

Strontiumtitanat

Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten als Sauerstoffsensor

Von Anissa Gunhold, Wolfgang Maus-Friedrichs, Karsten Gömann und Günter Borchardt

Strontiumtitanat (SrTiO_3) ist Gegenstand intensiver Forschungen aufgrund der zahlreichen Einsatzmöglichkeiten, wie zum Beispiel in Hochtemperatur-Sauerstoff-Sensoren, in ferroelektrischen RAM-Bausteinen, als Elektrode bei der Photoelektrolyse von Wasser oder auch als Substrat für Hochtemperatur-Supraleiter.

Die derzeit in Automobilen verwendeten potentiometrischen Lambda-Sonden zur Steuerung der Verbrennungsprozesse basieren auf Yttrium-stabilisiertem kubischem Zirkoniumdioxid ($(\text{Zr,Y})\text{O}_2$), welches ein reiner Sauerstoffionenleiter ist, und sind deswegen selbst in dem optimalen Temperaturfenster (800°C bis 1000°C) zu langsam für moderne Motorsysteme. Ein weiteres Problem stellt die Langzeitdegradation dieses im Prinzip metastabilen Materials infolge struktureller Umwandlungen dar. SrTiO_3 hingegen liegt oberhalb von -170°C in der kubischen Perowskit-Kristallstruktur vor. Bis zu seinem Schmelzpunkt bei 2000°C weist es keine Phasenumwandlungen auf, die Spannungen im Material erzeugen würden. Daher kann die Sonde in direkter Nähe der Zylinder platziert werden, wodurch die schnelle Regelung einzelner Zylinder ermöglicht wird. SrTiO_3 ist deswegen prinzipiell auch für den Langzeiteinsatz im genannten Temperaturbereich geeignet. Sein eigentlicher

Vorteil gegenüber stabilisiertem ZrO_2 liegt jedoch darin, dass es durch geeignete Dotierung ein so genannter Mischleiter wird, dessen elektronische Leitfähigkeitskomponente mit dem Sauerstoffpartialdruck des Abgases korreliert ist. Bei geeigneten Bauformen (dünne Schichten) werden Ansprechzeiten dieses resistiven Sensors im Millisekundenbereich möglich. Da ferner die Notwendigkeit entfällt, einen Referenzsauerstoffpartialdruck wie bei der potentiometrischen Lambda-Sonde aufrechtzuerhalten, ist auch die gute Miniaturisierbarkeit ein potentieller Vorteil der auf SrTiO_3 basierenden Sensoren. Durch Dotierung des Materials mit Elementen, die als Elektronendonatoren (z. B. Lanthan, Niob) oder -akzeptoren (z. B. Eisen, Aluminium) fungieren, kann der messbare Sauerstoffkonzentrationsbereich verschoben und hierdurch für die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden.

Der Praxistest zeigte jedoch nach anfangs erfolgreichem Einsatz eine deutliche Abnahme der Empfindlichkeit mit zunehmender Betriebsdauer. Nach eingehender Untersuchung fand man auf der Oberfläche des Sensors isolierende Bereiche aus Strontiumoxid (SrO). Um den Bildungsmechanismus dieser Inseln aufzuklären, wurden von uns Modellexperimente durchgeführt, bei denen SrTiO_3 -Proben bei hohen Tem-

peraturen geglüht wurden. Hierbei wurden verschiedene Parameter variiert, die die Bildung voraussichtlich beeinflussen:

- die Dauer und die Temperatur des Experiments,
- die Zusammensetzung der umgebenden Gasatmosphäre, speziell der Sauerstoffkonzentration,
- die Konzentration des Dotierelements und
- die Orientierung des SrTiO_3 -Kristallgitters relativ zur Probenoberfläche. Diese bestimmt die Oberflächenterminierung, also die Verteilung der chemischen Elemente in der obersten Atomlage an der Oberfläche.

In den hier vorgestellten Experimenten wurden $\text{SrTiO}_3(100)$ -Einkristalle untersucht, also einzelne Kristalle, die so geschnitten wurden, dass die Probenoberfläche parallel zur (100)-Ebene des Kristallgitters orientiert ist. Undotierte Proben und solche, die mit 0,1 bzw. 5 Atomprozent (At.-%) Lanthan dotiert waren, wurden in Luft bzw. im Ultrahochvakuum bei Temperaturen von mindestens 1000°C geglüht und anschließend mit verschiedenen mikroskopischen und spektroskopischen Methoden analysiert (es werden durchgehend die international gebräuchlichen englischen Abkürzungen verwendet):



Kürzel	Englische (deutsche) Bezeichnung	Informationsgehalt
AES	Auger Electron Spectroscopy (Augerelektronenspektroskopie)	Änderung der chemischen Zusammensetzung mit der Tiefe
AFM / STM	Atomic Force / Scanning Tunneling Microscopy (Rasterkraft- bzw. Rastertunnelmikroskopie)	Topographie der Probenoberfläche
EPMA	Electron Probe Microanalysis (Elektronenstrahl-Mikrosonde)	Lokale chemische Zusammensetzung der Probe
MIEEM	Metastable Impact Electron Emission Microscopy	Elektronische Struktur und Topographie der obersten Atomlage
MIES	Metastable Impact Electron Spectroscopy	Elektronische Struktur der obersten Atomlage
PEEM	Photoelectron Emission Microscopy	Topographie der Oberfläche bis in eine Tiefe von einigen Nanometern
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	Elektronische Struktur der Oberfläche bis in eine Tiefe von einigen Nanometern
SEM	Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie)	Topographie der Probenoberfläche (qualitativ)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry (Sekundärionenmassenspektrometrie)	Änderung der isotopischen Zusammensetzung mit der Tiefe

Untersuchungen unter oxidierenden Bedingungen

Bei Glühung in Luft zeigt sich für alle Lanthan-Konzentrationen schon nach einer Stunde Glühung die Ausbildung von Inseln auf der Oberfläche. In **Bild 1** sind ein Auflichtmikroskopie- und ein SEM-Bild einer mit 5 At.-% Lanthan dotierten Probe zu sehen. Die Inseln wachsen epitaktisch im 45°-Winkel zur [001]-Richtung

des unterliegenden SrTiO_3 -Kristallgitters auf; denn in dieser Orientierung ist die Fehlanpassung zwischen den Kristallgittern der SrO-Inseln und des SrTiO_3 -Substrats am geringsten. Verunreinigungen der Oberfläche, Oberflächendefekte sowie -beschädigungen dienen dabei als Kristallisationskeime. Mit zunehmender Glühdauer wachsen die Inseln weiter und agglomerieren zu großen Inseln, die oft die Form eines gleichseitigen Dreiecks haben, wie in Bild 1 zu sehen.

Nach 25 Stunden ist das Wachstum weitgehend abgeschlossen. Lediglich ein fortschreitendes Zusammenwachsen der Inseln ist noch feststellbar. Die chemische Analyse der Inseln mittels EPMA und AES zeigt, dass sie aus Strontium, Sauerstoff und etwas Lanthan bestehen, aber kein Titan enthalten (**Bild 2**).

Die Oberflächenbereiche zwischen den Inseln erscheinen in Bild 1 zwar glatt, mit dem deutlich höher auflösenden AFM bzw. STM, ist ▶

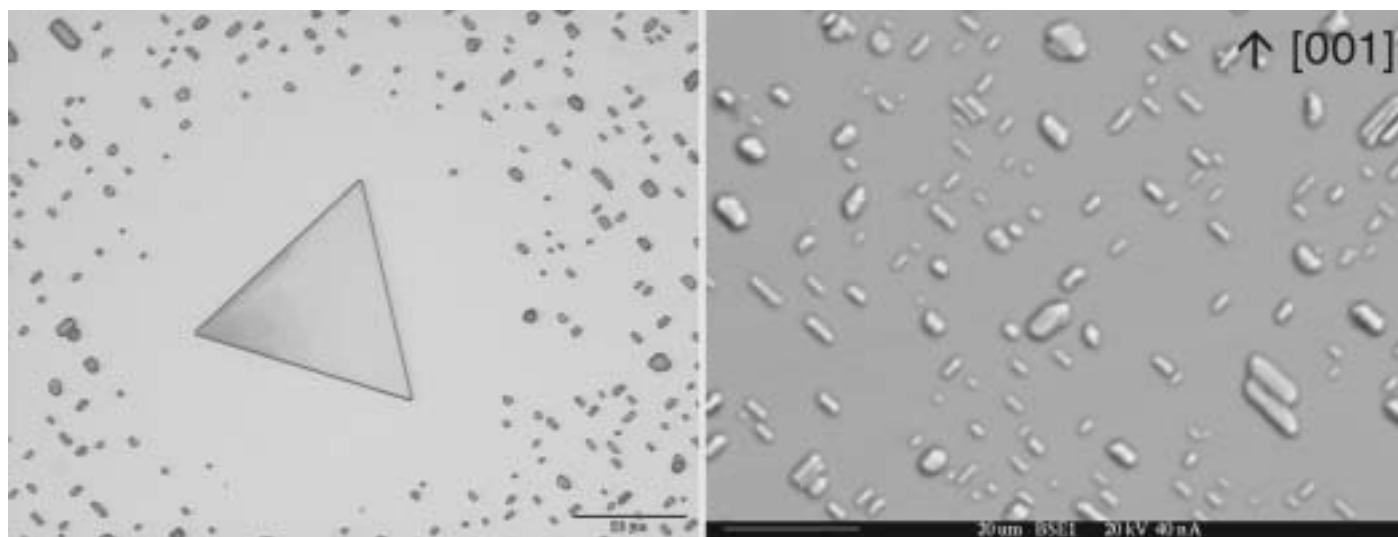


Bild 1: Auflichtmikroskop- (links) und SEM-Bild (rechts) von 5 At.-% Lanthan-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ nach 40 Tagen Glühung bei 1300°C in synthetischer Luft

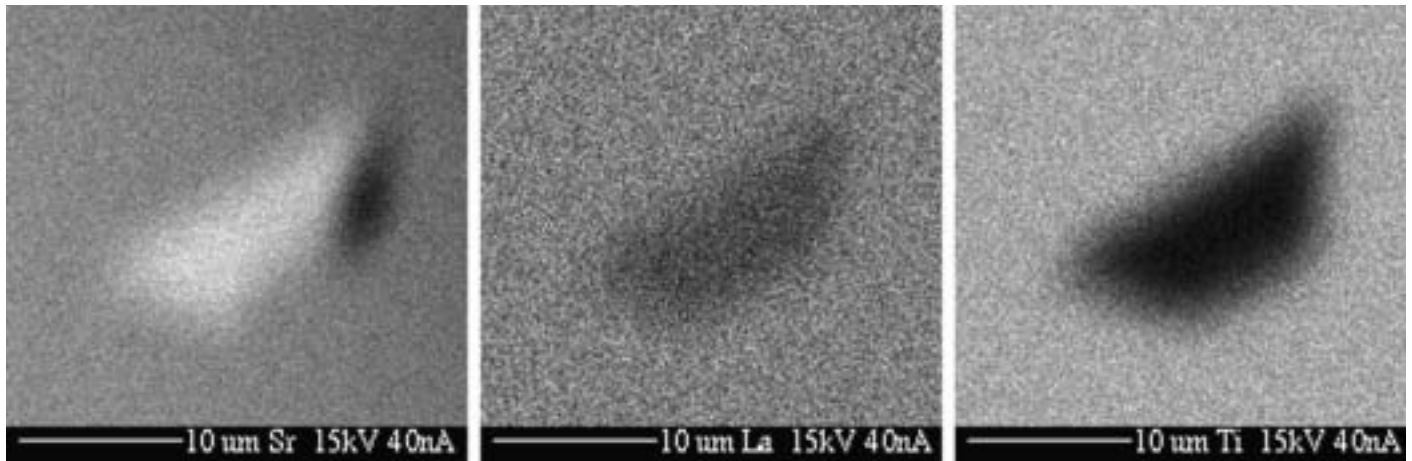


Bild 2: EPMA-Elementverteilungsbilder von Strontium, Lanthan und Titan der 5 At.-% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Probe nach 40 Tagen Glühung bei 1300°C in synthetischer Luft

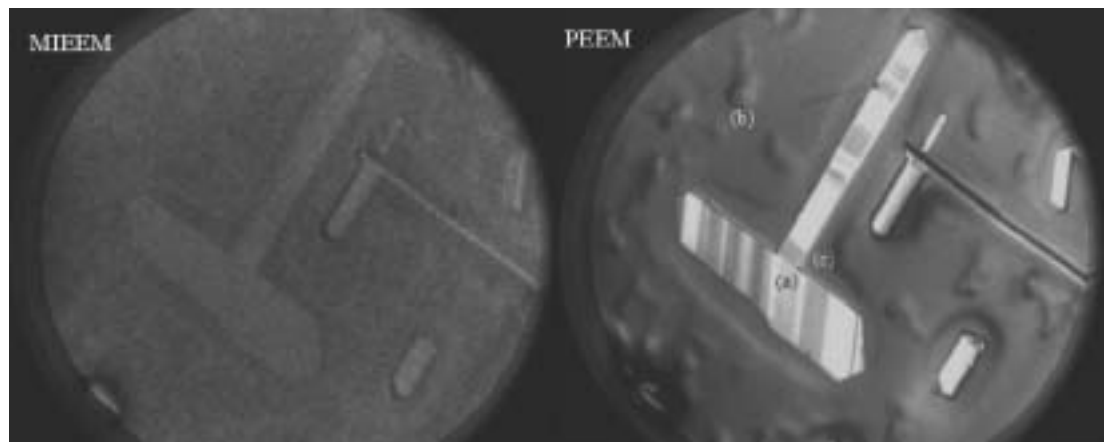


Bild 3: MIEEM- und PEEM-Bild von 5 At.-% Lanthan-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ nach 120 Stunden Glühung bei 1300°C in Luft. Die Bildgrößen betragen $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Die Bereiche (a) - (c) werden im Text erläutert.

jedoch eine schuppige, terrassenartige Aufrauung der Oberfläche zu erkennen. Linienprofile über die Terrassenkanten ergeben Stufenhöhen, die mit den Gitterkonstanten von „Ruddlesden-Popper-Phasen“ ($\text{SrO}_x\text{SrTiO}_3$) übereinstimmen, die – verglichen mit SrTiO_3 – zusätzlich eingeschobene SrO-Lagen besitzen. Diese Deutung wird durch AES-Tiefenprofile bestätigt, die eine relative Strontium-Anreicherung an der Oberfläche zwischen den Inseln zeigen. Gegenüber dem ursprünglichen SrTiO_3 -Kristall hat hier also eine Anreicherung von Strontium im Bereich der Oberfläche stattgefunden. SIMS-Tiefenprofile zeigen zusätzlich eine Lanthan-Anreicherung in Richtung der Oberfläche, die mehrere hundert nm weit in den Kristall hineinreicht.

Wie in den MIEEM- und PEEM-Bildern in Bild 3 zu erkennen ist, haben sich außerdem um die SrO-Inseln (a) 2 bis 4 μm breite Säume (c) mit einer abweichenden elektronischen Struktur gebildet. Diese entspricht nicht mehr der von SrTiO_3 , sondern ähnelt der von TiO_2 oder Ti_2O_3 , wie spektroskopische Untersuchungen mittels MIES und UPS zeigen. In den inselnahen Bereichen wird also das Strontium für das

Inselwachstum verbraucht; das Titanoxid bleibt zurück, und es kommt zu einer teilweisen Zersetzung des Kristalls. Bestimmte Bereiche zwischen den Inseln (b) sind nur mit PEEM erkennbar, welches eine höhere Informationstiefe besitzt. Es handelt sich daher wohl um Strukturen unterhalb der Oberfläche.

Bei geringerer Lanthan-Dotierung sind prinzipiell die gleichen Umbildungen zu beobachten, nur sind das Ausmaß der Bedeckung und die Größe der Inseln erheblich geringer. Die SrO-Zweitphasen agglomerieren stärker, und zwar bevorzugt entlang von Stufenkanten. Bild 4 zeigt diesen Prozess anhand von drei AFM-Bildern, die nach unterschiedlichen Glühdauern aufgenommen wurden und jeweils vergleichbare Bildausschnitte zeigen. Nach 40 Tagen Glühung sind praktisch nur noch vereinzelte große SrO-Inseln zu beobachten. In den Zwischenräumen bildet sich wieder eine stufige Oberfläche aus. Sie bleiben auch mit fortschreitender Glühdauer weitgehend unverändert. Auch ist hier eine Lanthan-Anreicherung im Volumen nicht zu beobachten.

Zusammengefasst beobachten wir also unter oxidierenden Bedingungen, dass sich Strontium-

oxid-Inseln auf der Oberfläche bilden. An diesen Wachstumszentren wird der SrTiO_3 -Kristall teilweise zersetzt. Weiterhin wird Strontium aus dem Volumen an die Oberfläche transportiert und bildet dort Strontium-angereicherte Ruddlesden-Popper-Phasen. Das Ausmaß der Bedeckung und Agglomeration der Inseln ist von der Konzentration des Dotierelements abhängig.

Untersuchungen unter reduzierenden Bedingungen

Die niedrig dotierten wie auch die undotierten Proben zeigen im AFM bereits nach kurzer Glühung im Vakuum ($\leq 10^{-6}\text{mbar}$) auf der gesamten Oberfläche typische Stufen von rund 3 \AA . Diese Stufen können nicht der SrTiO_3 -Gitterkonstante oder den unter oxidierenden Bedingungen beobachteten Ruddlesden-Popper-Phasen zugeordnet werden. Da die Gitterkonstante von TiO_2 $2,96 \text{ \AA}$ beträgt, kann man annehmen, dass die Stufenhöhe die Folge einer TiO_2 -Anreicherung an der Oberfläche ist. Es finden sich auch vereinzelt Inseln mit typischen Durchmessern von 10 nm bis 20 nm auf der Oberfläche. Fortgesetzt ►

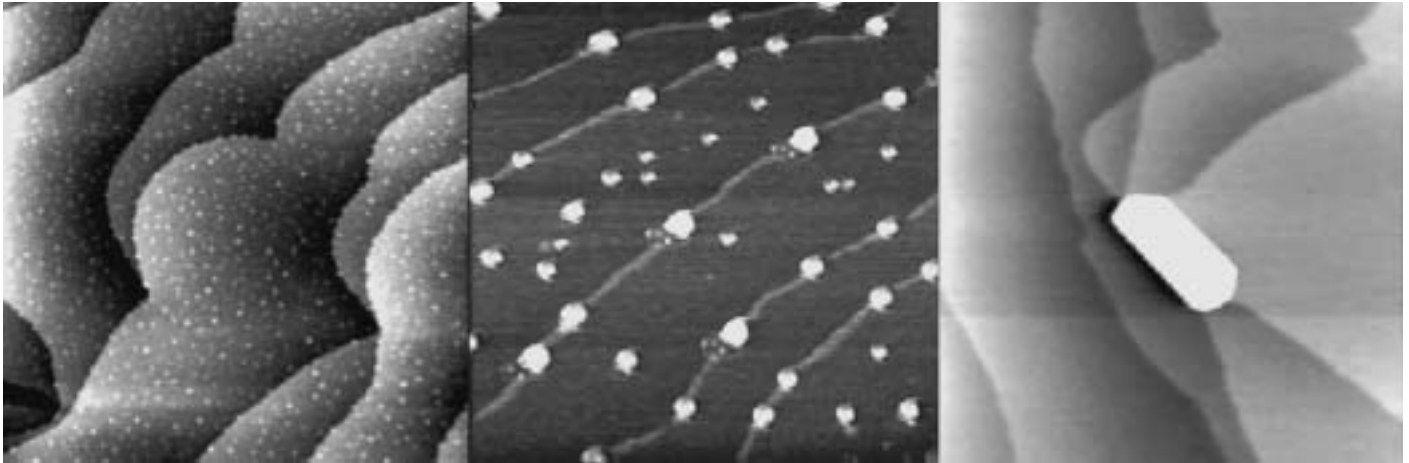


Bild 4: AFM-Bilder von 0,1 At.-% Lanthan-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ nach (von links nach rechts) 2 Stunden, 5 Stunden und 40 Tagen Glühung bei 1300°C in synthetischer Luft. Die Bildgrößen der äußeren Bilder betragen $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$, des mittleren Bildes $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$. Die SrO-Inseln erscheinen weiß.

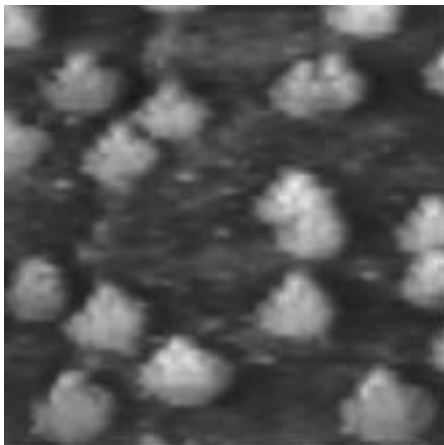


Bild 5: STM-Bild von 5 At.-% Lanthan-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ nach 150 Stunden Glühung bei 1000°C im Ultrahochvakuum. Die Bildgröße beträgt $100 \times 100 \text{ nm}^2$.

Glühen führt zu einer Zunahme von Anzahl und Größe. Die hoch dotierten Kristalle zeigen im Gegensatz zu den niedrig dotierten selbst nach langen Glühzeiten keine großen Inseln auf der Oberfläche (wie in **Bild 5** gezeigt).

Führt man an einer hochdotierten Probe eine AES-Tiefenprofilanalyse (**Bild 6**) durch, so findet man eine Anreicherung an Titan im oberflächennahen Bereich (6 bis 10 nm Tiefe). Direkt an der Oberfläche ist der Anteil an Titan reduziert. Man findet auch eine deutliche Anreicherung an Lanthan zur Oberfläche hin. Strontium ist dagegen bis in eine Tiefe von 30 nm deutlich verarmt im Vergleich zum ungeheizten Kristall. Eine Einzelanalyse der Inseln ist für diese Proben nicht möglich, da der Inseldurchmesser wesentlich kleiner ist als die laterale Auflösung des Elektronenstrahls des AES. Somit erhält man eine Mischinformation über die Zusammensetzung der Inseln und der die Inseln umgebenden Bereiche. Da die Inseln auf der Oberfläche eine typische Höhe von rund 8 nm aufwei-

sen, entsprechen die ersten 5-10 nm des Tiefenprofils zu großen Teilen der Analyse der Inseln. Daraus kann man schließen, dass sich die Lanthan-Anreicherung vor allem in den Inseln konzentriert. Für die niedrig dotierten Proben dagegen ist aufgrund der ausreichenden Größe der Inseln eine Einzelanalyse möglich. Hier zeigt die AES, dass die Inseln aus Ti_2O_3 bestehen. Die Analyse der Bereiche neben den Inseln weist auf eine schmale Titan-Verarmungszone hin. Die restliche Oberfläche besitzt weitgehend die Stöchiometrie von SrTiO_3 mit einer leichten Titananreicherung.

Weitere spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass die Inseln einen metallähnlichen Charakter aufweisen, wohingegen die restliche Oberfläche sich nicht wesentlich vom ungeheizten Kristall unterscheidet. Bei den hochdotierten Proben ist dieser metallähnliche Charakter weniger stark als bei den niedrig- oder undotierten Proben. Die AES-Messungen an den niedrigdotierten Proben zeigten, dass die Inseln aus Ti_2O_3 bestehen. Legt man für die hochdotierten Proben einen ähnlichen Prozess zugrunde und integriert die beobachtete Lanthan-Anreicherung, dann bestehen die Inseln der hochdotierten Proben aus einem La-Ti-Komplex. Es gibt vier stabile Stöchiometrien für ein solches System:



Dabei treten nur im LaTiO_3 Ti^{3+} -Ionen auf, die einen metallähnlichen Charakter haben. Bei allen anderen Verbindungen liegt das Titan als Ti^{4+} vor, was vollständig oxidiert ist. Wir vermuten deshalb, dass die Inseln aus LaTiO_3 bestehen. Dieses ist ebenfalls ein Perowskit mit der gleichen Kristallstruktur wie SrTiO_3 . Der Unterschied in der Bildung der Inseln zwischen hoch und schwach dotierten Proben ist also Folge der La-Dotierung und Segregation von La an die Oberfläche. Auch der geringere metallähnliche Anteil in den Spektren lässt sich damit erklären, dass ja pro LaTiO_3 -Molekül nur ein reduziertes

Titan-Ion vorliegt. Hingegen liegen beim Ti_2O_3 zwei reduzierte Titan-Ionen pro Molekül vor, womit der metallähnliche Charakter stärker ist.

Kationen-Diffusionsexperimente

Um für die beobachteten Effekte ein konsistentes kinetisches Modell entwickeln zu können, ist es notwendig, die Beweglichkeiten der beteiligten Teilchensorten zu kennen. Während für das Anion im System, den Sauerstoff, bereits ausführliche Untersuchungen vorliegen, ist über die Diffusion der Kationen Strontium, Titan und Lanthan praktisch nichts bekannt. Daher werden im Rahmen des Projektes auch umfangreiche Experimente zur Diffusion der Kationen durchgeführt.

Um die Proben mit der Versuchsatmosphäre (hier synthetische Luft) zu equilibrieren, müssen sie zunächst bei der gewünschten Temperatur und Gasatmosphäre für längere Zeit geglüht werden. Anschließend werden Tracer auf die Oberfläche oder in den oberflächennahen Bereich der Proben eingebracht. Hierbei handelt es sich um stabile Isotope der genannten Kationen, deren natürliche Häufigkeit gering ist und die deshalb in den Proben nur in einer geringen Konzentration enthalten sind. Während für Strontium und Titan mit den Isotopen ^{87}Sr bzw. ^{50}Ti (7 bzw. 5,2 % natürliche Häufigkeit) geeignete Isotope zur Verfügung stehen, kommt Lanthan natürlich fast ausschließlich als ^{139}La vor. Daher wurden zusätzlich Experimente mit dem Neodym-Isotop ^{142}Nd durchgeführt. Neodym ist in wichtigen Eigenschaften wie Ionenradius, Oxidationsstufen und Atommasse eng verwandt mit dem Lanthan und sollte daher vergleichbare Diffusionsgeschwindigkeiten besitzen.

Wir haben für die Tracerdeposition das Verfahren der Ionenimplantation gewählt, bei dem die Tracer als Ionen mit hoher Energie in die Probe hineingeschossen werden. Im vorliegenden Fall betragen diese Energien zwischen 40 und 120 keV. Dieses Verfahren hat gegenüber ▶

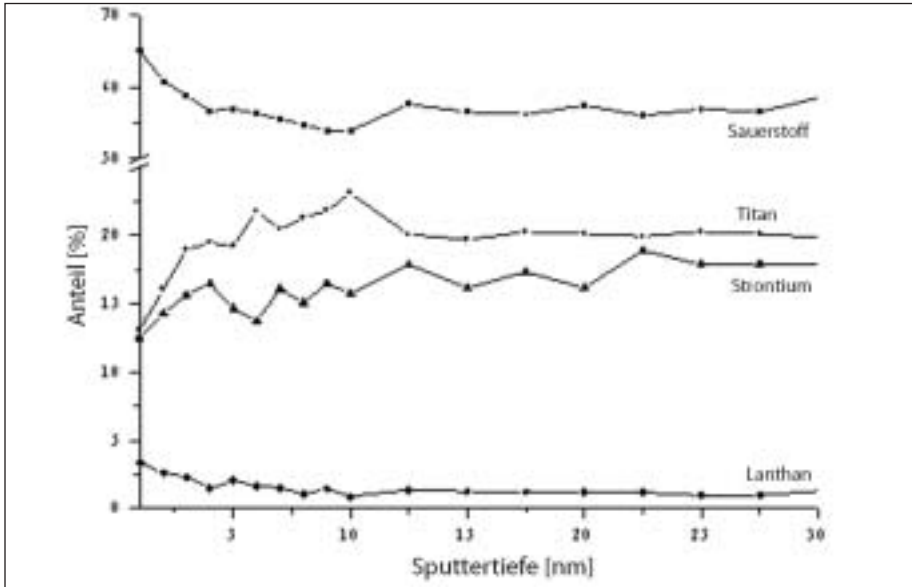


Bild 6: AES-Tiefenprofil der 5 At.-% Lanthan-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ -Probe nach 150 Stunden Glühung bei 1000°C im Ultrahochvakuum

einer Tracerschicht auf der Oberfläche den Vorteil, dass die Tracerisotope direkt in das Kristallgitter der Probe eingebracht werden und nicht noch das Interface an der Probenoberfläche überwinden müssen. Nachteilig ist jedoch die Erzeugung von Schäden im Kristallgitter der Probe durch den Ionenbeschuss. Dies kann zur Folge haben, dass sich die Tracer-Diffusionsgeschwindigkeiten im implantierten Bereich und dem Kristallvolumen deutlich unterscheiden. Die Strahlenschäden können meistens durch eine thermische Behandlung weitgehend ausgeheilt werden, die optimale Temperatur und Dauer für diese Prozedur können aber je nach Material sehr verschieden sein.

Nach Aufbringung des Tracers werden die eigentlichen Tracerdiffusionsexperimente bei den gleichen Bedingungen wie bei der Gleichgewichtseinstellung durchgeführt. Die Tiefenprofile der Tracer vor und nach dem Diffusionsexperiment werden mittels SIMS vermessen. Beispielfhaft sind in **Bild 7** SIMS-Tiefenprofile von Lanthan und Neodym dargestellt. Nach der Implantation besitzt der Tracer eine Gaußförmige Tiefenverteilung. Durch die Diffusionsglühung beginnen die Tracerionen zu diffundieren. Dies hat eine Verbreiterung des Gauß-Profils zur Folge, aus der sich der Diffusionskoeffizient ermitteln lässt, der ein Maß für die Beweglichkeit des Tracers bei der gegebenen Temperatur ist. Die Nd-Profile zeigen eine gleichmäßige Tracerdiffusion sowohl zur Oberfläche wie auch in das Kristallvolumen hinein. Die charakteristische Form ergibt sich daraus, dass die Tracerionen die Probe an der Oberfläche nicht verlassen, sondern reflektiert werden und in den Kristall zurückwandern. Die Lanthan-Profile ergeben hingegen, dass die Tracerdiffusion zwischen dem Maximum der Verteilung und der Oberfläche gehemmt ist. Dadurch, dass gegenüber dem

Neodym die fünffache Menge an Ionen implantiert wurde, ist das Ausmaß der Strahlenschäden deutlich höher und die Ausheilung durch thermische Behandlung offenbar nicht optimal. In diesem Fall kann daher nur die rechte Flanke der Profile zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden. Die Auswertung der bisher durchgeführten Experimente ergibt folgende Ergebnisse:

- Die Diffusionskoeffizienten der Kationen steigen mit der Konzentration der Lanthan-Dotierung und verhalten sich untereinander wie folgt: $D^{\text{La}} > D^{\text{Nd}} > D^{\text{Sr}} > D^{\text{Ti}}$. Dies steht im Einklang mit dem gültigen Modell, das die Bewegung der Kationen über Strontium-Leerstellen im Kristallgitter prognostiziert. Deren Anzahl steigt unter oxidierenden Bedingungen mit der Dotierungskonzentration an. Durch diesen direk-

ten Zusammenhang diffundiert das Dotierungselement Lanthan vergleichsweise schnell. Die Titan-Ionen sind hingegen besonders langsam, da sie weniger gut auf die Sr-Leerstellen passen und die Anzahl an Titan-Leerstellen gering ist. Ein wenig überraschend ist das Ergebnis, dass sich die Diffusionskoeffizienten von Lanthan und Neodym trotz der engen Verwandtschaft der beiden Elemente um eine Größenordnung unterscheiden. Das defektchemische Modell wird im nächsten Kapitel näher erläutert.

- Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Dauer des Experiments und Tiefe in der Probe ab. Dies deutet auf eine Raumladungszone an der Oberfläche des Kristalls hin und bestätigt Ergebnisse aus Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit und Sauerstofftracerdiffusion, die im Rahmen eines bereits abgeschlossenen Projekts in Kooperation mit der RWTH Aachen erfolgt sind.

Defektchemisches Modell

Die bei unseren Experimenten beobachteten Umbildungen lassen sich mittels defektchemischer Reaktionen erklären. Dieses Konzept beinhaltet, dass einzelne Teilchen ihre Position im Kristallgitter verändern können, ohne dass dieses seine Struktur verändert oder eine chemische Umwandlung stattfindet. Der SrTiO_3 -Kristall ist aus Ionen aufgebaut, die für jede Ionensorte spezifische Gitterplätze einnehmen. Die Funktionsweise von SrTiO_3 als Sauerstoff-Sensor basiert auf folgendem defektchemischen Gleichgewicht (es wird die gebräuchliche defektchemische Notation von Kröger und Vink verwendet, die in **Bild 8** erläutert ist):

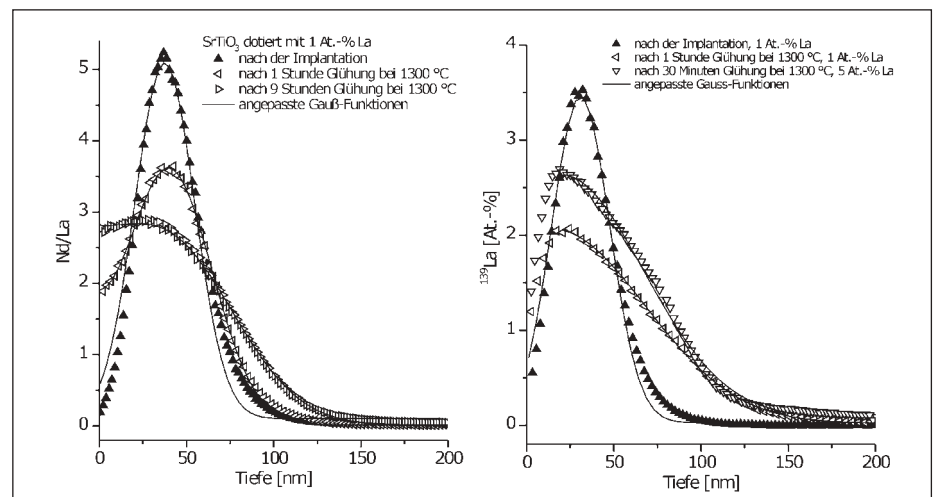
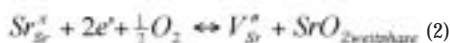


Bild 7: SIMS-Tiefenprofile von Neodym (links) und Lanthan (rechts). Die Lanthankonzentration wurde auf den natürlichen Untergrund der Proben normiert, der anschließend subtrahiert wurde.

Sinkt der Sauerstoffgehalt oder genauer der Sauerstoffpartialdruck in der den Sensor umgebenden Gasatmosphäre, so verlagert sich das Gleichgewicht der Reaktion auf die linke Seite. Sauerstoffionen auf Gitterplätzen (O_O^\times) werden als gasförmiger Sauerstoff freigesetzt. Zurück bleiben leere Sauerstoff-Gitterplätze, die als Leerstelle oder Vakanz (Symbol V) bezeichnet werden. Die Leerstellen besitzen eine zum Kristallgitter relative Ladung und sind wie die Ionen, Elektronen und Elektronenlöcher als bewegliche Teilchen anzusehen. Außerdem werden Elektronen produziert, die die makroskopisch messbare elektrische Leitfähigkeit des Kristalls erhöhen. Steigt hingegen der äußere Sauerstoffpartialdruck, so verlagert sich das Gleichgewicht in Gleichung (1) auf die rechte Seite. Es werden Elektronen verbraucht, und die elektrische Leitfähigkeit nimmt ab. So kann jedem Sauerstoffpartialdruck eine bestimmte Leitfähigkeit zugeordnet werden. Bei donatordotiertem $SrTiO_3$ erhält man eine eindeutige Kennlinie in dem Sauerstoffpartialdruckbereich, der für die Autoabgasmessung interessant ist. In unseren Experimenten haben wir Sauerstoffpartialdrücke gewählt, die eher am oberen bzw. unteren Ende dieses Bereichs liegen. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen lassen sich wie folgt erklären:

Unter **oxidierenden** Bedingungen diffundiert Sauerstoff schnell in den Kristall hinein, und Sauerstoff-Leerstellen werden aufgefüllt. Die hierfür benötigten Elektronen werden vom Donator (hier Lanthan) geliefert und stehen nun nicht mehr zur Kompensation der positiv geladenen Donatoren zur Verfügung. Im Ausgleich werden an der Oberfläche Strontiumleerstellen gebildet, und es kommt zu einem Wechsel im Kompensationsmechanismus. Eine Front von Strontiumleerstellen wandert in den Kristall hinein, das überschüssige Strontium segregiert zur Oberfläche und bildet dort die beobachteten Strontiumreichen Ruddlesden-Popper-Phasen und Strontiumoxid-Inseln:



Das steigende Ausmaß an Zweitphasenbildung von den niedrig zu den hoch dotierten Proben erklärt sich daher aus der steigenden Anzahl der Donatoren (D'), die kompensiert werden müssen:

$$2[V_{Sr}^{\times}] = [D'] \quad (3)$$

Dieser Zusammenhang ist auch die Triebkraft für die bei hoher Dotierung beobachtete Anreicherung des Lanthan in Richtung der Oberfläche: Alternativ zur Diffusion der an der Oberfläche gebildeten Strontium-Leerstellen in den Kristall hinein kann auch die gegenläufige Diffusion des Donators aus dem Volumen heraus zur Oberfläche stattfinden, um Gleichung (3) zu erfüllen. Da sich beide Prozesse überlagern, bilden sich Gradienten in der Strontiumleerstellen-

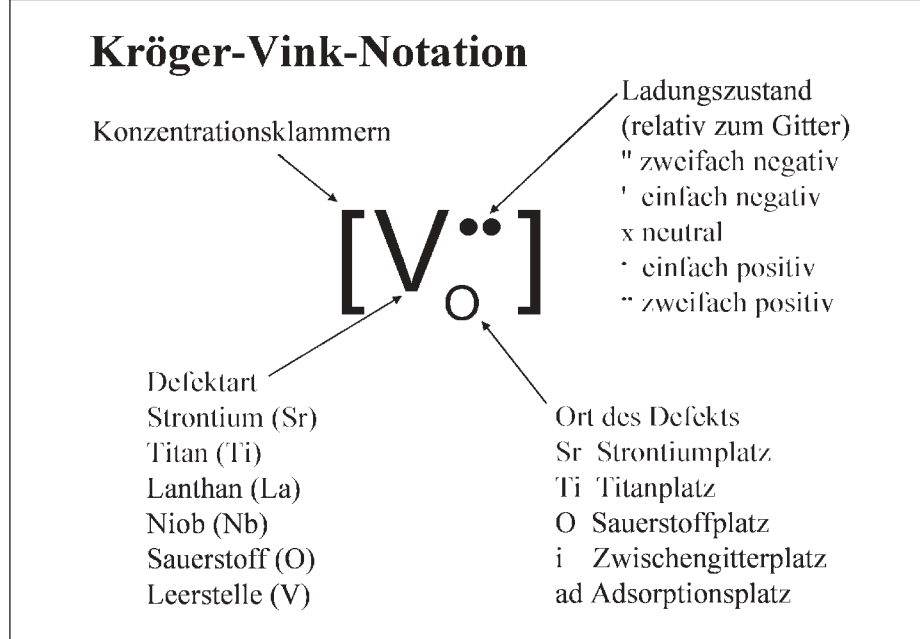


Bild 8: Defektnotation nach Kröger & Vink

und Donatorkonzentration aus.

Unter reduzierenden Bedingungen beobachtet man im Gegensatz dazu für alle Dotierungen die Bildung Titanoxid-haltiger Inseln bzw. Oberflächenstrukturen. Diese Beobachtung lässt sich mittels des gleichen defektchemischen Modells erklären: Gleichung (1) läuft nun von rechts nach links ab. Sauerstoff wird freigesetzt, und an der Oberfläche werden zahlreiche Sauerstoffleerstellen und freie Elektronen produziert, die in den Kristall hineinwandern. Der Elektronenüberschuss kann nicht durch das Auffüllen von Strontium-Leerstellen kompensiert werden, da deren Konzentration im Ausgangskristall gering ist. In diesem Fall sind mögliche Reaktionen, bei denen freie Elektronen verbraucht werden, die vollständige Reduktion von Strontium oder Titan zu den Elementen. Möglich ist auch die teilweise Reduktion von Titan und damit die Bildung von Ti_2O_3 , TiO oder (für den hochdotierten Kristall) $LaTiO_3$. Aus thermodynamischen Berechnungen ergibt sich, dass die teilweise Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} -Ionen mit sukzessiver Bildung der beobachteten Ti_2O_3 - bzw. $LaTiO_3$ -Phasen an der Oberfläche energetisch am günstigsten ist. Die teilweise Reduktion von Sr^{2+} - und La^{3+} -Ionen, die eine stabilere Elektronenkonfiguration besitzen, und besonders die Reduktion eines der Kationen bis zum Metall mit nachfolgender Sublimation erfordern den Einsatz immer höherer Energiebeträge und sind daher zunehmend unwahrscheinlicher.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass unter reduzierenden Bedingungen Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche gebildet werden und in den Kristall diffundieren, was zu einer teilweisen Zersetzung des $SrTiO_3$ führt.

Wir beobachten dies in der Bildung von Titanoxid-reichen Phasen auf der Oberfläche.

Zusammenfassung und Ausblick

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich bei Glühung von $SrTiO_3$ Zweitphasen auf der Oberfläche ausbilden. Unter oxidierenden Bedingungen findet man Strontiumoxid-Inseln, unter reduzierenden Bedingungen Ti_2O_3 , das bei den hochdotierten Proben mit Lanthan angereichert ist. Die Bildung der Inseln und die beobachteten Effekte zwischen den Inseln lassen sich mit Hilfe eines defektchemischen Modells erklären. Eine interessante Fragestellung ist nun der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächenterminierungen sowohl auf die Prozesse, die im Volumen ablaufen, als auch auf die Rekonstruktion der Oberflächen. Obwohl jetzt ersichtlich wird, dass durch die Inselbildung $SrTiO_3$ -Einkristalle als Werkstoff für den Bau von Hochtemperatur-Sauerstoffsensoren weniger geeignet sind, sind die Ergebnisse doch eine wertvolle Grundlage für die Erprobung von Sensoren auf der Basis von nanokristallinem $SrTiO_3$. Durch die Wahl geeigneter Herstellungsparameter lassen sich die Eigenschaften der Nanokristalle möglicherweise so einstellen, dass die Bildung von Zweitphasen weitgehend unterdrückt wird oder zumindest reversibel abläuft.

Danksagung

Diese Arbeiten wurden von V. Kempter, L. Beuermann, M. Frerichs, P. Cyris, G. Lilienkamp, Han Wei, B. Lesage, O. Kaïtasov, H. Baumann und F. Jomard unterstützt und durch die DFG gefördert.

Dipl.-Chem. Anissa Gunhold

Dr. rer. nat. Wolfgang Maus-Friedrichs

Institut für Physik und Physikalische Technologien

AG Atom- und Molekülphysik an Oberflächen

Leibnizstraße 4

38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel.: 05323/72-2756

Fax: 05323/72-3600

E-Mail: anissa.gunhold@tu-clausthal.de

Dr. rer. nat. Karsten Gömann

Prof. Dr.-Ing. Günter Borchardt

Institut für Metallurgie

AG Thermochemie und Mikrokinetik

Robert-Koch-Straße 42

38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel.: 05323/72-3688

Fax: 05323/72-3184

E-Mail: karsten.goemann@tu-clausthal.de

