Kapazität ausgedrückt werden. Dies erlaubt eine elegante Modellierung komplexer Situationen durch chemische oder elektrochemische Ersatzschaltbilder.^[94] Weit entfernt vom Gleichgewicht müssen wir auf Gleichung (9) zurückgreifen, können aber die Vorwärts- oder Rückreaktion vernachlässigen. Wir werden beide Ansätze ausführlich in den mechanistischen Untersuchungen anwenden. Die in den folgenden Abschnitten für die Kinetik der Stöchiometrieänderung beschriebenen Ergebnisse sind – wenn auch nicht direkt übertragbar – ebenfalls von Nutzen für die Diskussion von Elektrodenkinetik und Kinetik des Isotopenaustauschs.^[13, 14]

Die Äquilibrierung der Probenstöchiometrie mit dem umgebenden pO_2 bei erhöhten Temperaturen besteht aus mehreren Schritten. Abbildung 4 gibt einen Überblick, und

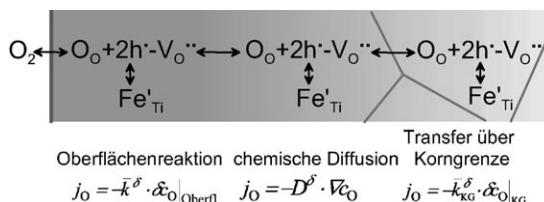


Abbildung 4. Transportprozesse, die an der Änderung des Sauerstoffgehalts eines gemischtleitenden Oxi ds beteiligt sind, am Beispiel von Fe-dotiertem SrTiO_3 .

weitere mechanistische Details der einzelnen Transportprozesse werden in den Abschnitten 4–6 diskutiert. An der Oberfläche wird molekularer Sauerstoff in Oxidionen in der ersten Volumenlage umgewandelt, wobei die Reaktion den Transfer von Elektronen und Ionen beinhaltet. Die darauf folgende chemische Diffusion im Volumen umfasst die Bewegung ionischer und elektronischer Defekte (hier: Sauerstoffleerstellen V_O^\bullet und Elektronenlöcher h^\bullet), sodass insgesamt neutraler Sauerstoff durch die Probe transportiert wird. In vielen polykristallinen Materialien stellen Korngrenzen eine zusätzliches Hindernis für den Ladungs- und Materietransport dar (abweichende Beispiele werden in den Abschnitten 6 und 7 erwähnt). In der folgenden Analyse werden wir der Einfachheit halber annehmen, dass einer der Prozesse die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt, obwohl auch kompliziertere Fälle behandelt werden können. Außerdem nehmen wir an, dass die Sauerstoffaufnahme in die Oberflächenlage geringer ist als die Aufnahme ins Volumen und dass Transienten in der Oberflächenzusammensetzung vernachlässigt werden können (quasi-stationäre Bedingungen). Je nach den tatsächlichen Gegebenheiten (Material, pO_2 , T, Probengröße und/oder Korngröße, Oberflächenbeschichtungen) kann jeder der oben diskutierten Schritte die Relaxation der Probe bestimmen, was zu charakteristischen Konzentrationsprofilen führt. Solche Profile können sehr schön an Einkristallen oder Bikristallen *in situ* mit ortsauflösender optischer Spektroskopie aufgenommen werden.^[37]

Abbildung 5 zeigt charakteristische Beispiele. Wenn die Oberflächenreaktion langsamer ist als die Volumendiffusion (die Grenze ist durch $\tilde{k}^\delta l \approx D^\delta$ gegeben, wobei l die halbe Probendicke ist), dann sind die Konzentrationen innerhalb der Probe fast homogen (Abbildung 5a). Welcher Elementarschritt des Reaktionsschemas dann geschwindigkeitsbestimmend ist, muss in einer detaillierteren Untersuchung festgestellt werden. Demgegenüber erhält man im diffusionskontrollierten Fall ausgeprägte Konzentrationsprofile (Abbildung 5b). Für den in Abbildung 5c gezeigten Bikristall ist offensichtlich, dass die Korngrenze eine starke Barriere für den Sauerstoff ist und zu stufenförmigen Profilen führt (Filme dieser Messungen sind auf unserer Homepage^[95] zugänglich). Sehr schnelle Relaxationsprozesse können untersucht werden, indem man die Antwort (z.B. Leitfähigkeitsände-

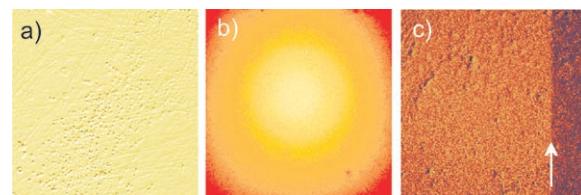


Abbildung 5. Ortsauflöste Sauerstoffkonzentration nach einem pO_2 -Sprung, gemessen an Fe-dotiertem SrTiO_3 .^[17,18,22,37] $[\text{Fe}]_{\text{tot}} = 0.3 \text{ Mol-}\%$, 650°C , Probenabmessungen $6 \times 6 \times 1 \text{ mm}$. Die beiden großen Flächen sind durch Glas gasdicht versiegelt, sodass Sauerstoff nur durch die kleinen Seitenflächen eintreten kann. Helle Farbe bedeutet eine hohe Sauerstoffleerstellenkonzentration. a) Einkristall, Oberflächenreaktion ist geschwindigkeitsbestimmend; b) Einkristall, Volumendiffusion ist geschwindigkeitsbestimmend; c) Bikristall mit symmetrischer (24° , $[001]$) Kippkorngrenze (blockierende Korngrenze); der Pfeil zeigt die Position der Korngrenze an, Sauerstoff diffundiert von rechts ein).

rung) auf Oszillationen des pO_2 mit variabler Frequenz misst.^[47] Die Methode erlaubt es, zwischen Oberflächenreaktions- und Volumendiffusionslimitierung zu unterscheiden, ist aber auf kleine pO_2 -Änderungen beschränkt und liefert nur begrenzt Informationen über den Mechanismus der Oberflächenreaktion.

4. Oberflächenreaktion

Wir wollen mit der Oberflächenreaktion beginnen und zuerst diskutieren, wie die Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion, \tilde{k}^δ , mit der zugrundeliegenden chemischen Kinetik im Allgemeinen und mit dem Mechanismus der Oberflächenreaktion bei Fe-dotiertem SrTiO_3 im Besonderen zusammenhängt. Abbildung 6 zeigt die zeitliche Entwicklung

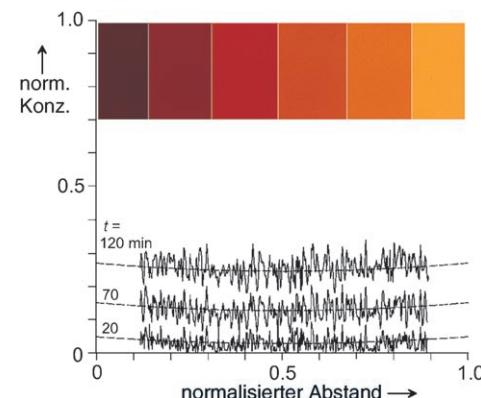


Abbildung 6. Zeitliche Entwicklung der normalisierten Konzentrationsprofile entsprechend dem Experiment aus Abbildung 5a.^[17] Einschub: Momentaufnahmen der Probe.

der Sauerstoffkonzentration, wenn die Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist (entsprechend Abbildung 5a). Die Konzentrationsprofile sind flach, und die Achsenabschnitte enthalten die kinetische Information. Da die Konzentration innerhalb der Probe homogen ist, kann

Gleichung (16) einfach integriert werden. Dies ergibt einen einfachen exponentiellen Abfall der normalisierten Sauerstoffkonzentrationsänderung [Gl. (19); l = halbe Probendicke, eindimensionaler Fall].

$$\frac{\delta c(t)}{\delta c(0)} = \frac{c_O(t) - c_O(\infty)}{c_O(0) - c_O(\infty)} = e^{-\bar{k}^{\delta} t/l} \quad (19)$$

Solch ein Exponentialgesetz gilt für Reaktionen (pseudo)erster Ordnung immer, im Allgemeinen aber nur nahe dem Gleichgewicht. Die gemessenen effektiven Geschwindigkeitskonstanten \bar{k}^{δ} für unbeschichtete und beschichtete Oberflächen von Fe-dotiertem SrTiO₃ werden in Abbildung 7 verglichen.

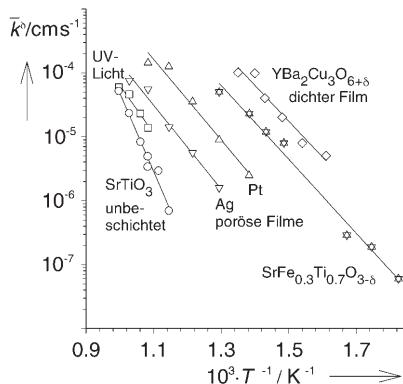


Abbildung 7. Effektive Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffeinbaureaktion an der Oberfläche, \bar{k}^{δ} , für unbeschichtetes und beschichtetes Fe-dotiertes SrTiO₃. \circ : unbeschichtetes Fe-dotiertes SrTiO₃; \square : unbeschichtetes Fe-dotiertes SrTiO₃ unter UV-Bestrahlung; \triangle und ∇ : mit porösen Ag- und Pt-Schichten; \diamond : mit dichter, gemischtleitender YBa₂Cu₃O_{6+δ}-Schicht; \times : Sauerstoffeinbau in massives SrFe_{0.3}Ti_{0.7}O_{3-δ}. Wiedergabe aus Lit. [158] mit Genehmigung von Springer.

Zur weiteren Interpretation kann \bar{k}^{δ} auf den Reaktionsmechanismus der Oberflächenreaktion zurückgeführt werden (siehe Lit. [13,14] für weitere Details). Die Oberflächenreaktion ist selbst ein mehrstufiger Prozess, der Adsorption, Elektronentransfer, O-O-Bindungsspaltung und Einbau atomarer Sauerstoffspezies in Sauerstoffleerstellen umfasst. Wie zuvor erwähnt, nehmen wir für die mechanistische Analyse an, dass einer dieser Schritte – der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (rds; rate-determining step) – spezifisch sehr viel langsamer^[96] ist als alle anderen, die im Quasi-Gleichgewicht sind (das bedeutet, dass die gesamte Reaktionsaffinität über den rds abfällt). Außerdem sei die Sauerstoffspeicherung in der Oberflächenschicht vernachlässigbar. Daher ist fast unmittelbar die Reaktionsgeschwindigkeit einheitlich durch die Geschwindigkeit des rds gegeben.

Für die Oberflächenreaktion müssen elektrische Potentialsprünge $\Delta\phi$ zwischen x und x' in den Rechnungen berücksichtigt werden. Während die Affinität des rds (gleich der Gesamtaffinität, die sich auf den Einbau neutralen Sauerstoffs ins Volumen bezieht) keinen Beitrag von $\Delta\phi$ enthält, können jedoch die einzelnen \bar{k} beeinflusst werden. Aufgrund unserer Erfahrung mit SrTiO₃-Korngrenzen^[97] betrachten wir

den Oberflächen-Potentialsprung innerhalb des begrenzten pO_2 - und T -Bereichs der Kinetikexperimente als konstant. Daher enthalten die \bar{k} , \bar{k} in der weiteren Behandlung die Terme $\exp(-\alpha z F \Delta\phi / RT)$ und $\exp((1-\alpha) z F \Delta\phi / RT)$ als konstante Potentialbeiträge, obwohl wir die Tilde weglassen.

Wir wollen jetzt so spezifisch wie möglich sein und behandeln den in Tabelle 3 angegebenen Reaktionsmechanismus, den wir später noch belegen werden (für niedrige Defektkonzentrationen und niedrige Bedeckung mit Adsorbaten). Unter der Annahme dass die zweite Ionisierungsreaktion (25) geschwindigkeitsbestimmend ist, erhalten wir Gleichung (20):

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{\text{rds}} = \bar{k} [\text{O}_2^-][\text{e}'] - \bar{k} [\text{O}_2^{2-}] \quad (20)$$

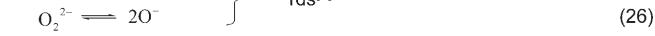
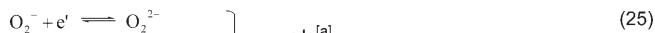
Nahe dem Gleichgewicht geht diese Gleichung über in Gleichung (21):

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0 \left(\frac{[\text{O}_2^-][\text{e}']}{[\text{O}_2][\text{e}']} - \frac{[\text{O}_2^{2-}]}{[\text{O}_2^{2-}]} \right) = \mathfrak{R}_0 \left(\frac{\delta[\text{O}_2^-]}{[\text{O}_2]} + \frac{\delta[\text{e}']}{[\text{e}']} - \frac{\delta[\text{O}_2^{2-}]}{[\text{O}_2^{2-}]} \right) \quad (21)$$

Hierbei gilt $\mathfrak{R}_0 = \sqrt{\bar{k} \bar{k} [\text{O}_2^-][\text{e}'][\text{O}_2^{2-}]}$, und δ bezeichnet die Abweichung vom Gleichgewicht. Aus den vorausgehenden und nachfolgenden Reaktionen (24), (26) und (27), die im Quasi-Gleichgewicht sind (K_{pre} , K_{succ}), sowie dem Band-Band-Gleichgewicht [Gl. (4)] ergibt sich Gleichung (22):^[98]

Tabelle 3: Rückführung der Reaktionsgeschwindigkeit \mathfrak{R} und der effektiven Geschwindigkeitskonstante \bar{k}^{δ} auf den Mechanismus der Oberflächenreaktion.

wahrscheinlichster Mechanismus der Oberflächenreaktion für Fe-dotiertes SrTiO₃:^[12]



$$\mathfrak{R} = \bar{k} [\text{O}_2^-][\text{e}'] - \bar{k} [\text{O}_2^{2-}] = \bar{k} \frac{K_{\text{pre}} p \text{O}_2}{[\text{h}^*]} [\text{e}'] - \bar{k} \frac{[\text{h}^*]^2}{K_{\text{succ}} [\text{V}_0^{**}]^2} \quad (28)$$

Näherung weit vom Gleichgewicht:

$$\mathfrak{R} \approx \bar{k} K_{\text{pre}} p \text{O}_2 \frac{[\text{e}']}{[\text{h}^*]} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{R} \approx \bar{k} \frac{[\text{h}^*]^2}{K_{\text{succ}} [\text{V}_0^{**}]^2} \quad (29)$$

Näherung nahe am Gleichgewicht:

$$\frac{1}{2} \mathfrak{R}_{\text{O}_2} \propto -j_{\text{O}} = \bar{k}^{\delta} \delta c_{\text{O}} \quad (30)$$

effektive Geschwindigkeitskonstante:

$$\bar{k}^{\delta} = 4 \frac{\mathfrak{R}_0 \partial \mu_{\text{O}}}{RT \partial c_{\text{O}}} = 4 \mathfrak{R}_0 \left(\frac{1}{[\text{V}_0^{**}]} + \chi \frac{4}{[\text{h}^*]} \right) \quad (31)$$

Austauschgeschwindigkeit:

$$\mathfrak{R}_0 = \sqrt{\bar{k} \bar{k} [\text{O}_2^-][\text{e}'][\text{O}_2^{2-}]} \quad (32)$$

[a] Geschwindigkeitsbestimmender Schritt.

$$\frac{\delta[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]} = \frac{\delta[\text{e}']}{[\text{e}']} = \frac{-\delta[\text{h}^*]}{[\text{h}^*]} \quad \text{und} \quad \frac{\delta[\text{O}_2^{2-}]}{[\text{O}_2^{2-}]} = -2 \frac{\delta[\text{V}_o^{2-}]}{[\text{V}_o^{2-}]} + 2 \frac{\delta[\text{h}^*]}{[\text{h}^*]} \quad (22)$$

Damit ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit zu Gleichung (23).^[99]

$$\begin{aligned} \mathfrak{R} &= \mathfrak{R}_0 \left(2 \frac{\delta[\text{V}_o^{2-}]}{[\text{V}_o^{2-}]} + 4 \frac{\delta[\text{h}^*]}{[\text{h}^*]} \right) \\ &= \mathfrak{R}_0 \left(\frac{2}{[\text{V}_o^{2-}]} + \frac{\delta[\text{h}^*]}{\delta[\text{V}_o^{2-}]} \frac{2}{[\text{h}^*]} \right) \delta[\text{V}_o^{2-}] = -2 \frac{\mathfrak{R}_0}{RT} \frac{\partial \mu_o}{\partial c_o} \delta c_o \end{aligned} \quad (23)$$

Dieser Ausdruck kann auch direkt aus Gleichung (14) abgeleitet werden, dabei erhält man allerdings keine Information über seinen Gültigkeitsbereich (siehe Lit. [13, 14] für weitere Details). In Gleichgewichtsnähe ergibt der Vergleich mit Gleichung (14) die effektive Geschwindigkeitskonstante \bar{k}^δ wie in Tabelle 3, Gleichung (31) angegeben. Die Proportionalität von \bar{k}^δ und $\mathfrak{R}_0 \partial \mu_o / \partial c_o$ ist allgemeingültig, nur hängt der Vorfaktor (hier $2/RT$) von der Molekularität der angenommenen Reaktion ab. Die $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit von \bar{k}^δ enthält Beiträge des Reaktionsmechanismus (\mathfrak{R}_0) wie auch der Volumen-Defektkemie ($\partial \mu_o / \partial c_o$). Während der erste Term proportional zu einem inversen chemischen Widerstand ist, ist der letztere der Kehrwert einer „chemischen Kapazität“ (proportional zum „thermodynamischen Faktor“).^[94] Letztere beschreibt die thermodynamische Fähigkeit des Materials, Sauerstoff in Form von Stöchiometrieveränderungen als Folge eines $p\text{O}_2$ -Wechsels zu speichern. (Der selbe kapazitive Term erscheint auch in Gleichung (40) für die chemische Diffusion. Die Tatsache, dass sich $\partial \mu_o / \partial c_o$ wie auch δc_o auf die erste Volumenlage bezieht, spiegelt wider, dass Sauerstoffspeicherung in der Oberfläche vernachlässigt wurde.) Unter verdünnten Bedingungen kann die chemische Kapazität weiter durch Volumen-Defektkonzentrationen ausgedrückt werden, siehe Gleichung (31) und den verwandten Ausdruck in Gleichung (23).^[99] In Anwesenheit redoxaktiver Zentren muss ein „Trapping-Faktor“ $0 \leq \chi \leq 1$ einbezogen werden (via $\delta[\text{h}^*]/\delta[\text{V}_o^{2-}]$), was in Abschnitt 5 näher diskutiert wird.

Um den Mechanismus einer Reaktion zu bestimmen, werden üblicherweise die Reaktionsordnungen aller beteiligten Reaktanten bestimmt. Bei Gas-Feststoff-Reaktionen ist dies schwieriger als bei homogenen Reaktionen in fluider Phase, bei denen Edukte/Produkte unabhängig voneinander der Reaktionsmischung beigemischt werden können. Für die hier betrachtete Reaktion ist natürlich $p\text{O}_2$ eine unabhängige Variable. Andererseits sind die Punktdefektkonzentrationen im Oxid untereinander (und mit dem äußeren $p\text{O}_2$) durch die Defekt-Gleichgewichte verknüpft; und eine Variation des Eisen-Dotiergehalts erfordert die Herstellung einer neuen (Einkristall)Probe, ist also ein „Ex-situ-Parameter“.^[100] Somit sind die Möglichkeiten zur Konzentrationsvariation begrenzt. Da Temperaturänderungen die Konzentrationen der potentiell beteiligten Defekte sowie auch K_{pre} , K_{suc} , \bar{k} und \bar{k} beeinflussen, kann nur eine effektive Aktivierungsenergie erhalten werden. Die Reaktionsordnung des Sauerstoffs kann aus einer Reihe von großen $p\text{O}_2$ -Sprüngen bestimmt werden,

die vom selben Anfangs- $p\text{O}_2$ zu unterschiedlichen höheren $p\text{O}_2$ -Werten führen (dabei dominiert die Geschwindigkeit der Vorwärtsreaktion $\bar{\mathfrak{R}}$ in Gleichung (29) die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit). Kurz nach dem $p\text{O}_2$ -Sprung sind die Defektkonzentrationen noch nahe ihren Ausgangswerten, sodass die Variation von $\bar{\mathfrak{R}}_{\text{ini}}$ mit den unterschiedlichen Endwerten des $p\text{O}_2$ die Sauerstoffreaktionsordnung ergibt. Abbildung 8

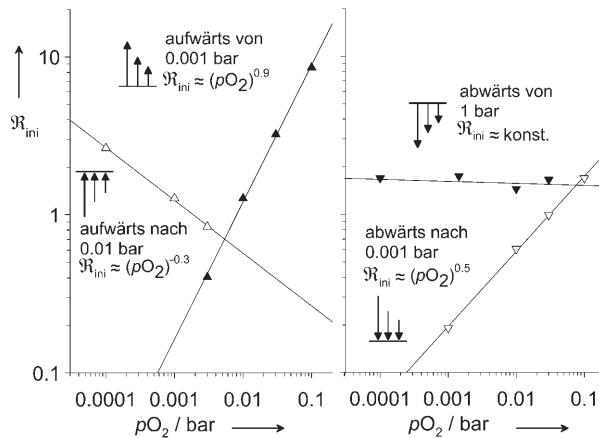


Abbildung 8. $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten $\mathfrak{R}_{\text{ini}}$ für chemischen Sauerstoffeinbau in einen Fe-dotierten (0.3 Mol-%) SrTiO_3 -Einkristall bei 730°C. Die Daten wurden aus Lit. [12] zusammengestellt.

zeigt solch eine Serie. Die gemessene Abhängigkeit von $\bar{\mathfrak{R}}_{\text{ini}} \propto (p\text{O}_2)^{0.9 \pm 0.1}$ ergibt eine Sauerstoffreaktionsordnung nahe eins, was bedeutet, dass molekulare Sauerstoffspezies im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind (z.B. adsorbiertes Superoxid O_2^- oder Peroxid O_2^{2-}).^[12] Die Exponenten aus anderen Versuchsreihen enthalten, wie auch die Gesamtabhängigkeit von $p\text{O}_2$, Beiträge der beteiligten Punktdefekte. Für Fe-dotiertes SrTiO_3 können weitere mechanistische Informationen aus den Auswirkungen einer UV-Bestrahlung (Photonenenergie größer als die Bandlücke) erhalten werden: Einstrahlung von UV-Licht erhöht die Geschwindigkeit des Sauerstoff-Einbaus, verändert die Ausbaugeschwindigkeit allerdings nicht.^[12, 101] Dies bedeutet, dass ein einzelnes Leitungsbandelektron vor dem rds oder im rds beteiligt ist. In Tabelle 3 ist der Mechanismus angegeben, der aufgrund dieser Befunde der wahrscheinlichste ist. Gleichgültig ob Reaktion (25) oder (26) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, erhält man leider die selben Geschwindigkeitsgleichungen, sodass diese zwei Fälle hier nicht weiter unterschieden werden können.

Verschiedene Beschichtungen wie z.B. poröse Ag- und Pt-Filme beschleunigen den Sauerstoffaustausch stark (siehe Abbildung 7)^[17] und senken die effektive Aktivierungsenergie von ca. 2.5 eV auf 1–1.5 eV. Diese Effekte können aufgrund des für die unbeschichtete Oberfläche vorgeschlagenen Mechanismus und durch die erleichterte Dissoziation des Sauerstoffs auf Platin und Silber erklärt werden. Im Fall einer dichten, gemischtleitenden Schicht von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ auf SrTiO_3 verläuft die Oberflächeneinbaureaktion am $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ sehr schnell,^[78] und der Sauerstoff wird in Form

von Oxidionen ins SrTiO_3 übertragen. Poröse Erdalkalimetalloxidschichten beschleunigen ebenfalls den Sauerstoffeinbau,^[102] was auf eine Stabilisierung adsorbiert Superoxid- oder Peroxidionen zurückzuführen sein könnte.

Experimente und DFT-Rechnungen ergeben, dass die (100)-Orientierung für SrTiO_3 die stabilste Oberfläche darstellt.^[103] Die (100)-Fläche kann entweder eine SrO - oder TiO_2 -Terminierung aufweisen, die beide unpolär sind und vergleichbare Oberflächenenergien aufweisen.^[103] Nach Polieren und Tempern der Oberfläche existieren beide Terminierungen nebeneinander, sie können aber auch jeweils gezielt einzeln präpariert werden.^[104,105] Kürzlich wurden Unterschiede im photokatalytischen Verhalten beobachtet, wobei die TiO_2 -Terminierung, vermutlich wegen des leichten Elektronentransfers auf adsorbierte Sauerstoffspezies, aktiver war.^[105] Während adsorbierte Sauerstoffspezies (z.B. O^- , O_2^- , O_2^{2-}) auf einer Reihe von Oxiden identifiziert wurden,^[106] ist die Bestimmung ihrer Konzentrationen unter den relevanten Bedingungen ($p\text{O}_2 \approx 1$ bar, $T \geq 300^\circ\text{C}$) eine große Herausforderung, da die üblichen oberflächenanalytischen Methoden typischerweise ultrahohes Vakuum erfordern. Soweit wir wissen, wurden auf akzeptordotierten Oxiden mit großer Bandlücke noch keine zuverlässigen Adsorbatkonzentrationen bestimmt. Diese Frage wird dadurch weiter kompliziert, dass die elektrischen Ladungen der Adsorbate zu starken Abweichungen von der idealen Langmuir-Isotherme führen.^[107] Die Annahme kleiner Adsorbatbedeckungen wird dadurch gestützt, dass die Chemisorption den Transfer eines oder mehrerer Elektronen erfordert, was auf einem akzeptordotierten Oxid mit großer Bandlücke energetisch ungünstig ist; außerdem finden die Versuche bei hohen Temperaturen statt. Eine kürzlich erschienene Übersicht über Sauerstoffadsorbate auf SnO_2 folgerte, dass eine messbare Bedeckung mit Superoxidionen (die aber noch unter 0.1% liegt) nur auf zuvor reduzierten Proben und bei Temperaturen unterhalb 150°C existiert.^[108] Quantenchemische Rechnungen könnten hier helfen, die notwendigen Informationen zu erhalten.

Da die Oberfläche eine strukturelle Störung darstellt, müssen sich die Punktdefektkonzentrationen an der Oberfläche von den Volumenwerten unterscheiden, sie sind allerdings nicht quantitativ bekannt. Da sie mit den Volumenwerten im Gleichgewicht stehen, nehmen wir für unsere kinetische Analyse an, dass sie die selbe $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit aufweisen. Dies bedeutet auch, dass die Oberfläche im Allgemeinen eine Überschussladung aufweisen muss, die durch eine „Raumladungszone“ ähnlich der Situation an Korngrenzen ausgeglichen wird (genaueres siehe Abschnitt 6). Ein Anstieg der Eisenkonzentration in einem oberflächennahen Bereich von 12 nm Dicke (mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) gemessen) wurde in Lit. [109] als Hinweis auf eine positive Oberflächenladung interpretiert, die zur oberflächennahen Anreicherung von Fe_{Ti}' führt. Neuere $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Isotopenaustauschexperimente mit anschließender detaillierter SIMS-Analyse mit extrem hoher Ortsauflösung weisen direkt auf eine Raumladungszone mit $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Verarmung hin, die sich etwa 8 nm von der Oberfläche in das Volumen hinein erstreckt.^[110,111] Da der durch den behinderten Transport durch die Oberflächen-Raumladungszone verursachte

Sprung im $^{18}\text{O}/(^{16}\text{O} + ^{18}\text{O})$ -Konzentrationsverhältnis kleiner ist als der durch die Oberflächenreaktion verursachte Unterschied zwischen Gasphase und der ersten Kristallage, können wir trotzdem die Einbaureaktion selbst als geschwindigkeitsbestimmend betrachten. (Im Fall einer merklichen Verarmung an der Oberfläche muss δc_O in Gleichung (30) auf eine Tiefe unterhalb der Oberfläche bezogen werden, in der die Verarmung vernachlässigbar ist.) Sauerstoffisotopenaustauschexperimente an $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ -Perowskitfilmen liefern ebenfalls Hinweise auf eine beträchtliche $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Verarmung in einer Oberflächen-Raumladungszone.^[112]

5. Volumendiffusion

Nach dem Sauerstoffeinbau in die erste Kristallage durch die Oberflächenreaktion erfolgt der weitere Transport durch chemische Diffusion. Abbildung 9 zeigt die charakteristi-

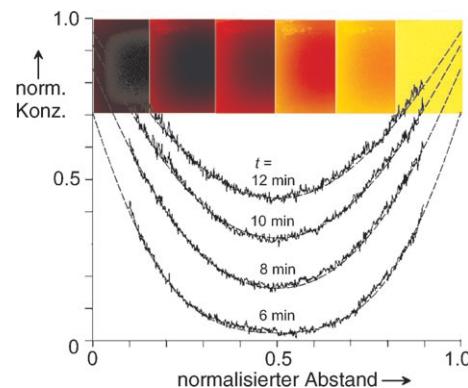


Abbildung 9. Zeitliche Entwicklung der normierten Konzentrationsprofile entsprechend dem Experiment aus Abbildung 5 b.^[22,37] Einschub: Momentaufnahmen der Probe.

schen Konzentrationsprofile, die in Einkristallen bei konstantem Diffusionskoeffizienten D^δ bei Diffusionslimitierung entstehen, d.h. wenn die Oberflächenreaktion vergleichsweise schnell und/oder die Probendicke groß ist. Die über die gesamte Probe integrierte Änderung der Sauerstoffkonzentration wird durch die wohlbekannten Beziehungen (33) und (34) für die Grenzfälle kurzer Zeiten beziehungsweise $t \rightarrow \infty$ beschrieben (L = Probendicke, eindimensionaler Fall).

$$\frac{c_\text{O}(t) - c_\text{O}(0)}{c_\text{O}(\infty) - c_\text{O}(0)} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{t D^\delta}{\pi}} \quad (33)$$

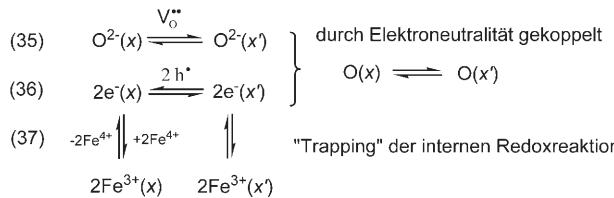
$$\frac{c_\text{O}(t) - c_\text{O}(\infty)}{c_\text{O}(0) - c_\text{O}(\infty)} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\pi^2 D^\delta t / L^2} \quad (34)$$

Wie in Abschnitt 3 diskutiert, kann die Diffusion als „Umlagerungsreaktion“ verstanden werden, sodass die Austauschgeschwindigkeit in Gleichung (15) dem Leitfähigkeitersterm entspricht und $\mathfrak{N}_0 \partial \mathcal{A} / \partial c$ dem Diffusionskoeffizienten. Da die chemische Diffusion die Konzentrationsänderung einer neutralen Komponente beschreibt, sind die Flüsse

der ionischen (hier: V_O^{**}) und elektronischen Ladungsträger (h^*) durch die Elektroneutralitätsbedingung gekoppelt [siehe Gleichungen (35) und (36) in Tabelle 4]. Wir können für die

Tabelle 4: Chemischer Volumendiffusionskoeffizient, dargestellt am Beispiel von Sauerstoff in Oxiden.

chemische Diffusion im Volumen:



gekoppelte Ladungsträgerflüsse: $j_{O^{2-}} = -1/2 j_e = j_o$ (38)

$$\left. \begin{array}{l} j_{O^{2-}} = -\frac{\sigma_{ion}}{4F^2} \nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}} = -\frac{\sigma_{ion}}{4F^2} (\nabla \mu_{O^{2-}} - 2F \nabla \phi) \\ j_e = -\frac{\sigma_{eon}}{F^2} \nabla \tilde{\mu}_e = -\frac{\sigma_{eon}}{F^2} (\nabla \mu_e - F \nabla \phi) \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} j_o = -\frac{1}{4F^2} \sigma^\delta \nabla \mu_o \\ = -\left(\frac{1}{4F^2} \sigma^\delta \frac{\partial \mu_o}{\partial c_o} \right) \nabla c_o \end{array} \right\} (39)$$

chemischer Diffusionskoeffizient:

$$D^\delta = \frac{\sigma^\delta}{4F^2} \frac{\partial \mu_o}{\partial c_o} = \frac{RT \sigma^\delta}{4F^2} \left(\frac{1}{[V_O^{**}]} + \chi \frac{4}{[h^*]} \right) \quad (40) \quad \text{mit } 0 \leq \chi \leq 1 \text{ "Trapping-Faktor"} \\ \text{und } \sigma^\delta = \frac{\sigma_{ion} \sigma_{eon}}{\sigma_{ion} + \sigma_{eon}} \quad (41)$$

$$D_{ion} \leq D^\delta \leq D_{eon} \quad \text{für } \chi=1 \quad (42)$$

beiden Ladungsträger hier ebenfalls von unserer kinetische Mastergleichung ausgehen, das lokale elektrische Potential koppelt dann die beiden Geschwindigkeitsgleichungen. Dieser Ansatz ermöglicht auch die Beschreibung der chemischen Diffusion im nichtlinearen Fall.^[91,113] In Gleichgewichtsnähe ist es ausreichend (und praktischer), die chemische Diffusion durch ein lineares Gesetz mit elektrochemischen Potentialgradienten als Triebkraft zu beschreiben.^[114,115] Damit besteht der Ausdruck für den Fluss des neutralem Sauerstoffs [Gl. (39) in Tabelle 4] aus der ambipolaren Leitfähigkeit $\sigma^\delta = \sigma_{ion} \sigma_{eon}/(\sigma_{ion} + \sigma_{eon})$ als Transportparameter (entsprechend der Austauschgeschwindigkeit des chemischen Diffusionsprozesses) und dem Gradienten im chemischen Potential $\partial \mu_o/\partial x$ als Triebkraft (Index eon bedeutet „elektronisch“, d.h. Elektron- oder Löcherleitung). Die ambipolare Leitfähigkeit wird offensichtlich durch das Ensemble mit der geringsten Leitfähigkeit (ionisch oder elektronisch) und darin wiederum durch das schnellste Teilchen bestimmt. Der Vergleich mit Gleichung (17) zeigt, dass der eingeklammerte Ausdruck der chemische Diffusionskoeffizient D^δ ist [Gl. (40) in Tabelle 4], der einen Term $\partial \mu_o/\partial c_o$ analog zur Oberflächenreaktion enthält [vgl. Gl. (31) in Tabelle 3]. Wenn jeweils nur ein elektronischer und ein ionischer Defekt den Transport bestimmen, ist dieser Term (für verdünnte Konzentrationen) durch diese Defektkonzentrationen gegeben [siehe Gl. (40)].^[99] Wenn interne Reaktionen beteiligt sind, müssen wiederum „Trappingfaktoren“ χ einführt werden.^[21,99] Für redoxaktive Ionen führt eine interne Reaktion wie in Gleichung (3), $Fe_{Ti}^x \rightleftharpoons Fe_{Ti}' + h^*$, zum „Trapping“ der mobilen „freien“ Löcher h^* an „immobilen“

Fe_{Ti}^x -Zentren (in Fe-dotiertem $SrTiO_3$ benötigen die Löcher eine Aktivierungsenergie von ca. 1 eV, um aus diesem Potentialminimum zu entkommen). Dies bedeutet qualitativ, dass die Probe wegen der erhöhten „chemischen Kapazität“ $\propto (\partial \mu_o / \partial c_o)^{-1}$ [Gl. (40)] größere Stöchiometrieänderungen nach einer gegebenen pO_2 -Änderung verankern kann, da nicht nur „freie“ Löcher, sondern auch „getrappte“ Löcher in Form von Fe_{Ti}^x gebildet werden. Daher muss D^δ abnehmen, solange die andern Terme in Gleichung (40) unverändert bleiben. Der tatsächliche Wert von χ hängt von der Massenwirkungskonstanten der entsprechenden Trapping-Reaktion ab, eine genaue quantitative Behandlung ist in Lit. [21, 71] zu finden. Falls Defektwechselwirkungen zur Bildung beweglicher Defektpaare führen (z.B. unterschiedlicher Oxidationsstufen), dann ändert sich auch der Ausdruck für σ^δ .^[21]

D^δ kann (zusammen mit Defektkonzentrationen) weiter bis auf die atomistischen Defektdiffusionskoeffizienten D_{ion} und D_{eon} zurückverfolgt werden, die beide zu den jeweiligen Defektbeweglichkeiten proportional sind, wie in Gleichung (42) (Tabelle 4) gezeigt ist.^[116] D^δ variiert zwischen dem (üblicherweise kleineren) Diffusionskoeffizienten des ionischen Defekts D_{ion} und dem typischerweise größeren D_{eon} . Bei starkem Trapping kann D^δ sogar unter den Wert von D_{ion} fallen. Die Trapping-Reaktion ist am wirksamsten, wenn beide Oxidationsstufen des Ions in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Für Fe-dotiertes $SrTiO_3$ führt der Trapping-Effekt unter typischen experimentellen Bedingungen zu $D^\delta \approx 3 D_{V_O^{**}}$, d.h., D^δ unterscheidet sich nur leicht von Leerstellendiffusionskoeffizienten.^[22] Die über einen ausgedehnten Temperaturbereich gemessenen Daten in Abbildung 10

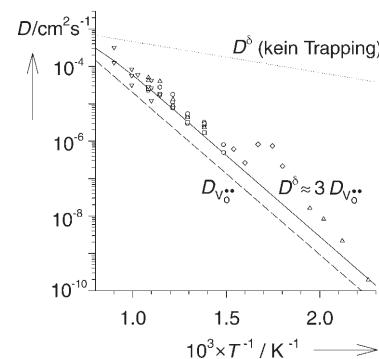


Abbildung 10. Chemischer Diffusionskoeffizient D^δ für Fe-dotierte $SrTiO_3$ -Proben mit $[Fe]_{tot} \approx 0.3$ Mol-%. Symbole: experimentelle Daten; Linien: aus dem Defektmmodell berechnet. Die gestrichelte Linie zeigt den (konzentrationsunabhängigen) Leerstellendiffusionskoeffizienten $D_{V_O^{**}}$, die gepunktete Linie den berechneten D^δ in Abwesenheit des „Löcher-Trappings“ an Fe_{Ti}^x -Zentren. Wiedergabe aus Lit. [22] mit Genehmigung von Elsevier.

belegen die Gültigkeit dieser Beziehung. In diesem Bereich ist D^δ unabhängig von pO_2 und der Gesamteisenkonzentration (was im Allgemeinen nicht gilt). Die Aktivierungsenergie von $D_{V_O^{**}}$ beträgt 0.9 eV, ein Wert, der für viele Oxide mit Perowskitstruktur typisch ist.^[117,118] Abbildung 10 zeigt auch, dass eine Vernachlässigung des Trappings zu Vorhersagen für D^δ führt, die um Größenordnungen zu hoch liegen, besonders

bei tieferen Temperaturen. Da typische Verunreinigungen in Oxiden wie Eisen und Mangan zumindest in einem bestimmten $p\text{O}_2$ - und T -Bereich redoxaktiv und selbst in nominell reinen Einkristallen anwesend sind, kann der Trapping-Effekt auf D^δ im Allgemeinen nicht vernachlässigt werden, auch wenn diese Verunreinigungen die Leitfähigkeit nicht beeinflussen.^[19]

In den bisherigen Betrachtungen haben wir die $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit von D^δ vernachlässigt. Kürzlich wurde D^δ in 1.8 Mol-% Al-dotiertem SrTiO_3 in einem ausgedehnten $p\text{O}_2$ -Bereich von 1– 10^{-20} bar direkt bestimmt. Er variiert um etwa zwei Größenordnungen mit einem Maximum bei etwa 10^{-8} bar.^[120] Auch diese Abhängigkeit kann detailliert durch die zugrundeliegende Defektkemie beschrieben werden; auch in diesem Fall sind Trapping-Effekte wichtig (hier die Coulomb-Anziehung zwischen Al_{Ti}^+ und h^* , d.h. O^-).

Als Folge der variablen D^δ -Werte können die Konzentrationsprofile von ihrem typischen gleichförmigen Verlauf abweichen. Abbildung 11 zeigt solch ein Experiment für

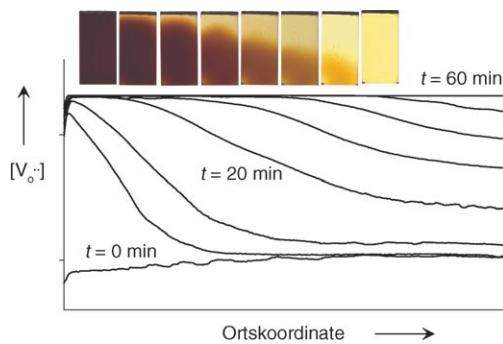


Abbildung 11. Profil der Leerstellenkonzentration in Fe-dotiertem (0.2 Mol-%) SrTiO_3 nach $p\text{O}_2$ -Sprung von 1 bar auf ca. 10^{-30} bar bei 530°C. Einschub: Farbfotografien der zu unterschiedlichen Zeiten nach dem $p\text{O}_2$ -Sprung abgeschreckten Proben; Sauerstoff diffundiert von oben ein.

einen Fe-dotierten SrTiO_3 -Einkristall.^[121] Unter stark reduzierenden Bedingungen (Wasserstoffbehandlung) ist die Probe überwiegend ionisch leitend, und Trapping-Effekte sind nur schwach, daher nähert sich D^δ dem elektronischen Diffusionskoeffizienten D_{eon} an. Unter oxidierenden Bedingungen mit starkem Trapping durch Eisenzentren gilt $D^\delta \approx 3D_{\text{V}_o}$, wie zuvor abgeleitet, daher ist D^δ um Größenordnungen kleiner. Wird die Sauerstoff- durch eine Wasserstoffatmosphäre ersetzt, verursacht der hohe D^δ -Wert im äußeren, bereits reduzierten Teil der Probe einen flachen Abschnitt im Konzentrationsprofil, dem ein steiler Abfall beim Übergang in den Bereich kleiner D^δ folgt. Unter solchen Bedingungen kann man den Gesamtprozess als eine bewegte Diffusionsfront beschreiben. Sehr große Abweichungen vom Gleichgewicht treten auch in Experimenten mit hohen Gleichspannungen und nichtreversiblen Elektroden auf.^[29,30] Die defektkchemische Analyse erlaubt eine quantitative Beschreibung auch dieser komplexeren Situationen.^[30]

6. Korngrenzen

Der Transport über oder entlang von Korngrenzen in polykristallinen Materialien kann relativ zum Volumen beschleunigt oder behindert sein.^[122] Wir werden uns zuerst auf den Fall der Transportbehinderung senkrecht zu Korngrenzen konzentrieren, der bei vielen akzeptordotierten Oxiden mit großer Bandlücke auftritt. Als Beispiel für den Transport über eine einzige wohldefinierte Korngrenze zeigt Abbildung 12 die Sauerstoffdiffusion in einen Fe-dotierten SrTiO_3 ,

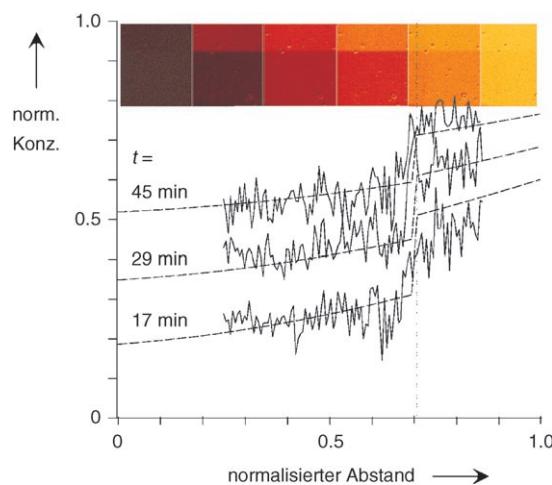


Abbildung 12. Zeitliche Entwicklung der normalisierten Konzentrationsprofile entsprechend dem Experiment aus Abbildung 5 c.^[18] Sauerstoff diffundiert von rechts ein. Einschub: Momentaufnahmen der Probe (Sauerstoff diffundiert von oben ein).

Bikristall, der eine symmetrische Kippkorngrenze enthält.^[18] Sauerstoff wird von rechts in die Probe eingebaut und bewegt sich schnell bis zur Korngrenze. Dann behindert die Korngrenze offensichtlich den weiteren Transport und führt zu einer ausgeprägten Stufe im Konzentrationsprofil. Der Sauerstoff-Fluss über eine blockierende Korngrenze kann, analog zur Oberflächenreaktion, durch eine effektive Geschwindigkeitskonstante $\bar{k}_{\text{KG}}^\delta$ beschrieben werden [siehe Gl. (18)].

Abbildung 13a zeigt ein hochauflößtes Transmissionselektronenmikroskop-Bild einer symmetrischen 5.4°-[001]-Kippkorngrenze^[126] (das Impedanzspektrum in Abbildung 15 belegte, dass diese Korngrenze ebenfalls blockierenden Charakter hat). Das TEM-Bild belegt, dass diese Korngrenze frei von Zweit- oder amorphen Phasen und „atomar scharf“ ist. Die strukturelle Fehlpassung ist in eine regelmäßige Anordnung von Stufenversetzungen „kondensiert“ (helle Bereiche in Abbildung 13a), mit einer fast ungestörten Gitterstruktur dazwischen. Daher können strukturelle Effekte als entscheidender Grund für die starke Behinderung des Materie- wie Ladungstransports ausgeschlossen werden. Diese Interpretation wird auch dadurch gestützt, dass die aus Impedanzspektren erhaltene effektive Kapazität eine Dicke der blockierenden Region von mehreren zehn nm ergibt, die wesentlich größer ist wie die Dicke des Korngrenzkerns. Das Verhalten kann insgesamt widerspruchsfrei durch das in Abbildung 14 gezeigte Raumladungsmodell erklärt werden.

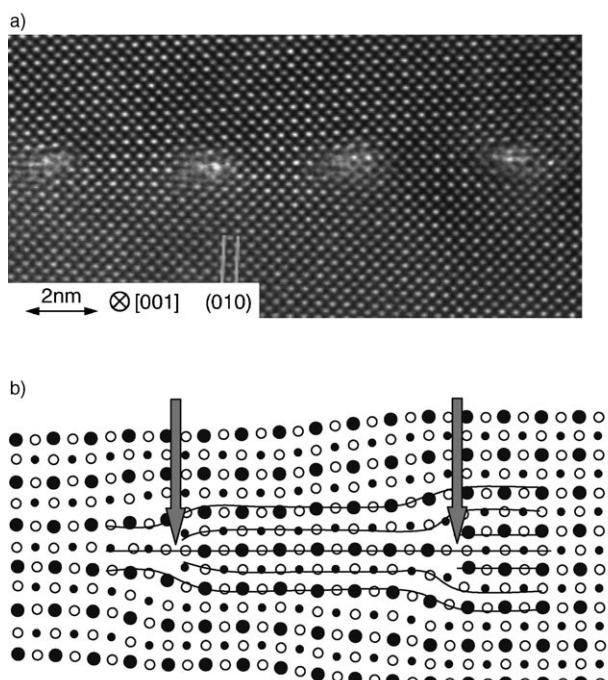


Abbildung 13. a) HRTEM-Bild eines Fe-dotierten (0.05 Mol-%) SrTiO₃-Bikristalls mit einer symmetrischen 5.4°-[001]-Kippkorgrenze (Wiedergabe aus Lit. [126] mit Genehmigung der American Ceramic Society). Die hellen Bereiche sind die Kerne der in einer Reihe angeordneten Stufenversetzungen. b) Strukturmodell des in (a) gezeigten Kristalls; die Pfeile weisen auf Vesetzungskerne mit nur teilbesetzten Sauerstoffreihen hin. ●: Sr; ○: Ti, ○: O (Wiedergabe aus Lit. [137] mit Genehmigung von Elsevier).

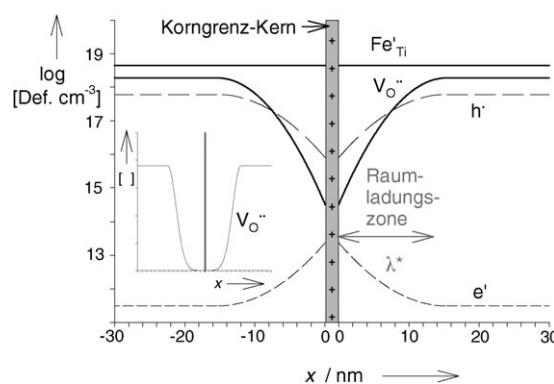


Abbildung 14. Profile der Ladungsträgerkonzentration an einer blockierenden Korgrenze in Fe-dotiertem SrTiO₃ ([Fe]_{tot}=0.1 Mol-%, 700°C, pO₂=1 bar, Δφ=0.4 V). Die positive Überschussladung im Kern der Korgrenze wird durch angrenzende Raumladungszonen mit V_O²⁻- und h⁺-Verarmung kompensiert. Man beachte die logarithmische Konzentrationsskala im Hauptdiagramm und die lineare Skalierung im Einschub.

Der Kern der Korgrenze, d.h. der Bereich von etwa 1 nm Breite, in dem die Störung in eine Reihe von Stufenversetzungen konzentriert ist, stellt eine strukturell veränderte Region dar, in der deswegen die chemischen Standardpotentiale aller Defekte von ihren entsprechenden Volumenwerten abweichen. Dies führt im Allgemeinen zu einer

elektrischen Aufladung des Korngrenzkerns, speziell im Falle von Fe-dotiertem SrTiO₃ mit positivem Vorzeichen. Da der Kristall insgesamt neutral ist, muss diese Überschussladung im angrenzenden Kristallvolumen ausgeglichen werden. Bei Fe-dotiertem SrTiO₃ sind die ionischen wie auch die elektronischen Majoritätsladungsträger positiv geladen (V_O²⁻ und h⁺, siehe Abbildung 3; die Fe³⁺ sind unter den experimentellen Bedingungen unbeweglich). Daher muss die positive Überschussladung durch eine Verarmung dieser Spezies in der Raumladungszone ausgeglichen werden (siehe Abbildung 14). Als Folge sind V_O²⁻- und h⁺-Transport über diese Art von Korgrenzen stark behindert. Wegen ihrer niedrigen Konzentration können die angereicherten e⁺ nicht signifikant zur Ladungskompensation beitragen (Fälle, in denen das Raumladungspotential zu einer Inversion führt, werden in Lit. [123–125] behandelt). Da beide Ladungsträger für die chemische Diffusion benötigt werden, üben solche inneren Grenzflächen einen bedeutenden chemischen Widerstand aus.

Die Verarmung elektronischer Ladungsträger kann in der Impedanzspektroskopie durch einen ausgeprägten Korgrenzhalbkreis direkt nachgewiesen werden (Abbildung 15). Die gravierende Verarmung der Sauerstoff-

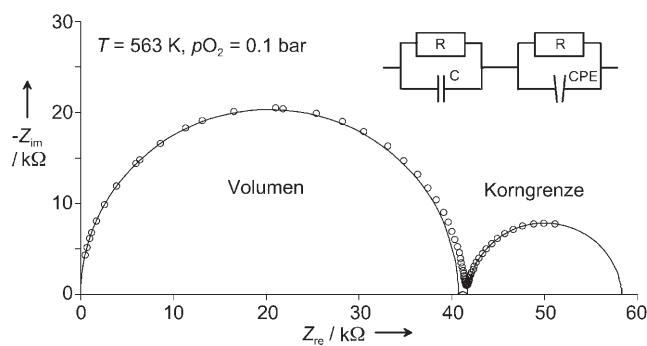


Abbildung 15. Impedanzspektrum eines Fe-dotierten SrTiO₃-Bikristalls mit Kippwinkel 5.4° (Wiedergabe aus Lit. [126] mit Genehmigung der American Ceramic Society). Im entsprechenden Ersatzschaltbild wird die blockierende Korgrenze durch einen zusätzlichen Widerstand und ein zusätzliches „constant phase element“ (CPE) dargestellt.

leerstellen wurde durch Gleichspannungsexperimente mit elektrisch blockierenden Elektroden nachgewiesen.^[128] Das Raumladungspotential $\Delta\phi = \phi(x=0) - \phi(\text{Volumen})$ wird durch die Bedingung festgelegt, dass die elektrochemischen Potentiale $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$ der beweglichen Ladungsträger i im Korgrenzkern und in der angrenzenden Kristallregion bei $x=0$ gleich sein müssen. Die Konstanz von $\tilde{\mu}_i$ in der Raumladungszone koppelt dann die lokalen Defektkonzentrationen an das elektrische Potential [Gl. (43)],

$$c_i(x) = c_i(\infty) e^{-z_i F(\phi(x) - \phi(\text{Volumen}))/RT} \quad (43)$$

während die Poisson-Gleichung $\nabla^2 \phi = -(F \sum z_i c_i)/\epsilon_0 \epsilon_r$ die Krümmung des elektrischen Potentials $\phi(x)$ mit der Ladungsdichte verbindet. Die Kombination beider Gleichungen ergibt die Konzentrationsprofile.

Tabelle 5: Transport über blockierende Korngrenzen und Gleichungen für den „Mott-Schottky“-Verarmungsfall (siehe z. B. Lit. [133, 71] für weitere Details).

Koeffizient für chemischen Sauerstofftransport über blockierende Korngrenzen:

$$\bar{k}_{KG}^{\delta} = \frac{1}{4F^2} \frac{\partial \mu_0}{\partial c_O} \left(\int_{KG} \frac{1}{\sigma^{\delta}(x)} dx \right)^{-1} \quad \text{mit} \quad \sigma^{\delta} = \frac{\sigma_{ion}\sigma_{eon}}{\sigma_{ion} + \sigma_{eon}} \quad (44)$$

„Mott-Schottky“-Verarmungsfall:

Ausdehnung der Verarmungszone^[a]

$$\lambda^* = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{z_d F c_d} \Delta\phi} \quad (45) \quad \text{mit} \quad \Delta\phi = \phi(x=0) - \phi(\text{Volumen})$$

chemischer Transportkoeffizient

$$\bar{k}_{KG}^{\delta} = \frac{\sigma_{ion}}{4F^2 \lambda^*} \frac{\partial \mu}{\partial c} \left(\frac{e^{2F\Delta\phi/RT}}{2F\Delta\phi/RT} \right)^{-1} \quad (46)$$

Verhältnis der spezifischen Widerstände (Löcherleitung)

$$\frac{\rho_{KG}}{\rho_{Volumen}} = \frac{e^{F\Delta\phi/RT}}{2F\Delta\phi/RT} = \frac{\omega_{Volumen}}{\omega_{KG}} \quad (47)$$

[a] c_d =Konstante Konzentration unbeweglicher Dotierungen mit Ladung z_d (hier: Fe_{Ti}) mit $z_d=1$.

Wie zuvor ausgeführt, können wir in guter Näherung annehmen, dass der etwa 1 nm dicke Kern der Korngrenze selbst den Materie- oder Ladungstransport nicht ernsthaft behindert. Solange sich die Korngrenzladung nicht wesentlich mit pO_2 ändert und also stationär ist,^[97] gilt weiterhin $j_{O^{2-}} = -1/2j_{e^-} = j_0$ (ansonsten würde eine zusätzliche Aufladung auftreten), aber innerhalb der Raumladungszone sind die partiellen Leitfähigkeiten σ_{ion} und σ_{eon} und damit auch σ^{δ} jetzt ortsabhängig. Da sich die „differentiellen Scheiben“ der Raumladungszone wie seriell verbundene Widerstände verhalten, müssen wir über die reziproke ambipolare Leitfähigkeit $1/\sigma^{\delta}(x)$ integrieren, um den Transportkoeffizienten für Sauerstoff (Gleichung (44) in Tabelle 5) zu erhalten.^[18, 129, 130] Der Transport über eine blockierende Korngrenze enthält Elemente analog zum Volumentransport [siehe Gl. (40): Die ambipolare Leitfähigkeit stellt die entsprechende „Aus tauschgeschwindigkeit“ dar – ist jetzt aber ortsabhängig] wie auch analog zur Oberflächenreaktion (auf phänomenologischer Ebene werden alle Prozesse, die in der Raumladungszone auftreten, im Korngrenz-Transportkoeffizienten \bar{k}_{KG}^{δ} aufsummiert; das chemische Potential fällt dann stufenförmig über diese Zone ab; vgl. Gleichungen (16) und (18)).

Die in Fe-dotiertem SrTiO₃ vorliegende Situation, charakterisiert durch eine Verarmungszone, in der eine unbewegliche Dotierung (Fe_{Ti}) die Ladungsdichte bestimmt,^[131, 132] wird als Mott-Schottky-Fall bezeichnet.^[133] Die effektive Dicke λ^* der Raumladungszone mit fast vollständiger V_O²⁻- und h⁺-Verarmung nimmt mit sinkender Dotierkonzentration c_d zu (für gegebenes $\Delta\phi$ oder Kern-Ladung $Q = \lambda^* z_d F c_d$). Ein typischer Wert ist $\lambda^* = 25$ nm für 0.1 Mol-% Fe-dotiertes SrTiO₃ ($\Delta\phi = 0.6$ V, $\epsilon_r = 160$ bei 300 °C). Das Verhältnis des spezifischen Widerstands zwischen Korngrenze und Volumen [Gl. (47) in Tabelle 5] für elektrischen Transport über die Korngrenze kann aus der Integration von $1/[h^*(x)]$ über die gesamte Raumladungszone unter der Annahme einer konstanten Beweglichkeit erhalten werden.^[134] $\Delta\phi$ ergibt sich am zuverlässigsten aus dem Verhältnis $\omega_{KG}/\omega_{Volumen}$ der Peakfrequenzen der Halbkreise.^[135] Wegen der Teilchenladung z_i im Exponenten sind die für den chemischen Transport relevanten doppeltgeladenen V_O²⁺ viel stärker verarmt als die Löcher

h⁺, was durch das zuvor erwähnte Gleichstromexperiment bestätigt wird. Gleichung (47) zeigt auch, dass der Korngrenzwiderstand eine höhere Aktivierungsenergie als der Volumenwiderstand aufweist; der Unterschied entspricht näherungsweise $z_i F \Delta\phi$ (unter der Annahme vernachlässigbarer Temperaturabhängigkeit des Raumladungspotentials).

Wenn der Ladungsträger, der am meisten zur Ladungsdichte beiträgt, beweglich ist, dann liegt der Gouy-Chapman-Fall vor. Eine Anreicherung dieses Defekts erlaubt die Kompensation der Korngrenzkernladung innerhalb einer weniger ausgedehnten Raumladungszone, die durch die Debye-Länge $\lambda = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r RT / (2 z_d^2 F^2 c_d)}$ charakterisiert ist. Eine detailliertere Beschreibung dieses Falls ist in Lit. [71, 136] zu finden.

Im Allgemeinen können die Größe und sogar das Vorzeichen der Korngrenzkernladung (und damit der kompensierenden Raumladung) nicht a priori vorhergesagt werden, da das chemische Standardpotential der Punktdefekte im Korngrenzkern nicht bekannt ist. Durch gezielte Variation des Fehlorientierungswinkels können im Modellsystem der Fe-dotierten SrTiO₃-Bikristalle gewisse Erkenntnisse zum Ursprung der Korngrenzkernladung gewonnen werden. Das auf der Basis von HRTEM-Bildern entwickelte Strukturmodell einer solchen Korngrenze (Abbildung 13b) zeigt zwei mögliche Atomanordnungen innerhalb der Versetzungskerne.^[137] In beiden kommen sich jedoch zwei Sauerstoff-Reihen sehr nahe, sodass die Beobachtung eines erhöhten Ti/O-Verhältnisses in diesen Bereichen höchstwahrscheinlich auf die Bildung von Sauerstoffleerstellen zur Spannungsverminde rung in diesen Reihen hinweist. Die Menge der im Korngrenzkern gespeicherten elektrischen Ladung kann aus den Impedanzspektren bestimmt werden; ihre Variation mit dem Korngrenzkippwinkel ist in Abbildung 16 gezeigt. Für Winkel bis zu 7.8° sind diese Daten konsistent mit dem linearen

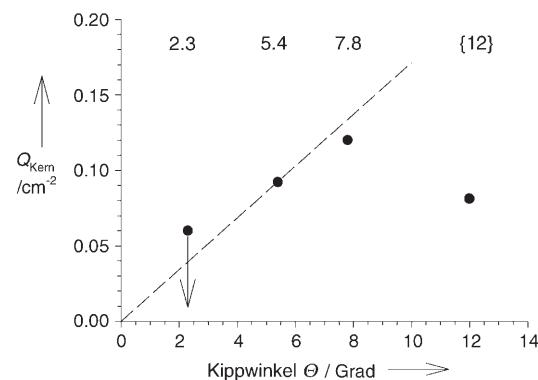


Abbildung 16. Variation der Ladung des Konngrenzkerns mit dem Kippwinkel für symmetrische Kleinwinkelkorngrenzen und für eine asymmetrische 12°-Korngrenze (in Klammern). Für die 2.3°-Korngrenze konnte nur eine Obergrenze von Q_{Kern} aus den Impedanzspektren bestimmt werden. Wiedergabe aus Lit. [137] mit Genehmigung von Elsevier.

Anstieg, der für ein Modell mit konstanter Ladung pro Versetzungskern erwartet wird.^[137] Die so gefundene Ladung beträgt knapp eine Elementarladung pro Perowskitellementarzelle, was einer einfach geladenen Sauerstoffleerstelle $V_O^{\bullet\bullet}$ (d.h. einem e^- , das in einer $V_O^{\bullet\bullet}$ „getrappt“ ist) oder einer doppelt geladenen Leerstelle $V_O^{\bullet\bullet}$ in jeder zweiten Elementarzelle entlang des Versetzungskerns entspricht. Es ist zu beachten, dass diese Korrelation zwischen Korngrenzgeometrie und Raumladung nur für Kleinwinkelkorngrenzen belegt ist; für allgemeine Korngrenzen kann die Lage wesentlicher komplexer sein. Neben der gerade diskutierten „intrinsischen“ Ursache der Raumladung muss auch die Möglichkeit der Segregation von Verunreinigungen in den Korngrenzkern gerechnet werden, was ebenfalls zu einer positiven Kernladung führen kann, falls die segregierten Kationen in einer Zwischengitterposition statt auf regulären Plätzen eingebaut werden. Je offener die Struktur in der Korngrenze ist, desto wichtiger wird dieser Aspekt.

In polykristallinen Proben liegt eine Vielzahl verschieden orientierter Korngrenzen vor, die von speziellen Korngrenzen wie $\Sigma 3$ -Korngrenzen mit geringfügiger struktureller Störung^[138] bis zu zufällig orientierten Korngrenzen und Korngrenzen mit amorphen Filmen reichen. In einer grobkörnigen Fe-dotierten SrTiO_3 -Keramik (ohne amorphe Korngrenzphase) konnte der elektrische Transport über einzelne Korngrenzen mithilfe von Mikrokontakte (Abbildung 17)

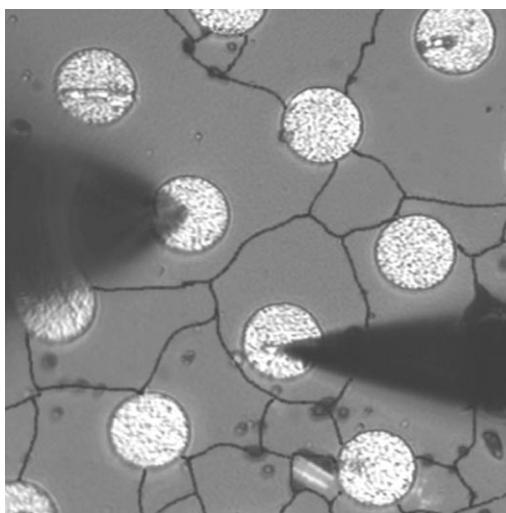


Abbildung 17. Gold-Mikroelektroden (20 μm Durchmesser) auf einer Fe-dotierten (0.2 Mol-%) SrTiO_3 -Keramikprobe, die zur Messung individueller Korngrenzwiderstände mit Pt-Spitzen kontaktiert wurden. Wiedergabe aus Lit. [139] mit Genehmigung der American Ceramic Society.

impedanzspektroskopisch untersucht werden.^[139] Die Peakfrequenzen ω_{KG} und damit die Raumladungspotentiale bilden eine ziemlich schmale Verteilung um 0.6 V^[134] und stimmen mit dem Wert überein, der sich aus der makroskopischen Messung im Rahmen des „brick layer“-Modells ergibt, das kubische Körner mit identischen Korngrenzeigenschaften annimmt (trotzdem könnten einige besonders blockierende Korngrenzen wegen „Strom-Umleitungen“ durch benach-

barte Körner übersehen werden). Blockierende Korngrenzen sind natürlich für den Einsatz des Materials in einem Leitfähigkeitsensor von Nachteil. Des Weiteren führt die Tatsache, dass in solchen blockierenden Korngrenzen die $V_O^{\bullet\bullet}$ stärker verarmt sind als h^\bullet , zu einer selektiven Blockade des ioni-schen Transports und damit zu einer schädlichen Polarisation z.B. in kapazitiven Bauteilen.^[30] Andererseits muss festgehalten werden, dass blockierende Korngrenzen nicht nur negative Auswirkungen haben, sie können auch die Voraussetzung für die Funktion elektrokeramischer Bauteile wie Varistoren^[140] (das sind Widerstände, die oberhalb eines Spannungsschwellwerts leitfähig werden) oder PTCR-Bauteilen^[141] (mit steigender Temperatur zunehmender Widerstand) sein, die z.B. eine automatischen Schutz gegen Überhitzung ermöglichen.

Vom Grundlagenstandpunkt her ist der Fall interessant, der eintritt, wenn die Korngröße die Größenordnung von λ^* erreicht. Dann sollten „echte Größeneffekte“ auftreten, der-gestalt, dass die Verarmungsrandschichten überlappen, d.h. das gesamte Geschehen in der Keramik bestimmen und kein Punkt – auch in der Mitte eines Korns nicht – ungeladen bleibt.^[142] Dieser Fall wurde kürzlich durch Präparation na-kokristalliner SrTiO_3 -Keramik verifiziert.^[143]

Wir wollen kurz den Fall von beschleunigtem Transport entlang von Korngrenzen erwähnen, auch wenn dieser für akzeptordotiertes SrTiO_3 noch nicht beobachtet wurde. Typische Situationen für polykristalline Materialien mit be-schleunigtem oder behindertem Korngrenztransport sind in Abbildung 18 zusammengestellt. Wenn der Materietransport entlang von Korngrenzen beschleunigt ist, ändert sich die Zeitabhängigkeit der Konzentrationsänderung auf charakte-ristische Art. Obwohl beträchtliche Literatur zu diesem

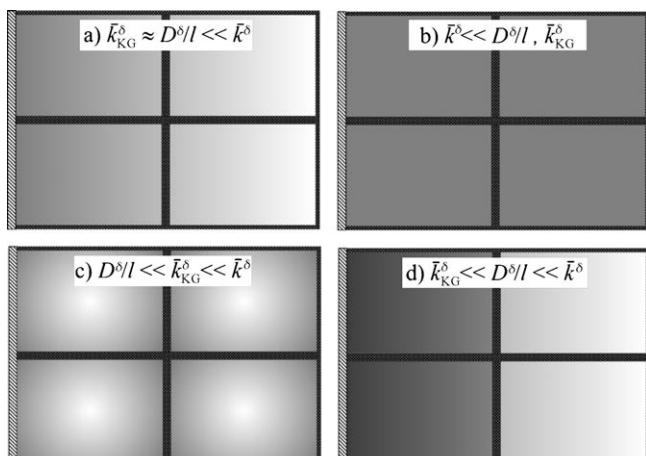


Abbildung 18. Schema des Sauerstoffeinbaus in eine polycrystalline Probe mit Korngröße l (die Schwarzweißtöne entsprechen unterschiedlichen Konzentrationen). Mögliche Situationen bezüglich der relativen Größe des Volumendiffusionskoeffizienten D^δ und der Oberflächen- (\bar{k}^δ) und Korngrenzgeschwindigkeitskonstanten (\bar{k}_{KG}^δ , als isotrop ange-nommen) sind dargestellt: a) schnelle Oberflächenreaktion, Korngrenzen weder blockierend noch als schneller Diffusionspfad wirkend; b) langsame Oberflächenreaktion, Diffusion im Innern schnell; c) schnelle Oberflächenreaktion, Korngrenzen stellen einen schnellen Diffusionspfad dar; d) schnelle Oberflächenreaktion, blockierende Korngrenzen. Wiedergabe aus Lit. [122] mit Genehmigung von Elsevier.

Thema existiert (z.B. Lit. [144]), wurde der Fall eines durch angrenzende Raumladungszonen bewirkten kanalisierten Korngrenztransports erst kürzlich behandelt.^[145] Ortsaufgelöste Profile für nanokristalline Keramiken, wie in Abbildung 19 gezeigt, können durch numerische Simulationen er-

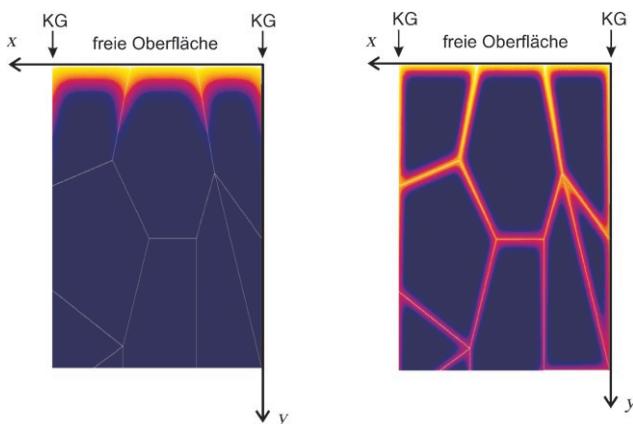


Abbildung 19. Berechnete Sauerstoffkonzentrationsprofile für Diffusion in einer nanokristallinen Keramik^[176] mit beschleunigter Diffusion entlang von Korngrenzen, wenn die Korngrenzdiffusionslänge a) kleiner ist als die Korngröße; b) größer ist als die Korngröße.

halten werden. Wenn die charakteristische Diffusionslänge $l_{\text{KG}} \approx \sqrt{D_{\text{KG}}^{\delta} t}$ für Korngrenzdiffusion größer als die Korngröße ist, dann dringen die Konzentrationsänderungen entlang der Korngrenzen tief in die Probe ein. Donordotierte Titanate sind ein Beispiel, bei dem die chemische Sauerstoffdiffusion extrem langsam ist, da sie den Transport geringbeweglicher Kationenleerstellen erfordert^[146–149] (Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen ist im Perowskitgitter nicht möglich). Im Vergleich dazu ist die Sauerstoffdiffusion entlang der Korngrenzen schnell und führt zu Konzentrationsprofilen, wie in Abbildung 18c gezeigt.

7. Hohe Eisengehalte

Wie erwähnt, kann der Eisengehalt in $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ kontinuierlich bis zum Endglied dieser Reihe, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, erhöht werden. Die Proben aus dieser Reihe können in zwei Gruppen unterteilt werden:

1. Materialien, in denen der Eisengehalt so gering ist, dass die Fe-Zentren nicht elektronisch wechselwirken und lokalisierte Akzeptorniveaus innerhalb der Bandlücke von SrTiO_3 darstellen („elektronenarme“ Materialien); diese Materialien wurden bis hierher behandelt. Die Abwesenheit elektronischer Wechselwirkungen (Bildung eines Fe-3d-Bands, siehe unten) bedeutet nicht das völlige Ausbleiben von Defektwechselwirkungen: In Lit. [84] wird quantifiziert, wie die elektrostatische Wechselwirkung geladener Defekte die Bildung von $\text{Fe}_{\text{Ti}}^{\prime}\text{-V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Paaren beeinflusst.
2. Materialien, in denen die Eisenkonzentration ausreichend hoch ist, um ein teilweise besetztes Fe-3d-Band zu bilden, was die effektive Bandlücke drastisch verringert.^[40, 150] Die

zunehmende Breite dieses Bands, die sich in Valenzband-XPS-Spektren zeigt,^[150] führt zu einer bedeutenden Zunahme der elektronischen Beweglichkeit, wobei einige Details noch in der Diskussion sind (Polaron-^[151] oder echte Bandleitung^[150]). Da in diesen Materialien Elektronen leicht für eine Übertragung z.B. auf adsorbierte Sauerstoffspezies verfügbar sind, bezeichnen wir sie als „elektronenreiche“ Materialien, obwohl sie immer noch Leiter vom p-Typ sind.

Abbildung 20a zeigt, dass sich die elektronische Leitfähigkeit volloxidierter Proben (bei ausreichend tiefer Temperatur gemessen, sodass sich δ nicht ändert) für $x \geq 0.03$ qua-

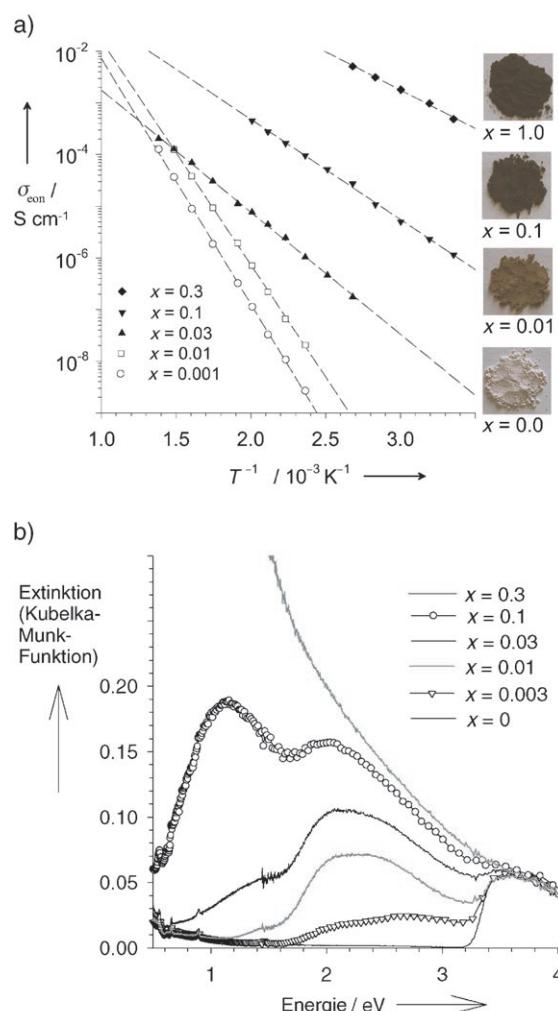


Abbildung 20. a) Elektronische Volumenleitfähigkeit von volloxidierten $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Proben, gemessen bei eingefrorem Sauerstoffgehalt. Die Fotografien zeigen die Farbänderung mit zunehmendem Eisengehalt. b) UV/Vis-Spektren volloxidierter $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Proben, gemessen in diffuser Reflexion (Proben mit Al_2O_3 -Pulver verdünnt).

litativ ändert; die Absolutwerte nehmen drastisch zu, während die Aktivierungsenergie deutlich sinkt. Dies deutet auf eine Änderung des Leitungsmechanismus durch die veränderte elektronische Struktur hin. Die elektronische Wechselwirkung der Eisenzentren für $x \geq 0.03$ spiegelt sich auch im

Auftreten einer neuen Absorptionsbande in den UV/Vis-Spektren (Abbildung 20b) sowie in Abweichungen vom Curie-Gesetz in der magnetischen Suszeptibilität^[152] wider; zudem ist sie in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen.^[153] Typischweise können die Defektkonzentrationen in diesem nichtverdünnten Regime nicht mehr durch ideale Massenwirkungsgesetze beschrieben werden. Als Folge der veränderten Temperaturabhängigkeit von Löcherkonzentration und -beweglichkeit wird die elektronische Leitfähigkeit von $\text{SrFe}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_{3-\delta}$ (im Gleichgewicht mit dem Umgebungs- $p\text{O}_2$) temperaturunabhängig und wird ausschließlich vom $p\text{O}_2$ bestimmt, was für eine Anwendung als Gassensor vorteilhaft ist.^[154] In diesen Zusammenhang ist es hilfreich, dass die Korngrenzen ihren blockierenden Charakter für $x \geq 0.07$ verlieren.^[155,156]

Für Proben mit hoher Dotier- und also Defektkonzentration kann die Näherung $\partial\mu_i/\partial c_i = RT/c_i$ in Gleichung (40) nicht mehr verwendet werden. Für ein überwiegend elektronenleitendes Material kann dieser Term numerisch aus gemessenen Leerstellenkonzentrationen gemäß Gleichung (48) bestimmt werden.

$$D^\delta = -\frac{D_{V_O^{\bullet}}}{2} \frac{\partial \ln p\text{O}_2}{\partial \ln [V_O^{\bullet}]} \quad (48)$$

In vielen gemischtleitenden Perowskiten zeigt die $V_O^{\bullet\bullet}$ -Konzentration nur eine geringfügige $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit, dementsprechend ist D^δ ebenfalls fast $p\text{O}_2$ -unabhängig (zumindest für mittlere bis hohe $p\text{O}_2$; siehe z.B. $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ ^[156] oder $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe O}_{3-\delta}$ ^[157]).

Der unterschiedliche Charakter der elektronischen Struktur der „elektronenreichen“ $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ -Materialien beeinflusst die Kinetik des Sauerstoffeinbaus drastisch.^[156,158] Die Absolutwerte von \bar{k}^δ nehmen um mehr als zwei Größenordnungen zu, und die Aktivierungsenergie fällt auf weniger als die Hälfte (siehe Abbildung 7). Gleichzeitig ändert sich der Reaktionsmechanismus dergestalt, dass für diese Proben nur atomare Sauerstoffspezies, z.B. O_{ad}^- , im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auftreten. Sobald also Elektronen für die Übertragung auf adsorbierte Sauerstoffspezies leicht verfügbar werden (was auch die Spaltung der O-O-Bindung erleichtert), werden die ersten Schritte in der Reaktionsfolge (24)–(26) beschleunigt, sodass der letzte Schritt (27), der auch einen Ionensprung umfasst, geschwindigkeitsbestimmend wird. Eine eingehendere Diskussion des Sauerstoffeinbaus in „elektronenreiche“ Perowskiten im Allgemeinen geht über den Rahmen dieses Aufsatzes hinaus. Diese Materialien wurden in den letzten Jahren intensiv bezüglich ihrer chemischen, elektrochemischen und Isotopenaustausch-Kinetik wie auch auf gemeinsame mechanistische Aspekte hin untersucht (siehe z.B. Literaturstellen [10, 15, 16, 53, 54, 56, 159–165]).

Gemischtleitende Perowskiten können als Katalysatoren für eine Reihe von Reaktionen eingesetzt werden.^[49,50] Abbildung 21 zeigt als Beispiel die katalytische Aktivität von $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ in der Methanoxidation. Im Eisenkonzentrationsbereich um $x \approx 0.03$, in dem sich die Kinetik der Sauerstoffeinbaureaktion ändert, ändert sich auch die katalytische Aktivität.^[166] Interessanterweise steigt nicht nur die

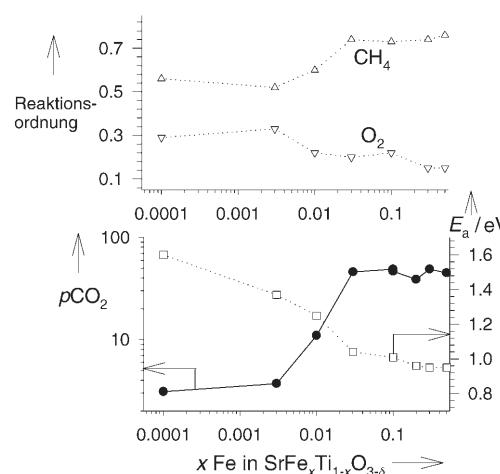


Abbildung 21. Katalytische Oxidation von 1% CH_4 + 3% O_2 über $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ bei 600°C. ●: Konzentration des entstehenden CO_2 (normiert auf die Katalysatorfläche); △ und ▽: Reaktionsordnungen für CH_4 und O_2 ; □: Aktivierungsenergie E_a .

Reaktionsgeschwindigkeit um mehr als eine Größenordnung, sondern es ändern sich auch die Reaktionsordnung bezüglich Methan^[167] und die Aktivierungsenergie.

8. Wassereinbaureaktion

Akzeptordotiertes SrTiO_3 kann Wasser mittels Sauerstoffleerstellen einbauen,^[168] wobei bewegliche protonische Defekte entstehen [Gl. (49)].^[169]



Sc-dotiertes (5 Mol-%) SrTiO_3 zeigt eine mäßige Protonenleitfähigkeit.^[170] Wasser kann über $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ auch in Fe-dotiertem SrTiO_3 eingebaut werden.^[171] Anders als beim Sc-dotierten SrTiO_3 (wo die chemische Diffusion durch die ambipolare Bewegung von $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ und $\text{OH}_\text{o}^{\bullet}$ analog zur Sauerstoffdiffusion erfolgt; lediglich müssen h^+ durch $\text{OH}_\text{o}^{\bullet}$ ersetzt werden), führt hier die Verfügbarkeit von Eisen als redoxaktiven Zentren zur Anwesenheit von drei beweglichen Ladungsträgern (Überschussprotonen, Sauerstoffleerstellen, Defektelektronen (freie und „getrappte“)) in erheblichen Mengen, und die Kinetik der Wasseraufnahme wird recht komplex.^[172] Da die Wasseraufnahme die Leerstellenkonzentration ändert, ändern sich auch $[\text{Fe}_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet}]$ und $[\text{h}^+]$, was durch Messung der optischen Absorption und/oder der Leitfähigkeit verfolgt werden kann. Abbildung 22 zeigt, dass die Leitfähigkeit nach einer Erhöhung des Wasserpartialdrucks schnell auf einen Wert abfällt, der sehr viel kleiner ist als für den Endzustand erwartet, und dass der folgende Anstieg wesentlich langsamer ausfällt. Dasselbe Überschießen wird für $[\text{Fe}_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet}]$ mittels optischer Spektroskopie ortsaufgelöst beobachtet. Der schnelle Prozess ist eine Gegendiffusion von aus H_2O an den porösen Pt-Elektroden gebildeten Protonen (einwärts) und Defektelektronen (auswärts), was auch $[\text{Fe}_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet}]$ verringert. Als Ergebnis dieser (intermediären) „Hydrierung“ wird die Probe stärker reduziert als für den Endzustand

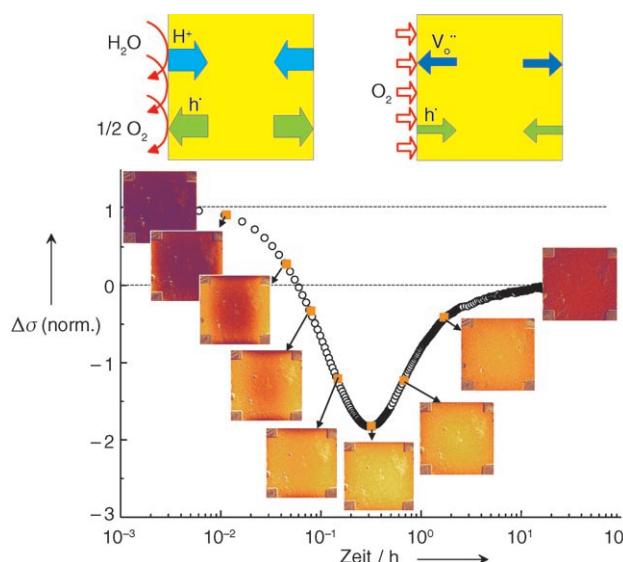


Abbildung 22. Wassereinbau in einen Fe-dotierten (0.05 Mol-%) $SrTiO_3$ -Einkristall; pH_2O -Sprung von 4 auf 20 mbar, $pO_2 = 1$ bar, 650°C. Einschübe: Momentaufnahmen der Probe in Falschfarbdarstellung, die die lokalen Fe_{Ti}^{3+} -Konzentrationen zeigen (der Einbau erfolgt hauptsächlich durch die mit einer porösen Pt-Schicht bedeckten vertikalen Seitenflächen). Man beachte die logarithmische Zeitskala. Die Skizze oben illustriert den schnellen und den langsamen Teil der gesamten Wassereinbaureaktion. Wiedergabe nach Lit. [172].

erwartet. Der Sauerstoffeinbau durch Gegendiffusion von O^{2-} (über V_O^{2+}) und Elektronen (über h^+) geschieht langsamer als das Überschießen. Insgesamt wird so die Säure-Base-Reaktion des Wassereinbaus kinetisch in zwei Redoxreaktionen aufgespalten. Dieses eigenständliche nichtmonotone Verhalten wird durch die Anwesenheit von drei beweglichen Ladungsträgern in Abwesenheit eines lokalen chemischen Gleichgewichts ermöglicht, ist also eine Folge der Komplexität und nicht der Größe der Triebkraft.

9. (Teilweise) eingefrorene defektchemische Gleichgewichte

Zum Schluss möchten wir Situationen ansprechen, in denen einige der defektchemischen Reaktionen in Nichtgleichgewichtszuständen eingefroren sind. Solche Fälle sind für eine Reihe elektrochemischer Bauteile wie Gassensoren vom Taguchi-Typ, Varistoren und für supraleitende Materialien wichtig. Wenn die Temperatur gesenkt wird, geraten Prozesse mit langreichweiter ionischer Bewegung oder chemischen (Oberflächen)reaktionen typischerweise zuerst aus dem Gleichgewicht. Dies ermöglicht es, gezielt einen bestimmten Gesamtsauerstoffgehalt oder sogar ein bestimmtes $[V_O^{2+}]$ -Profil „einzufrieren“. Andererseits sind interne defektchemische Reaktionen wie die Anregung über die Bandlücke oder Trapping-Reaktionen vergleichsweise schnell. Diese Szenarien werden ausführlich in Lit. [80, 73, 100] für unterschiedlich dotierte Oxide diskutiert und in Abbildung 23 für Fe-dotiertes $SrTiO_3$ illustriert.^[78] Bei Temperaturen unterhalb der Einfriertemperatur ist $[V_O^{2+}]$ konstant, aber $[h^+]$ ändert sich wegen der internen Redox-

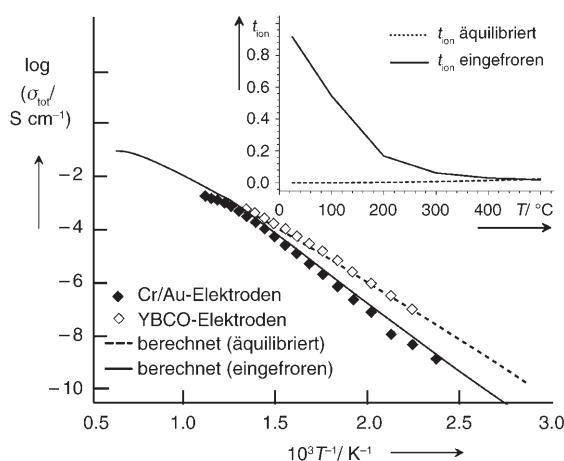


Abbildung 23. Gesamtleitfähigkeit von Fe-dotiertem (0.25 Mol-%) $SrTiO_3$ bei $pO_2 = 1$ bar. Symbole: experimentelle Daten; \diamond : Gleichgewicht, eingestellt mittels katalytisch aktiver $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ -Elektroden; \blacklozenge : $[V_O^{2+}]$, eingefroren bei ca. 500°C (weniger aktive Cr/Au-Elektroden); Linien: berechnete Daten. Einschub: berechnete ionische Überführungszahl $t_{\text{ion}} = \sigma_{\text{ion}}/\sigma_{\text{tot}}$ für Gleichgewicht und eingefrorenen Fall. Die Daten wurden aus Lit. [78] zusammengestellt.

reaktion [Gl. (3)] immer noch. Die ionische Überführungszahl unterscheidet sich deutlich im äquilibriertem und im eingefrorenem Fall, wo sie für tiefe Temperaturen stark zunimmt. Reaktionen, die nur kurzreichweitige ionische Bewegungen umfassen (über einige wenige Elementarzellen), wie die Bildung von $Fe_{Ti}^{3+}-V_O^{2+}$ -Defektpaaren in $SrTiO_3$, können bei Raumtemperatur noch ins Gleichgewicht kommen.^[84]

Im Fall der Taguchi-Sensoren für redoxaktive Gase (siehe z.B. Lit. [173] für weitere Details), die typischerweise bei etwa 300°C betrieben werden, ist das Nichtgleichgewicht zwischen dem stärker reduzierten Korninneren und dem umgebenden pO_2 unabdingbar für die Funktion. Trotzdem kann diese Situation schädliche Drifteffekte verursachen (siehe z.B. Lit. [174, 175]), da auf langen Zeitskalen kleine Änderungen des Sauerstoffgehalts doch möglich sind.^[176]

10. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir gezeigt, dass die Äquilibrierung eines Oxiids mit dem umgebenden Sauerstoffpartialdruck auf makroskopischer Ebene wie auch in Bezug auf mikroskopische (atomistische) Aspekte sehr detailliert untersucht und verstanden werden kann, obwohl es sich um einen komplexen mehrstufigen Prozess handelt. Ein eingehendes Verständnis der Defektchemie ist dafür Voraussetzung. Wenn auch mühsam, so ist das Erlangen eines grundlegenden Verständnisses nicht nur unter fundamentalen Gesichtspunkten lohnend, es ist auch von erheblicher technischer Relevanz: Jeder der beteiligten Prozesse von Oberflächenreaktion, Volumendiffusion und Transport über Korngrenzen ist bedeutsam für das Funktionieren elektrokeramischer Bauteile, die wiederum anhand dieser Erkenntnisse optimiert werden können. Am Beispiel eines auf Leitfähigkeitsänderungen basierenden Gassensors wurde gezeigt,

wie entscheidende Eigenschaften wie die Ansprechzeit gezielt eingestellt und dabei über mehrere Größenordnung verändert werden können: durch Variation von Temperatur, Dotiergehalt, Oberflächen- oder Mikrostruktur. Während die phänomenologische Kinetik eine grobkörnige Beschreibung der Sauerstoff-Stöchiometrieänderung erlaubt, könnten mikroskopische Untersuchungen, die z. B. die genaue Identität und Konzentration der reaktiven Spezies an der Oberfläche aufdecken, eine wertvolle Unterstützung für die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen ergeben. Wegen der Schwierigkeiten mit oberflächenempfindlichen In-situ-Experimenten ist zu erwarten, dass sich atomistische Simulationen durch quantenchemische Rechnungen zu einem wichtigen ergänzenden Werkzeug für die Erkundung von Reaktionsmechanismen entwickeln (siehe z. B. Lit. [177–179]).

Wir danken früheren und gegenwärtigen Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe für wertvolle Diskussionen, besonders Palani Balaya, Roger De Souza, Jürgen Fleig, Janez Jamnik und Jong-Sook Lee. Wir danken auch Gabriel Harley (University of California) für das Korrekturlesen des englischen Manuskripts. Besonderer Dank gilt der technischen Unterstützung durch die Servicegruppen und Werkstätten und vielen anderen Mitgliedern beider Stuttgarter Max-Planck-Institute.

Eingegangen am 6. März 2007
Online veröffentlicht am 21. April 2008

- [1] G. Tammann, *Lehrbuch der Metallkunde*, Voss, Leipzig, **1932**.
- [2] W. Jost, *Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen*, Steinkopff, Dresden, **1937**.
- [3] C. Wagner, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1933**, 21, 25–41.
- [4] C. Wagner, *Prog. Solid State Chem.* **1975**, 10, 3–16.
- [5] H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen*, VCH, Weinheim, **1971**.
- [6] K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer, Berlin, **1966**.
- [7] A. T. Fromhold, *Theory of Metal Oxidation*, North-Holland, Amsterdam, **1980**.
- [8] M. Rohnke, J. Janek, J. A. Kilner, R. J. Chater, *Solid State Ionics* **2004**, 166, 89–102.
- [9] I. Valov, J. Janek, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 1619–1624.
- [10] S. Kim, S. Wang, X. Chen, Y. L. Yang, N. Wu, A. Igantiev, A. J. Jacobson, B. Abeles, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 2398–2406.
- [11] R. A. De Souza, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **1999**, 126, 153–161.
- [12] R. Merkle, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4140–4148.
- [13] J. Maier, *Solid State Ionics* **1998**, 112, 197–228.
- [14] J. Maier, *Solid State Ionics* **2000**, 135, 575–588.
- [15] J. E. ten Elshof, M. H. R. Lankhorst, H. J. M. Bouwmeester, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1060–1067.
- [16] S. B. Adler, X. Y. Chen, J. R. Wilson, *J. Catal.* **2007**, 245, 91–109.
- [17] M. Leonhardt, R. A. De Souza, J. Claus, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, J19–J26.
- [18] M. Leonhardt, J. Jamnik, J. Maier, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 333–335.
- [19] J. Jamnik, J. Maier, *Ber. Bunsen-Ges.* **1997**, 101, 23–40.
- [20] J. Jamnik, J. Maier, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, 59, 1555–1569.
- [21] J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 1223–1227.
- [22] J. Claus, M. Leonhardt, J. Maier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 1199–1207.
- [23] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [24] J. Janek, S. Majoni, *Ber. Bunsen-Ges.* **1995**, 99, 14–20.
- [25] M. Eiswirth, P. Möller, K. Wetzel, R. Imbihl, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 510–521.
- [26] H. Meinhard, A. Gierer, *J. Cell Sci.* **1974**, 15, 312–346.
- [27] S. Busch, U. Schwarz, R. Kniep, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3260–3271.
- [28] M. Backhaus-Ricoult, H. Schmalzried, *Ber. Bunsen-Ges.* **1985**, 89, 1323–1330.
- [29] R. Waser, T. Baiatu, K.-H. Härdtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 1645–1653.
- [30] S. Rodewald, J. Fleig, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 1969–1976.
- [31] H. Schmalzried, W. Laqua, *Oxid. Met.* **1981**, 15, 339–353.
- [32] M. Martin, *Solid State Ionics* **2000**, 136, 331–337.
- [33] E. Kotomin, V. Kuzovkov, *Modern Aspects of Diffusion-controlled Reactions*, Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- [34] D. E. Mack, S. Wissmann, K.-D. Becker, *Solid State Ionics* **2000**, 136, 625–630.
- [35] T. Bieger, J. Maier, R. Waser, *Ber. Bunsen-Ges.* **1993**, 97, 1098–1104.
- [36] K. Sasaki, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3055–3061.
- [37] I. Denk, F. Noll, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 279–285.
- [38] J. Daniels, K.-H. Härdtl, D. Hennings, R. Wernicke, *Philips Res. Rep.* **1976**, 31, 487–488.
- [39] G. M. Choi, H. L. Tuller, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71, 201–205.
- [40] S. Steinsvik, R. Bugge, J. Gjonnes, J. Tafto, T. Norby, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, 58, 969–976.
- [41] B. W. Veal, A. P. Paulikas, *Physica C* **1991**, 184, 321–331.
- [42] A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A. V. Boris, A. V. Pimenov, A. Maljuk, C. T. Lin, C. Ulrich, B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 037202.
- [43] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, Y. Bando, *J. Solid State Chem.* **1986**, 63, 237–249.
- [44] V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, J. R. Jurado, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, J. R. Frade, *J. Solid State Chem.* **2001**, 156, 437–444.
- [45] Z. P. Shao, W. S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. H. Tong, G. X. Xiong, *J. Membr. Sci.* **2000**, 172, 177–188.
- [46] H. J. M. Bouwmeester, *Catal. Today* **2003**, 82, 141–150.
- [47] C. Tragut, K.-H. Härdtl, *Sens. Actuators B* **1991**, 4, 425–429.
- [48] K. Sahner, R. Moos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 635–642.
- [49] P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, *Catal. Today* **1992**, 12, 1–105.
- [50] P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, *Catal. Today* **2000**, 28, 1–53.
- [51] P. Mars, D. van Krevelen, *Spec. Supp. Chem. Eng.* **1954**, 3, 54.
- [52] P. Kampe, L. Giebel, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haas, A. H. Adams, J. Ott, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, H. Vogel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3577–3589.
- [53] J. Fleig, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 361–382.
- [54] S. B. Adler, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4791–4843.
- [55] R. Metselaar, P. K. Larsen, *J. Phys. Chem. Solids* **1976**, 37, 599–605.
- [56] R. A. De Souza, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **1998**, 106, 175–187.
- [57] H. Hilgenkamp, J. Mannhart, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 265–267.
- [58] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Scooley, W. R. Hosler, E. R. Pfeiffer, *Phys. Rev.* **1967**, 163, 380–390.
- [59] K. A. Müller, H. Burkard, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 3593–3602.
- [60] N. Setter, R. Waser, *Acta Mater.* **2000**, 48, 151–178.

- [61] A. I. Kingon, J.-P. Maria, S. K. Streiffer, *Nature* **2000**, *406*, 1032–1038.
- [62] P. Padmini, T. R. Taylor, M. J. Lefevre, A. S. Nagra, R. A. York, J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3186–3188.
- [63] S. Itoh, H. Toki, K. Tamura, F. Kataoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 6387–6391.
- [64] J. G. Mavroides, J. A. Kafalas, D. F. Kolesar, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *28*, 241–243.
- [65] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 623–627.
- [66] H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5029–5034.
- [67] O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, *Solid State Ionics* **2002**, *149*, 21–28.
- [68] A. Ovalle, J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vasquez, D. Marrero-Lopez, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1997–2003.
- [69] J. B. Goodenough, *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67*, 1915–1993.
- [70] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 333–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 313–335.
- [71] J. Maier, *Physical Chemistry of Ionic Materials*, Wiley, Chichester, **2004**.
- [72] F. A. Kröger, *Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Amsterdam, **1964**.
- [73] K. Sasaki, J. Maier, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 5422–5433; K. Sasaki, J. Maier, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 5434–5443.
- [74] Die Perowskitstruktur $\text{ABO}_{3-\delta}$ ist eine sehr wandlungsfähige Kristallstruktur, die entsteht, wenn die Summe der Kationenladungen 6 beträgt und die Ionenradien das Goldschmidt-Kriterium $(r_A + r_O)/[\sqrt{2}(r_B + r_O)] \approx 1$ erfüllen. Sie kann eine erstaunlich große Zahl von Dotierungen sowohl auf dem A- wie auch auf dem B-Platz beherbergen, oft in Konzentrationen im Prozentbereich. In einigen Fällen sind sehr hohe Konzentrationen bis zu einer vollständigen Mischungsreihe wie $\text{Sr}(\text{Fe}_{x}\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ möglich. Negative Dotierungen werden zumindest teilweise durch die Bildung beweglicher Sauerstoffleerstellen kompensiert. SrTiO_3 mit positiven Dotierungen weist nominell einen Sauerstoffüberschuss auf, in der dichtgepackten Perowskitstruktur können jedoch keine Sauerstoff-Zwischengitterteilchen auftreten. Die Ladungskompensation wird (teilweise) durch geringbewegliche Kationenleerstellen bewirkt, daher sind diese Materialien oft nicht vollständig äquilibriert.
- [75] R. Moos, W. Meneskou, K.-H. Härdtl, *Appl. Phys. A* **1995**, *61*, 389–395.
- [76] C. Wagner, W. Schottky, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1930**, *11*, 163–210.
- [77] A. R. Allnatt, A. B. Lidiard, *Atomic Transport in Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, **1993**.
- [78] I. Denk, W. Münch, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 3265–3272.
- [79] N. H. Chan, R. K. Sharma, D. M. Smyth, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1762–1781.
- [80] R. Waser, T. Bieger, J. Maier, *Solid State Commun.* **1990**, *76*, 1077–1081.
- [81] R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 1934–1940.
- [82] M. Fleischer, H. Meixner, C. Tragut, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1666–1668.
- [83] E. S. Kirkpatrick, K. A. Müller, R. S. Rubins, *Phys. Rev.* **1964**, *135*, 86A–90A.
- [84] R. Merkle, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2297–2303.
- [85] J. Jamnik, J. Maier, S. Pejovnik, *Solid State Ionics* **1995**, *75*, 51–58.
- [86] R. Moos, K.-H. Härdtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 2549–2562. Da die Bildung von Ti-Leerstellen in SrTiO_3 energetisch ungünstig ist, ist die partielle Schottky-Reaktion $\text{O}_O^x + \text{Sr}_{Sr}^x \rightleftharpoons \text{V}_O^x + \text{V}_{Sr}^x + \text{SrO}_{\text{surface}}$ maßgeblich für die Bildung von Kationenleerstellen und für Änderungen des Sr/Ti-Verhältnisses.
- [87] Wenn SrTiO_3 z. B. durch La_{Sr}^+ - oder Nb_{Ti}^+ -Substitution donordotiert ist, hängt die Art des überwiegenden kompensierenden Defekts von $p\text{O}_2$ ab: e' dominieren im Bereich niedriger $p\text{O}_2$, Kationenleerstellen bei hohen $p\text{O}_2$.^[86] Die geringe Kationenbeweglichkeit^[146–149] erfordert sehr lange Äquilibrierzeiten, und Zweitphasen sind als Strontiumquellen/-senken beteiligt.^[88,89]
- [88] A. Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, M. Frerichs, G. Borchardt, V. Kempfer, W. Maus-Friedrichs, *Surf. Sci.* **2002**, *507*, 447–452.
- [89] R. Meyer, K. Szot, R. Waser, *Ferroelectrics* **1999**, *224*, 323–329.
- [90] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 558–571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 528–542.
- [91] J. Maier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 433–442.
- [92] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A*, Kluwer, New York, **2000**.
- [93] Wegen der verschiedenen Definitionen von \mathfrak{R} und $j = \mathfrak{R}\Delta x$ unterscheiden sich \bar{k}_R^δ in Gleichung (15) und \bar{k}^δ in Gleichung (16) um einen Faktor Δx , der der mit der Reaktion verbundenen Ortsdistanz entspricht. Der Einfachheit wegen schließen wir diesen Faktor ohne weitere Erwähnung in die anderen konstanten Vorfaktoren mit ein.
- [94] J. Jamnik, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1668–1678.
- [95] <http://www.fkf.mpg.de/maier/downloads.html>.
- [96] Selbstverständlich sind alle Reaktionsgeschwindigkeiten im stationären Zustand gleich, „langsam“ und „schnell“ bezieht sich auf die Austauschgeschwindigkeit des jeweiligen Schrittes.
- [97] Im Prinzip variiert $\Delta\phi_{\text{surf}}$ mit der Oberflächenbedeckung durch geladene Adsorbate als Funktion von $p\text{O}_2$ und T , aber dieser Beitrag ist für kleine Bedeckungen vernachlässigbar. Da die meisten Defekte eher geringe $p\text{O}_2$ -Abhängigkeiten haben, sollte ihr Beitrag zu $\Delta\phi_{\text{surf}}$ auch nur geringfügig variieren. Daher kann angenommen werden, dass $p\text{O}_2$ -unabhängige Beiträge zu $\Delta\phi_{\text{surf}}$ z. B. auch durch Segregation von Dotier-Ionen, dominieren, und dass $\Delta\phi_{\text{surf}}$ etwa konstant ist. Diese Annahme ist in Einklang mit dem Befund eines nahezu $p\text{O}_2$ - und temperaturunabhängigen $\Delta\phi_{\text{gb}}$ für Fe-dotiertes SrTiO_3 .^[126]
- [98] $K_{\text{pre}} = \frac{[\text{O}_2][\text{h}^*]}{p\text{O}_2} \Rightarrow \frac{\delta[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]} = \frac{[\text{O}_2] \cdot [\bar{\text{O}}_2]}{[\bar{\text{O}}_2]} = \left(\frac{[\bar{\text{h}}^*] - [\text{h}^*]}{[\text{h}^*][\bar{\text{h}}^*]} \right) [\bar{\text{h}}^*] \approx \frac{-\delta[\text{h}^*]}{[\bar{\text{h}}^*]}$
 $K_{\text{bg}} = [e'][\text{h}^*] \Rightarrow \frac{-\delta[\text{h}^*]}{[\bar{\text{h}}^*]} = \frac{\delta[e']}{[e']} \text{; analog für } \frac{\delta[\text{O}_2^{2-}]}{[\bar{\text{O}}_2^{2-}]}$
- [99] $1/2\text{O}_2 + \text{V}_O^* \rightleftharpoons \text{O}_O^x + 2\text{h}^* \Rightarrow \partial\mu_{\text{O}_O^x} = -\partial\mu_{\text{V}_O^*} + 2\partial\mu_{\text{h}^*}$ (das chemische Potential der regulären Oxidionen O_O^x ist näherungsweise konstant) \Rightarrow
 $\frac{\partial\mu_{\text{O}_O^x}}{\partial c_0} = \frac{\partial\mu_{\text{V}_O^*}}{\partial[\text{V}_O^*]} + 2 \frac{\partial\mu_{\text{h}^*}}{\partial[\text{h}^*]} \frac{\partial[\text{h}^*]}{\partial c_0} = RT \left(\frac{1}{[\text{V}_O^*]} + \frac{2}{[\text{h}^*]} \frac{\partial[\text{h}^*]}{\partial c_0} \right)$. Für verdünnte Defektkonzentrationen, $\partial\mu_i / \partial c_i = RT / c_i$.
 Einsetzen von $\partial c_0 = -\partial[\text{V}_O^*] = -\partial[\text{h}^*]/2$ (die Vernichtung einer V_O^* erzeugt in Abwesenheit redoxaktiver Ionen zwei h^*) führt zu
 $\frac{\partial\mu_{\text{O}_O^x}}{\partial c_0} = RT \left(\frac{1}{[\text{V}_O^*]} + \frac{4}{[\text{h}^*]} \right)$. In Anwesenheit redoxaktiver Zentren gilt
 $2\partial[\text{V}_O^*] + \partial[\text{h}^*] = \partial[\text{Fe}_{\text{Ti}}^x] = -\partial[\text{Fe}_{\text{Ti}}^x]$ (beim Trapping an Eisen entsprechend $\text{Fe}_{\text{Ti}}^x = \text{Fe}_{\text{Ti}}^x + \text{h}^*$). Daher $\frac{\partial[\text{h}^*]}{\partial[\text{V}_O^*]} = \frac{-2\partial[\text{h}^*]}{\partial[\text{h}^*] + \partial[\text{Fe}_{\text{Ti}}^x]} = -2\chi$ und $\frac{\partial\mu_{\text{O}_O^x}}{\partial c_0} = RT \left(\frac{1}{[\text{V}_O^*]} + \chi \frac{4}{[\text{h}^*]} \right)$. „Freie“ (h^*) und „getrappte“ Löcher (Fe_{Ti}^x) bilden zusammen ein konservatives Ensemble,^[21] wobei χ die differentielle Änderung der Konzentration der freien Löcher bei einer Konzentrationsänderung des gesamten Ensembles ist (eigentlich sollte χ^{-1} als „Trapping“-Faktor bezeichnet werden).
- [100] J. Maier, *Solid State Ionics* **2004**, *173*, 1–8.
- [101] R. Merkle, R. A. De Souza, J. Maier, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2184–2187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2126–2129.

- [102] S. F. Wagner, C. Warnke, W. Menesklou, C. Argirasis, T. Damjanovic, G. Borchardt, E. Ivers-Tiffee, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1607–1612.
- [103] T. Sano, D. M. Saylor, G. S. Rohrer, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 1933–1939.
- [104] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yoshimoto, H. Koinuma, *Science* **1994**, *266*, 1540–1542.
- [105] Y. Matsumoto, T. Ohsawa, R. Takahashi, H. Koinuma, *Thin Solid Films* **2005**, *486*, 11–14.
- [106] M. Che, A. J. Tench, *Adv. Catal.* **1982**, *31*, 77–133; M. Che, A. J. Tench, *Adv. Catal.* **1982**, *32*, 1–148.
- [107] A. Rothschild, Y. Komem, *Sens. Actuators B* **2003**, *93*, 362–369.
- [108] A. Gurlo, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2041–2052.
- [109] M. Leonhardt, Dissertation, Universität Stuttgart, **1999**.
- [110] R. A. De Souza, J. Zehnpfenning, M. Martin, J. Maier, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1465–1471.
- [111] R. A. De Souza, M. Martin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [112] R.-V. Wang, P. C. McIntyre, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 023508.
- [113] J. Maier, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [114] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **1956**, *60*, 4–7.
- [115] I. Yokota, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1961**, *16*, 2213–2223.
- [116] Nernst-Einstein-Beziehung: $D_i = RT\sigma_i/(z_i^2 F^2 c_i)$. W. Nernst, *Z. Phys. Chem.* **1888**, *2*, 613–637.
- [117] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 179–187.
- [118] J. A. Kilner, R. A. De Souza, I. C. Fullarton, *Solid State Ionics* **1996**, *86*, 703–709.
- [119] K. Sasaki, J. Maier, *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 303–321.
- [120] C.-J. Shin, H.-I. Yoo, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1089–1094.
- [121] R. Merkle, J. Maier, K.-D. Becker, M. Kreye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3633–3638.
- [122] J. Maier, J. Jamnik, M. Leonhardt, *Solid State Ionics* **2000**, *129*, 25–32.
- [123] M. Vollmann, R. Hagenbeck, R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 2301–2314.
- [124] A. Tschope, *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 267–280.
- [125] S. Kim, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *149*, J73–83.
- [126] R. A. De Souza, J. Fleig, J. Maier, O. Kienzle, Z. Zhang, W. Sigle, M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 922–928.
- [127] Für die hier diskutierten Fälle können die Impedanzspektren durch Ersatzschaltbilder aus Widerständen R und Kondensatoren C (oder Konstantphasenelementen CPE, die einer Kapazitätsverteilung entsprechen) modelliert werden. Eine Probe, die nur einen Volumenwiderstand aufweist, zeigt lediglich einen Halbkreis in der Darstellung von Imaginärteil über Realteil der Impedanz (seine Peakfrequenz ist durch $\omega^{-1} = RC$ = Relaxationszeit des Prozesses gegeben), und kann durch eine parallele R - C -Kombination wiedergegeben werden. Blockierende Korngrenzen führen zu einem zusätzlichen Halbkreis bei niedrigeren Frequenzen, der durch eine weitere R' - C' - oder R' -CPE'-Kombination beschrieben wird ($R' =$ Korngrenzwiderstand wegen Ladungsträgerverarmung, C' oder CPE' = Korngrenzkapazität \gg Volumenkapazität, weil das Verhältnis von Korngröße zur Dicke der Raumladungszone in diese Kapazität eingeht, siehe z. B. Lit. [139]).
- [128] X. Guo, J. Fleig, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, J50–J53.
- [129] S. Kim, J. Fleig, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2268–2273.
- [130] J. Jamnik, J. Maier, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, *59*, 1555–1569.
- [131] M. Vollmann, R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 235–243.
- [132] G. E. Pike, C. H. Seager, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 3414–3422.
- [133] S. M. Sze, *Semiconductor Devices*, Wiley, New York, **1985**.
- [134] Dieser Ausdruck gilt, solange keine Inversion der Ladungsträgerkonzentrationen nahe des Korngrenzkerns auftritt, d. h. solange immer $[h^+] > [e^-]$ gilt; siehe Lit. [135].
- [135] S. Rodewald, J. Fleig, J. Maier, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2372–2381.
- [136] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, *47*, 441–501.
- [137] Z. Zhang, W. Sigle, R. A. De Souza, W. Kurtz, J. Maier, M. Rühle, *Acta Mater.* **2005**, *53*, 5007–5015.
- [138] O. Kienzle, M. Exner, F. Ernst, *Phys. Status Solidi* **1998**, *166*, 57–71.
- [139] S. Rodewald, J. Fleig, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 521–530.
- [140] M. Fujimoto, Y.-M. Chiang, A. Roshko, W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, *68*, C300–303.
- [141] W. Heywang, *Solid State Electr.* **1961**, *3*, 51–58.
- [142] J. Maier, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 805–815.
- [143] P. Balaya, J. Jamnik, J. Fleig, J. Maier, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 062109.
- [144] I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, Ziegler, Stuttgart, **1995**.
- [145] D. Gryaznov, J. Fleig, J. Maier, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1583–1586.
- [146] R. Meyer, R. Waser, J. Helmbold, G. Borchardt, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 105901.
- [147] K. Gömann, G. Borchardt, A. Gunhold, W. Maus-Friedrichs, H. Baumann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3639–3644.
- [148] K. Gömann, G. Borchardt, M. Schulz, A. Gömann, W. Maus-Friedrichs, B. Lesage, O. Kaitasov, S. Hoffmann-Eifert, T. Schneller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2053–2060.
- [149] W. Preis, W. Sitte, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 3093–3098.
- [150] A. Rothschild, W. Menesklou, H. L. Tuller, E. Ivers-Tiffee, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3651–3659.
- [151] H. D. Zhou, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1952–1957.
- [152] R. Merkle, J. Maier, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [153] R. A. Evarestov, S. Piskunov, E. A. Kotomin, G. Borstel, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 064101.
- [154] R. Moos, W. Menesklou, H. J. Schreiner, K.-H. Härdtl, *Sens. Actuators B* **2000**, *67*, 178–183.
- [155] J. R. Jurado, M. T. Colomer, J. R. Frade, *Solid State Ionics* **2001**, *143*, 251–257.
- [156] R. Merkle, J. Maier, *Solid State Ionics*, eingereicht.
- [157] W. Preis, E. Bucher, W. Sitte, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 393–397.
- [158] R. Merkle, J. Maier, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 141–145.
- [159] K. Q. Huang, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, E203–E214.
- [160] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, Z. Yuan, W. Donner, C. L. Chen, L. Reimus, P. Brodersen, C. A. Mims, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 024103.
- [161] T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kamai, K. Yashiro, Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura, H. Yugami, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, E252–E259.
- [162] J. R. Wilson, M. Sase, T. Kawada, S. B. Adler, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, B81–B86.
- [163] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 179–187.
- [164] C. A. Mims, N. Bayani, A. J. Jacobson, P. A. W. van der Heide, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 319–323.
- [165] R. A. De Souza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 890–897.
- [166] M. Vracar, R. Merkle, J. Maier, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [167] Die beobachteten nicht-ganzzahligen Reaktionsordnungen für CH_4 und O_2 ergeben sich aus drei konkurrierenden Prozessen, die alle die Konzentration adsorbiert Sauerstoffspezies und damit die Geschwindigkeit der CH_4 -Oxidation beeinflussen: 1) Chemisorption von Sauerstoff aus der Gasphase, 2) (unvollständige) Äquilibrierung der chemisorbierten Sauerstoffspezies mit den Defekten im Volumen, 3) Entfernung chemisorbiert Sauerstoffspezies durch Reaktion mit CH_4 .
- [168] R. Waser, *Ber. Bunsen-Ges.* **1986**, *90*, 1223–1230.

- [169] S. Stotz, C. Wagner, *Ber. Bunsen-Ges.* **1966**, *70*, 781–788.
- [170] K.-D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 295–306.
- [171] J. H. Yu, J. S. Lee, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3560–3564.
- [172] J. H. Yu, J. S. Lee, J. Maier, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9150–9152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8992–8994.
- [173] N. Barsan, U. Weimar, *J. Electroceram.* **2001**, *7*, 143–167.
- [174] G. Blaustein, M. S. Castro, C. M. Aldao, *Sens. Actuators B* **1999**, *55*, 33–37.
- [175] B. Kamp, R. Merkle, J. Maier, *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 534–542.
- [176] D. Gryaznov, J. Fleig, J. Maier, *Solid State Sci.*, eingereicht.
- [177] K. Reuter, D. Frenkel, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 116105.
- [178] K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Longadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Norskov, *Science* **2005**, *307*, 555–558.
- [179] X. Wu, A. Selloni, M. Lazzari, S. K. Nayak, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 241402.