



Martin Janssen

**Elektrochemische Charakterisierung von
gemischtleitenden Silberpolychalkogenidhalogeniden
und dotierten Ceroxiden**

- 2011 -

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE
CHEMIE DER WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT
MÜNSTER

**Elektrochemische Charakterisierung von gemischtleitenden
Silberpolychalkogenidhalogeniden und dotierten Ceroxiden**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Vorgelegt von
Martin Janssen
aus Georgsheil

- 2011 -

Dekan:	Prof. Dr. Andreas Hensel
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Tom Nilges
Tag der mündlichen Prüfung:	07.06.2011
Tag der Promotion:

Meinen Eltern und Evgeniya

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde von Januar 2009 bis zum Februar 2011 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer möchte ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Diskussionsbereitschaft, der guten Betreuung, sowie der wissenschaftlichen Freiheit und dem mir entgegengebrachten Vertrauen danken.

Zusammenfassung

Die Eigenschaft der gemischten Leitung, also der Möglichkeit Ionen und Elektronen zu leiten, rückt immer mehr in den Fokus der Energiegewinnung und Speicherung sowie der modernen Elektronik. Gemischte Leiter finden z.B. Verwendung in SOFCs (*Solid Oxide Fuel Cells*, Brennstoffzellen) und Sensoren. Innerhalb dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Verbindungsklassen der gemischten Leiter untersucht.

Zum einen lag der Fokus auf der Untersuchung silberionenleiter Silberpolychalkogenidhalogenide, allen voran das $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ sowie mehrerer Halogenidsubstitutionen dieser Verbindung und dem $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_2\text{Cl}_{0,3}$. Grundlage dieser Untersuchung war die Eigenschaft des literaturbekannten $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ seine Art der Halbleitung durch Polarisation bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ reversibel von *p*- zu *n*- und wieder zur *p*-Halbleitung zu ändern. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dieses Verhalten für das $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ nachgewiesen werden. Neben dieser Eigenschaft konnten weitere Experimente am $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, wie die coulometrischen Titration, ein interessantes Schaltverhalten offenbaren. Diese Eigenschaft könnte die Konstruktion flüchtiger Speichermedien ermöglichen.

Der zweite Fokus lag auf gemischtleitenden dotierten Ceroxiden die im Rahmen des MEM-OXYCOAL Projekts untersucht wurden. Das MEM-OXYCOAL Projekt befasst sich mit der Untersuchung verschiedener gemischtleitende Materialien auf ihre Anwendbarkeit zur Rauchgasseparation. Zielsetzung ist die Realisierung einer Membran, die die Abtrennung des Sauerstoffs aus dem Rauchgas eines Kohlekraftwerks ermöglicht. Für eine hohe Permeationsrate ist ein Material nötig, welches, ähnlich dem Elektrodenmaterial in einer SOFC, eine sehr gute Sauerstoffionen- und Elektronenleitfähigkeit besitzt. Hierfür wurden Ceroxide der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ mit und ohne einer zusätzlichen Cobaltdotierung von 2 mol% in einem Temperaturfenster von $400\text{ }^\circ\text{C}$ bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Gesamtleitfähigkeit der cobaltfreien Proben mit sinkendem Gadoliniumgehalt ebenfalls sinkt. Eine Besonderheit findet sich bei den cobalthaltigen Proben. Hier findet sich die höchste Leitfähigkeit bei rein praseodym-dotierten Ceroxid. Diese Eigenschaft kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Wechsel der Majoritätsladungsträger, von Ionen zu Elektronen, zurückgeführt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Moderne Funktionsmaterialien aus gemischten Leitern	5
1.2	Problemstellungen der vorliegenden Arbeit	6
1.2.1	Problemstellung der silberionenleitenden Polychalkogenid- halogenide	6
1.2.2	Problemstellung an dotierten Cerdioxiden	7
2	Materialien und Methoden	9
2.1	Grundlagen der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit in ge- mischtleitenden Systemen	9
2.2	Ladungstransport in Festkörpern	12
2.2.1	Das 1. Ficksche Diffusionsgesetz	12
2.2.2	Das 2. Ficksche Diffusionsgesetz	14
2.3	Wechselwirkungen der Leitfähigkeiten und Dotierungen	14
2.4	Silberionenleitende Polychalkogenidhalogenide	15
2.4.1	Überblick	15
2.4.2	$\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ und der <i>pn</i> -Wechsel	15
2.4.3	$\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ und Substitute	18
2.4.4	Literaturübersicht der bekannten Leitfähigkeiten	21
2.4.5	Stationäre Strom-Spannungsmessungen	23
2.4.6	Bestimmung der Elektronenleitfähigkeit und Halbleitungsart	26
2.4.7	Mikrokontaktierung	28
2.4.8	Instationäre Strom-Spannungsmessungen	29
2.4.9	Coulometrische Titration	32
2.5	Vorstellung der Verbindung Cerdioxid	34
2.5.1	Einfluss der Dotierung auf die Ionenleitfähigkeit	34
2.5.2	Einfluss der Dotierung auf die Elektronenleitfähigkeit	36
2.5.3	Einfluss der Co-Dotierung mit Cobalt	38
2.6	Defektchemie des Cerdioxids	38
2.7	Impedanzspektroskopie	41
2.7.1	Theorie der Impedanzspektroskopie	41
2.7.2	Impedanzspektroskopie der dotierten Cerdioxide	46
2.8	Vier-Punktkontaktmessungen nach van der Pauw	49
2.9	Geräteprogrammierung durch LabView	54

3	Experimentalteil	59
3.1	Experimentalteil der Silberchalkogenidverbindungen	59
3.1.1	Probenpräparation der Silberchalkogenidverbindungen . . .	59
3.1.2	Herstellung der Presslinge für Messungen nach Hebb-Wagner	59
3.1.3	Herstellung des RbAg_4I_5 -Ag-Elektrolytblocks	60
3.1.4	Stationäre Polarisationsmessung	60
3.1.5	Coulometrische Titration	62
3.1.6	Silberaktivitätsbestimmung der Silberchalkogenidhalogenide	63
3.1.7	Übersicht und allgemeine Probenbehandlung	65
3.1.8	van der Pauw Messmethodik	65
3.1.9	Impedanzmessmethodik	69
4	Ergebnisse und Diskussion der Silberionenleiter	71
4.1	Untersuchung des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	71
4.1.1	Stationäre Polarisationsmessungen	71
4.1.2	Betrachtung der Hysterese	75
4.1.3	Diskussion der Leitfähigkeitsänderung der Elektronen . . .	76
4.1.4	Elektronische Leitfähigkeit	79
4.1.5	Coulometrische Titration	81
4.1.6	Schalteffekt bei Silberüberschuss	82
4.1.7	Silberübersättigung und Stabilität der Silberphase	85
4.1.8	Korrektur der Nichtstöchiometrie $\Delta\delta$	87
4.1.9	Silberaktivität	89
4.1.10	Diffusionskoeffizienten	91
4.2	Untersuchungen der heterohalogenid-teilsubstituierten $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ Verbindungen	93
4.2.1	Untersuchung des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$	93
4.2.2	Untersuchung des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x$, $x = 0.1, 0.2$	93
4.3	Untersuchung des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$	96
4.3.1	Stationäre Polarisationsmessungen	97
4.3.2	Betrachtung der Hysterese und der Phasenwechsel bei 110°C	99
4.3.3	Elektronische Leitfähigkeit	100
4.3.4	Diffusionskoeffizienten	101
4.4	Untersuchung des $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$	102
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	106

4.5.1	Vergleich der gemischtleitenden Silberpolychalkogenidhalogenide	106
4.5.2	<i>pnp</i> -Wechsel der Halbleitung	106
4.5.3	Schaltvorgang des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	106
4.5.4	Ausblick	107
5	Ergebnisse und Diskussion der dotierten Ceroxide	109
5.1	Vierpunktkontaktmessungen nach van der Pauw	109
5.1.1	Auswertung der Messdaten	109
5.1.2	Ergebnisse der Verbindungsreihe $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$. . .	112
5.1.3	Ergebnisse der Verbindungsreihe $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$	119
5.2	Impedanzmessungen	123
5.3	Einordnung der Messergebnisse in die Literatur	127
5.4	Betrachtung des Cobalteinflusses	128
5.5	Fehlerbetrachtung	129
5.6	Zusammenfassung und Ausblick	129
6	Literatur	131
7	Abbildungsverzeichnis	139
8	Tabellenverzeichnis	144
9	Anhang	145
9.1	Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	145
9.2	Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$	146
9.3	Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$	149
9.4	Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$	152
9.5	Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$	155
9.6	Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}_2$	156
9.7	Nyquistplots der cobaltfreien dotierten Ceroxide	159
9.8	Nyquistplots der cobalthaltigen dotierten Ceroxide	167

1 Einleitung

1.1 Moderne Funktionsmaterialien aus gemischten Leitern

Die Eigenschaft der gemischten Leitung, also der Möglichkeit Ionen und Elektronen zu leiten, rückt immer mehr in den Fokus der Energiegewinnung und Speicherung sowie der modernen Elektronik. Beispielhaft soll hier die Entwicklung von SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells) erwähnt werden. Hier zeigen sich mehrere Anwendungsgebiete, so wird z.B. die Anwendung von SOFCs als Mini-Blockheizkraftwerke [Cal11] erprobt. Die Anforderungen an das Elektrodenmaterial, das Sauerstoff und auch Elektronen leitet, stellt eine Verbindung zum MEM-OXYCOAL-Projekt da. Im Rahmen des MEM-OXYCOAL Projekts [SGJ⁺10] werden verschiedene gemischtleitende Materialien auf ihre Anwendbarkeit zur Rauchgasseparation untersucht. Zielsetzung ist die Realisierung einer Membran, die die Abtrennung des Sauerstoffs aus dem Rauchgas eines Kohlekraftwerks ermöglicht. Für eine hohe Permeationsrate ist ein Material nötig, dass, ähnlich dem Elektrodenmaterial in einer SOFC, eine sehr gute Sauerstoffionen- und Elektronenleitfähigkeit besitzt.

Ein weiteres Anwendungsfeld der gemischten Leiter findet sich in der Halbleitertechnologie. Materialien, die ihren Widerstand oder ihre Art der Halbleitung durch die Applikation eines Stromes ändern können, stellen hier einen neuartigen Ansatz in der Bauweise von Transistoren oder Widerständen da. Hier zeigen sich unter den gemischten Leitern Silberpolychalkogenidhalogenide als vielversprechende Materialien. Als Beispiel hierfür kann die Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ [NLB09] erwähnt werden, die durch ihre gute elektronische Leitfähigkeit und die Möglichkeit, ihren Halbleitungscharakter in Abhängigkeit von Silbergehalt und Temperatur von p - zu n - und weiter zu p -Halbleitung zu wechseln, Impulse für das Design neuer steuerbarer Transistoren ermöglicht. Eine ausführliche Vorstellung dieses Verbindungstyps findet sich in Kapitel 2.4.

Die Fähigkeit der gemischten Leitung verbindet die beiden vorgestellten Verbindungstypen des Cerdioxids und der Silberpolychalkogenidhalogenide in einem weiteren Feld miteinander: die technische Realisierung eines Memristor-Bauelements. Der Memristor wurde als viertes grundlegendes elektronisches Bauteil bereits 1971 [Chu71, CK76] postuliert und im April 2008 von *Hewlett-Packard Labs* als realisiertes Bauteil vorgestellt. Die bisherigen technischen Realisierungen des Memristors basieren auf TiO_2 und SiO_2 , desweiteren gibt es auch Beobachtungen der Memresistivität bei LiNbO_3 [LX10] sowie ZrO_2 und HfO_2 [Sni05].

Außerdem wurde in diesem Zusammenhang Cerdioxid [LBY10] als mögliches Funktionsmaterial diskutiert. Grundlage des stabil umschaltbaren Widerstandes ist die spannungsinduzierte Einstellung der Sauerstoffstöchiometrie. Die Klasse der Silberpolychalkogenidhalogenide könnte hier ein alternatives Material sein, das auf Silberionenleitfähigkeit anstatt auf Sauerstoffionenleitfähigkeit beruht.

1.2 Problemstellungen der vorliegenden Arbeit

Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung verschiedener gemischtleitender Systeme mit geeigneten elektrochemischen Messverfahren. Anhand zweier Verbindungsklassen von gemischtleitenden Materialien sollen Lösungswege erarbeitet werden, die es ermöglichen, eine materialspezifische Charakterisierung durchzuführen. Die gewählten gemischtleitenden Verbindungsklassen sind einerseits dotierte Cerdioxide, andererseits Silberpolychalkogenidhalogenide. Beiden Klassen ist gemein, dass sie ebenso Elektronen leiten wie Sauerstoffionen im Cerdioxid bzw. Silberionen in den Silberpolychalkogenidhalogeniden. Die benötigten Messverfahren sind allerdings unterschiedlich und werden auf die Anwendungsziele und Materialeigenschaften abgestimmt.

1.2.1 Problemstellung der silberionenleitenden Polychalkogenidhalogenide

Die Untersuchungen der Silberpolychalkogenidhalogenide sind eine Fortführung der Arbeiten, die im Rahmen der Diplomarbeit entstanden sind [Jan08] und zusammen mit Nilges et al. publiziert wurden [NLB09]. Die grundlegende Fragestellung bezieht sich auf die elektrochemische Charakterisierung weiterer Zusammensetzungen der Silberpolychalkogenidsysteme in Hinblick auf ihr Verhalten als gemischte Leiter für Elektronen und Silberionen sowie des Wechsels der Halbleitungsart und dem Temperaturbereich in dem dieser Wechsel auftritt (bei $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ lag dieser bei $110\text{ }^\circ\text{C}$). Zusätzlich zu den generellen Untersuchungen soll die Elektronenleitfähigkeit bestimmt und mit dem Referenzsystem $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ verglichen werden.

Die Überprüfung der Halbleitereigenschaften und die Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit der Silber(I)polychalkogenidhalogenide erfolgt mittels stationärer Polarisationsmessungen unter Hebb-Wagner Bedingungen sowie mittels coulometrischer Titration [Jan08]. Eine ausführliche Beschreibung der Messtechnik findet sich im Kapitel 3.1, während die theoretischen Grundlagen im Kapitel 2.4 zu finden sind.

1.2.2 Problemstellung an dotierten Cerdioxiden

Im Rahmen des MEM-OXYCOAL Projekts sollen neue Funktionsmaterialien gefunden werden, die eine hohe Sauerstofftransferrate besitzen, um Sauerstoff aus dem anfallenden Rauchgas eines Kohlekraftwerks abzutrennen. Zielsetzung der Sauerstoffabtrennung ist die Fraktionierung des Rauchgases, um eine hochkonzentrierte CO₂-Fraktion zu erhalten. Diese kann im Anschluss verflüssigt und in unterirdische Lagerstätten gepumpt werden.

Eine mögliche Verbindungsklasse für diese Aufgabe wären gadolinium- und praseodymdotierte Cerdioxide der Zusammensetzung Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Pr_xO_{2-δ} (x = 0-0.2) sowie deren Analoga mit einer zusätzlichen Dotierung von 2 mol% Cobalt. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Des Weiteren liegt ein Fokus auf der unterschiedlichen Wirkung der Dotierungen auf die Gesamtleitfähigkeit. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt durch ein Gleichstromverfahren, der van der Pauw Messung, und einem Wechselstromverfahren, der Impedanzspektroskopie zwischen 400 °C und 800 °C. Um diese Charakterisierung durchführen zu können, müssen die erforderlichen Messapparaturen eingerichtet werden, was umfangreiche Programmierarbeit und eine kontinuierliche Optimierung der Messbedingungen und des Messaufbaus erfordert.

2 Materialien und Methoden

2.1 Grundlagen der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit in gemischtleitenden Systemen

Elektronische und ionische Leitfähigkeit sind grundlegende Materialeigenschaften, die viele technische Prozesse in Elektronik, Sensorik, Energieumwandlung und Informationstechnik geprägt haben. Vor allem die elektronische Leitfähigkeit von Metallen sowie das Phänomen der Halbleitung beherrschen viele Anwendungsbereiche.

Die Elektronenleitfähigkeit entsteht durch die Wechselwirkung der Elektronen diskreter Energieniveaus einzelner Atome untereinander, wenn diese in einem festen Gitter angeordnet sind. Die Wechselwirkung der Elektronen führt zur Aufspaltung der diskreten Energieniveaus und bei entsprechend hoher Anzahl wechselwirkender Atome zur Ausbildung von Elektronenbändern, die durch die energetische Nähe der einzelnen aufgespaltenen diskreten Niveaus entstehen. Gemeinhin findet hier die Unterscheidung zwischen Valenz- und Leitungsband statt. Die Elektronen des Valenzbandes tragen zur chemischen Bindung bei. Als unteres Leitungsband wird das nächste energetisch höher liegende Band verstanden. Beiden gemein ist die Delokalisation der Elektronen. Dies stellt den Grund der elektronischen Leitfähigkeit dar. Bei Metallen liegt die Fermienergie ϵ_F , das maximale Energieniveau, das bei 0 K besetzt ist, innerhalb der Überschneidung der beiden Bänder. Der Einfluss der Temperatur auf die Lage der Fermienergie führt dazu, dass sich diese mit steigender Temperatur verändert.

Eine Besonderheit sind halbleitende Verbindungen. Zwischen Valenz- und Leitungsband befindet sich hier eine Differenz, die zwischen 1 und 3 eV liegt. Materialien mit größeren Bandlücken sind in der Regel Isolatoren. Die Fermienergie der Halbleiter liegt üblicherweise innerhalb der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Aus dieser Lage heraus ergibt sich, dass der Fermienergie bzw. dem Fermienergielevel bei $T > 0$ K kein Band zugeordnet sein muss, das besetzt werden kann. Je nach Größe der Bandlücke besteht die Möglichkeit der Eigen- oder auch intrinsischen Halbleitung. Durch eine Erhöhung der Temperatur und damit Zufuhr von Energie in Größe der Bandlücke ist es möglich, Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuheben.

Moderne Halbleitermaterialien bestehen grundsätzlich aus einem halbleitenden Element wie Silizium oder Germanium; dessen Eigenschaften gezielt durch Dotierung beeinflusst werden. Vierwertiges Silizium wird hierbei mit drei- (Akzep-

tordotierung) oder fünfwertigen (Donatordotierung) Elementen versetzt, was zu einem Elektronenmangel oder einem Elektronenüberschuss führt. Eine Darstellung des Einflusses auf das Energieschema findet sich in **Abb. 2.1**.

Durch die Akzeptordotierung eines dreiwertigen Atoms wie z.B. Gallium erfolgt

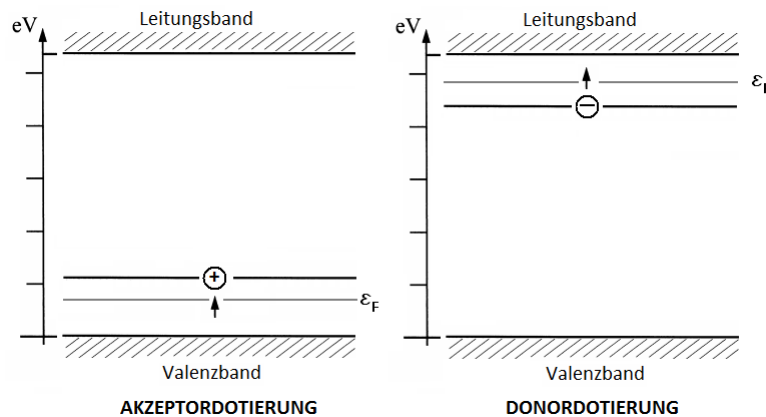


Abb. 2.1. Einfluss der Akzeptor- (links) und der Donatordotierung (rechts).

die Generierung eines Dotierungsbandes innerhalb der Bandlücke über dem Valenzband. Dies ermöglicht die Anhebung eines Elektrons aus dem Valenzband in das Band des Dopanden, während innerhalb des Valenzbandes ein Defektelektron entsteht. Dies wird als Lochleitung bezeichnet. Das umgekehrte Beispiel ist die Donordotierung mittels eines fünfwertigen Atoms wie z.B. Arsen. Dies fügt ein Band knapp unterhalb des Leitungsbandes ein, von dem aus Elektronen in das Leitungsband angehoben werden können. Beide Prozesse brauchen weniger Energie um eine Elektronenleitung zu erzeugen, als für den Fall der Anhebung eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband notwendig wäre. Neben der Generierung zusätzlicher Bänder wird durch die Dotierung auch die Lage des Fermi-niveaus beeinflusst. So verschiebt eine *p*-Dotierung das Fermi-niveau nahe an die Valenzbandkante, während eine *n*-Dotierung das Fermi-niveau zur Leitungsbandkante verschiebt.

Dotierungen dieser Art werden einerseits künstlich erzeugt (extrinsisch), können aber auch natürlich vorkommen (intrinsisch). Natürliche Dotierungen erfolgen in der Regel durch Verunreinigungen einer Reinsubstanz mit Nebenbestandteilen. Gut dokumentiert ist dies für Cerdioxid, dessen geringe elektronische Leitfähigkeit auf Verunreinigungen zurückgeht.

Neben der elektronischen Leitfähigkeit ist auch die ionische Leitfähigkeit von großer Bedeutung. Die Entwicklung von zunehmend leistungsfähigeren Energie-

speichern wie der Lithiumionenbatterie und Energiegeneratoren wie der Brennstoffzelle stellen hohe Anforderungen an die ionischen Leitfähigkeiten der beteiligten Werkstoffe.

Die ionische Leitfähigkeit in Festkörperionenleitern lässt sich auf Strukturdefekte im Kristall zurückführen. Die Anzahl der Defekte nimmt bei steigender Temperatur einhergehend mit der Entropie zu. Primär lassen sich zwei Arten von Defekten unterscheiden: Punkt- und Liniendefekte. Liniendefekte bezeichnen Versetzungen von Gitterteilen zueinander, während Punktdefekte das Fehlen oder die Fehlpositionierung einzelner Ionen innerhalb des Gitters bezeichnen. Punktdefekte werden unterschiedlich beschrieben (siehe **Abb. 2.2**), so findet sich:

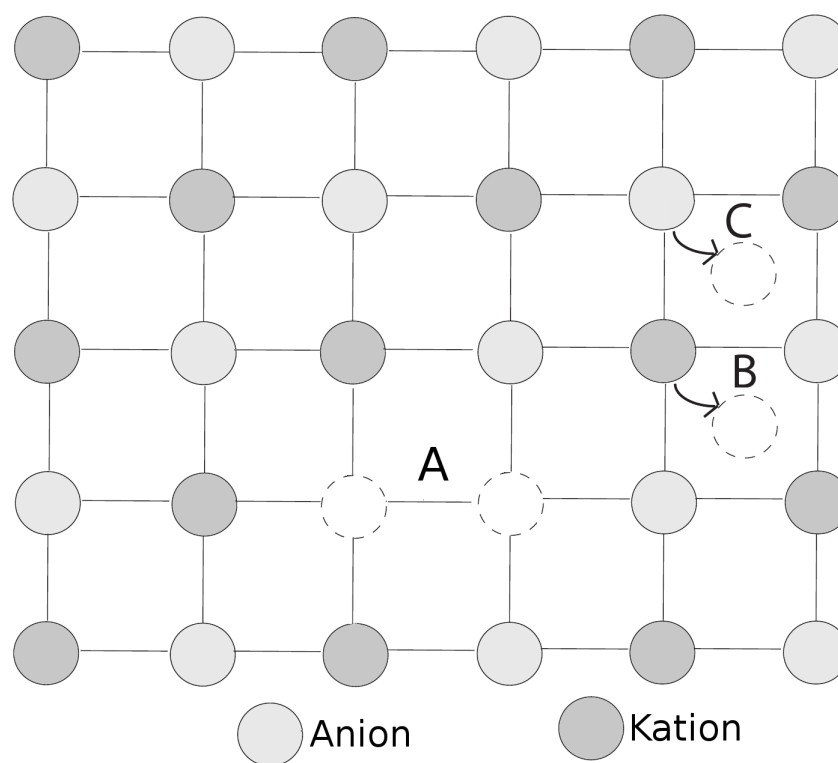


Abb. 2.2. Schematische Darstellung von Punktdefekten im Kristallgitter. A zeigt zwei Schottkydefekte (Kation und Anion), B einen Frenkeldefekt und C einen Anti-Frenkeldefekt

- **Schottkydefekt:** Schottkydefekte umfassen das Fehlen eines Kations oder Anions auf den entsprechenden Gitterplätzen.

- **Frenkeldefekt:** Frenkeldefekte werden durch Kationen generiert die ihren Gitterplatz verlassen und einen Zwischengitterplatz einnehmen.
- **Anti-Frenkeldefekt:** Anti-Frenkeldefekte entstehen durch Anionen die ihren Gitterplatz verlassen und einen Zwischengitterplatz einnehmen.

2.2 Ladungstransport in Festkörpern

Die beschriebenen Punktdefekte ermöglichen den Transport von Ionen durch den Festkörper. Aus ihnen lassen sich zwei Transportwege definieren: Einerseits die Leerstellenleitung, die sich aus den Schottkydefekten ergibt, andererseits die Zwischengitterleitung, die sich aus den (Anti)Frenkeldefekten ergibt.

Die Diffusion von Atomen innerhalb eines Festkörpers lässt sich durch das 1. und 2. Ficksche Gesetz beschreiben. Grundlage ist der Ausgleich eines Konzentrationsgradienten.

2.2.1 Das 1. Ficksche Diffusionsgesetz

Das erste Ficksche Diffusionsgesetz beschreibt den Diffusionsstrom (j) als Änderung der Konzentration über eine Wegstrecke. Es folgt für lineare und radiale Geometrie:

$$j = -D \cdot \text{grad } c \left(\text{linear: grad entspricht } \frac{\partial c}{\partial x}, \text{ radial: grad entspricht } \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1)$$

D bezeichnet den Fickschen Diffusionskoeffizienten. Das Vorzeichen ergibt sich aus der Eigenschaft, dass der Diffusionsstrom J dem Konzentrationsgefälle entgegengerichtet ist. Die Definition des Diffusionskoeffizienten lässt sich in Abhängigkeit von den gewählten Annahmen unterschiedlich treffen.

Ein Ansatz der Betrachtung der Diffusion eines Teilchens im Festkörper ist die Annahme, dass jede Bewegung als erfolgreicher Sprung von einem Gitterplatz auf einen unbesetzten gewertet werden kann. Die Kinetik dieses Platzwechsellvorgangs lässt sich nach Arrhenius beschreiben. Es folgt für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = D_0 \cdot \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \quad (2)$$

D_0 ist der materialspezifische präexponentielle Faktor, E_A die Aktivierungsenergie des Sprungs, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur in Kel-

vin. Unter der Aktivierungsenergie wird eine Energiebarriere verstanden, die für einen erfolgreichen Sprung überwunden werden muss. Diese ist von der Kristallstruktur abhängig.

Die einzelnen Anteile der Teilchenbewegung am gesamten Diffusionsvorgang lassen sich nach den Bestandteilen im Kristall unterscheiden, in denen sie stattfinden. In polykristallinen Systemen lässt sich zwischen Volumen-, Korngrenz- und Oberflächendiffusion unterscheiden. Volumendiffusion beschreibt hier den Sprung von einem Gitterplatz auf eine Leerstelle oder einen Zwischengitterplatz im Korn. Die Korngrenzdifusion wird gut durch das *Brick-Layer Modell* [HLM99] beschrieben. Dieses Modell unterscheidet zwischen dem Transport entlang der Korngrenzen und durch die Korngrenzen hindurch (siehe **Abb. 2.3**). Die Ober-

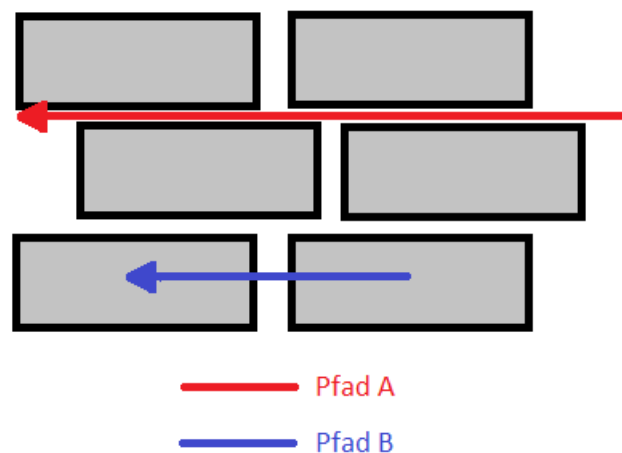


Abb. 2.3. Schematische Darstellung des Brick-Layer Modells. Die Leitungspfade werden hier in zwei unterschiedliche Komponenten zerlegt, einerseits entlang der Korngrenzen (Pfad A), andererseits durch die Korngrenzen und das Volumen hindurch (Pfad B). Hieraus ergeben sich zwei unterschiedliche Leitungsmodelle der Korngrenzdifusion die sich durch Impedanzmessungen unterscheiden lassen. Parallel zueinander laufen der schnelle Korngrenztransport, sowie der Transport durch das Volumen des Kornes und durch die Korngrenze hindurch ab. In der Impedanzmessung lässt sich der Pfad B als eine Reihenschaltung von Korngrenz- und Volumenimpedanz betrachten.

flächendiffusion bezeichnet die Diffusion entlang der Oberfläche von Kristallen und Metallen. Eine Einschränkung der beschriebenen Diffusionsmodelle muss für Einkristalle getroffen werden, da sich in diesen keine Korngrenzdifusion findet.

2.2.2 Das 2. Ficksche Diffusionsgesetz

Durch das 2. Ficksche Gesetz erfolgt die Beschreibung der zeitlichen Veränderung der Konzentrationsunterschiede. Eine allgemeine Formulierung für den eindimensionalen Fall bei linearer Geometrie lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Im Gegensatz zum ersten Fickschen Gesetz erlaubt das zweite Ficksche Gesetz die genaue Vorhersage der Zeitabhängigkeit. Die Lösung erfordert eine Definition der Anfangs- und Randbedingungen wie z.B. Konzentrationen und geometrische Bedingungen.

2.3 Wechselwirkungen der Leitfähigkeiten und Dotierungen

Die beschriebenen elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten, sowie die Dotierungen können nur bedingt einzeln betrachtet werden. In gemischten Leitern tritt eine Wechselwirkung der einzelnen Eigenschaften ein. Beispielhaft lässt sich dies durch die Dotierung von Cerdioxid mit Gadolinium verdeutlichen. Die Dotierung mit Gd^{3+} führt zu einer Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit durch die Generierung von Sauerstofflücken innerhalb des Gitters. Gleichzeitig folgt aus dem Einbau von Gd^{3+} eine Zunahme der Elektronenkonzentration und Verschiebung des n -leitenden Bereichs des dotierten Cerdioxids zu niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken. Eine detaillierte Betrachtung des Einflusses der Dotierung auf die ionische und elektronische Leitfähigkeit der Ceroxide findet sich in Kapitel 2.6.

Eine weitere Wechselwirkung findet sich in den untersuchten gemischtleitenden Silberpolychalkogenidhalogeniden. Das dort zu beobachtende Element des pn -Wechsels der Halbleitung lässt sich durch ein Wechselspiel der variierenden Silberaktivität im Zusammenhang mit der unterschiedlichen Nichtstöchiometrie des Silbers und dessen Einfluss auf die Struktur der $[\text{Te}_4]$ -Subeinheiten des Anionengitters erklären. Die ausführliche Diskussion findet sich in Kapitel 2.4. Die Wechselwirkungen innerhalb der unterschiedlichen gemischten Leiter stellen eine übergreifende Fragestellung dieser Arbeit da.

2.4 Silberionenleitende Polychalkogenidhalogenide

2.4.1 Überblick

Gemischte Silberionenleiter sind bereits seit geraumer Zeit in der Literatur bekannt. Der Grundstein dieser festen Elektrolyte wurde von Faraday im Jahre 1833 gesetzt, als er die Transporteigenschaften von Silbersulfid bei höheren Temperaturen bemerkte [Far39]. Es konnten weitere Beobachtungen zur Silberionenleitfähigkeit von Silberhalogeniden von Kohlrausch gemacht werden [Koh82]. Tubbandt und Lorentz entdeckten den starken Anstieg der Ionenleitfähigkeit von AgI, wenn dieses von der β - in die α -Phase bei 149 °C übergeht [TL14].

Aus der Literatur sind eine Vielzahl unterschiedlicher Silberionenleiter der Silberhalogenide und Silberchalkogenide bekannt. Eine gute Dokumentation der gemischtleitenden Eigenschaften findet sich für das System $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$ [Wag53], [Mua55]. Von besonderem Interesse ist hier die Hochtemperaturphase des Ag_2S , die α -Phase über 179 °C. Neben den Untersuchungen am Ag_2S rückten auch weitere Silberchalkogenide in den Fokus der Aufmerksamkeit. $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Se}$ [HRS76], [RS97] und $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Te}$ [AS97], [BS01], [Dec07] wurden ausführlich auf ihre elektronische und ionische Leitfähigkeit untersucht. Ein ternäres System, das aus den Beobachtungen des AgI entwickelt wurde, ist das RbAg_4I_5 [BG67] mit ausgezeichneten ionischen Leitfähigkeiten. AgI zeigt in der α -Phase über 147 °C eine Leitfähigkeit von 1 - 2 S/cm [BJ60]. Durch den Einbau von Rubidiumionen zeigt sich diese Leitfähigkeit bereits bei Raumtemperatur. Ternäre Systeme die aus Silberhalogenid und Silberchalkogenid bestehen, wie das AgTeCl und AgTeBr wurden von mehreren Gruppen untersucht [BK73] [BMAR73]. Die Untersuchungen des Systems AgTeBr führten Bradley und Dreibach [BD85] zu der Aussage, dass es hier eine Hochtemperaturphase mit ungefähr 20% AgBr gibt, allerdings machten sie keine genaueren Angaben zur Stöchiometrie dieser Phase. Später wurde von Schnieders [Sch95] von einer Zusammensetzung als $\text{Ag}_{21}\text{Te}_{10}\text{Br}$ berichtet.

2.4.2 $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ und der pn -Wechsel

Nilges [LN06] stellte 2006 die Silberchalkogenidhalogenidverbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ vor, die über eine gemischte Leitfähigkeit verfügt und einen starken Sprung des Seebeckkoeffizienten im Bereich der Phasenumwandlung der β -Phase zur α -Phase verfügt. Der Sprung findet von +310 $\mu\text{V} / \text{K}^{-1}$ auf -940 $\mu\text{V} / \text{K}^{-1}$ statt und bei stei-

gender Temperatur ist ein erneuter Sprung auf $+540 \mu\text{V} / \text{K}^{-1}$ zu messen. Die Betrachtung des Wechsels des Seebeckkoeffizienten deutet auf einen Wechsel der Halbleitungsart hin. Der Kontakt eines p -Halbleiters mit einem Metall führt zu einem Fluss der Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter auf Grund der Anpassung der Fermienergien. Für eine Kontaktierung von Metall und n -Halbleiter invertiert sich dieses Verhalten aus den selben Gründen. Messtechnisch zeigt sich dies in der Umpolung der gemessenen Spannung.

Die Besonderheit der ternären Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ liegt hierbei in der Polytelluridsubstruktur. Einerseits findet sich ein entlang der X -Achse ausgerichtetes 6^3Te - Netz, andererseits finden sich entlang der Z -Achse dazu orientierte, repetierende $[\text{Te}_4]^{6-}$ Einheiten. Strukturell betrachtet handelt es sich bei den repetierenden $[\text{Te}_4]^{6-}$ Einheiten um eine Peierls verzerrte Kette, deren einzelne Einheiten je ein Silberkation koordinieren. Zwei Tellurionen bilden eine kovalentgebundene $[\text{Te}_2]^{2-}$ Hantel aus und werden von zwei isolierten Te^{2-} Anionen umgeben, während das Silber linear zwischen den einzelnen $[\text{Te}_4]$ Einheiten aufgereiht ist (siehe **Abb. 2.5**). Zusammen mit dem vorhandenen Brom, das ein Kagoménetz aus Br^-

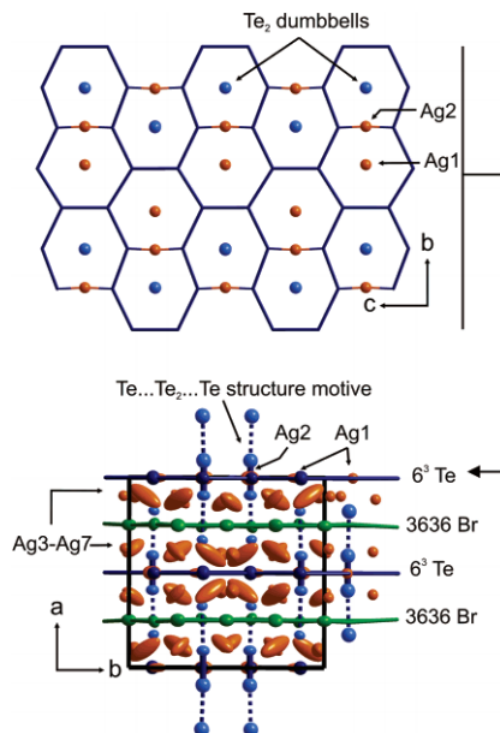


Abb. 2.4. Übersicht der Silberverteilung innerhalb von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$.

ausbildet, stellt das Tellur das Anionengitter.

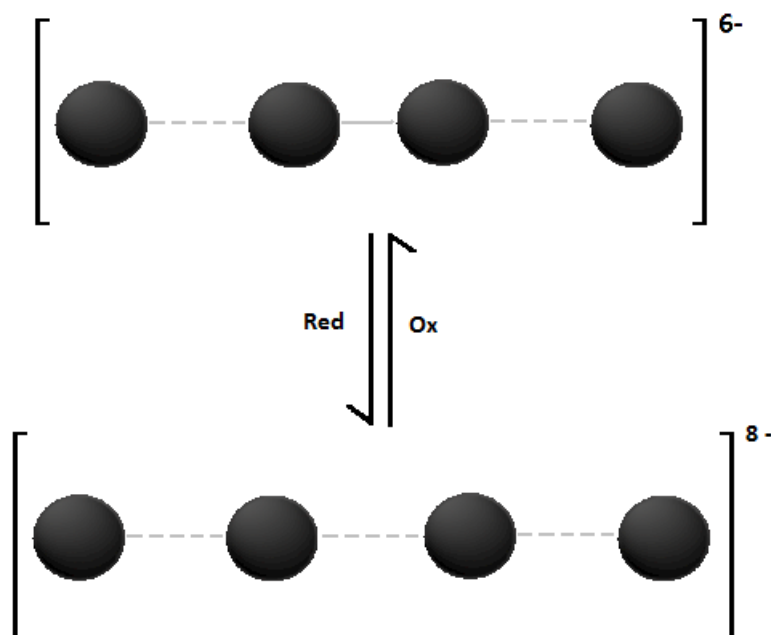


Abb. 2.5. Die oxidierte Peierls verzerrte Variante zeigt die $[\text{Te}_2]^{2-}$ Hantel mit den beiden randständigen isolierten Te^{2+} Ionen. Die reduzierte Variante zeigt die 4 Te^{2+} Einheiten in äquidistanten Abständen.

Die Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ zeigt mehrere Phasenwechsel zwischen 223 und 410 K, die einen direkten Einfluss auf die Populationsdichte des Silbers zwischen den $[\text{Te}_4]$ Einheiten haben. In der δ - und γ -Phase zeigt sich eine vollständige Besetzung der Gitterplätze mit Silber, wechselt die Probe bei steigender Temperatur in die β -Phase, so sind nur noch $2/3$ aller Silbergitterplätze besetzt. Innerhalb des langgezogenen Phasenwechsels von β - zu α -Phase zwischen 355 und 410 K kommt es zur weiteren Depopulation des koordinierten Silbers. Das vorhandene Silber ist zunehmend fehlgeordnet. Mit Abschluss der Phasenumwandlung zur α -Phase sind alle Gitterplätze des koordinierten Silbers verwaist.

Eine besondere Erwähnung soll die wichtigste Eigenschaft der Verbindung erfahren: Der Wechsel der Halbleitung von p - zu n -Halbleitung und zurück zur p -Halbleitung. Bei 110°C zeigt die Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ zwischen 40 und 60 mV eine Plateaubildung (siehe **Abb. 2.6**) die nach der Theorie von Hebb und Wagner (siehe Gleichung (12)) als Wechsel der Halbleitungsart von p - zu n - und wieder zur p -Halbleitung [Jan08] interpretiert werden kann. Der Vorgang ist bis dato nicht im Detail geklärt. Die anionischen $[\text{Te}_4]^{6-}$ Einheiten werden gleichzeitig zur abnehmenden Silberkonzentration zu 4 Te^{2+} Ionen reduziert, die Peierls verzerrte

Kette bricht auf und nimmt äquidistante Abstände [NLB09] ein. Die Reduktion der $[\text{Te}_4]^{6-}$ ist reversibel. Durch die Reduktion des Tellurs erhöht sich die Elektronenkonzentration, während die Konzentration der Defektelektronen abnimmt. Eine detaillierte Aussage über die Veränderung der Bandstruktur kann hier nicht durchgeführt werden, da für die vorliegende Temperatur auf Grund der hohen Fehlordnung des Silbers und Tellurgitters keine Berechnungen vorhanden sind. Die Reduktion der $[\text{Te}_4]^{6-}$ Einheiten führt zu einer Zunahme der Elektronen und Verschiebung des Ferminiveaus in Richtung der Leitungsbandkante. Gleichzeitig zeigen neuere Ergebnisse [NOW⁺], dass die Reduktion der Tellureinheiten eine Verringerung der Bandlücke zu einem metallischen Charakter hin ergibt. Die Beeinflussung des Akzeptorbandes durch die Reduktion ist bisher nicht untersucht.

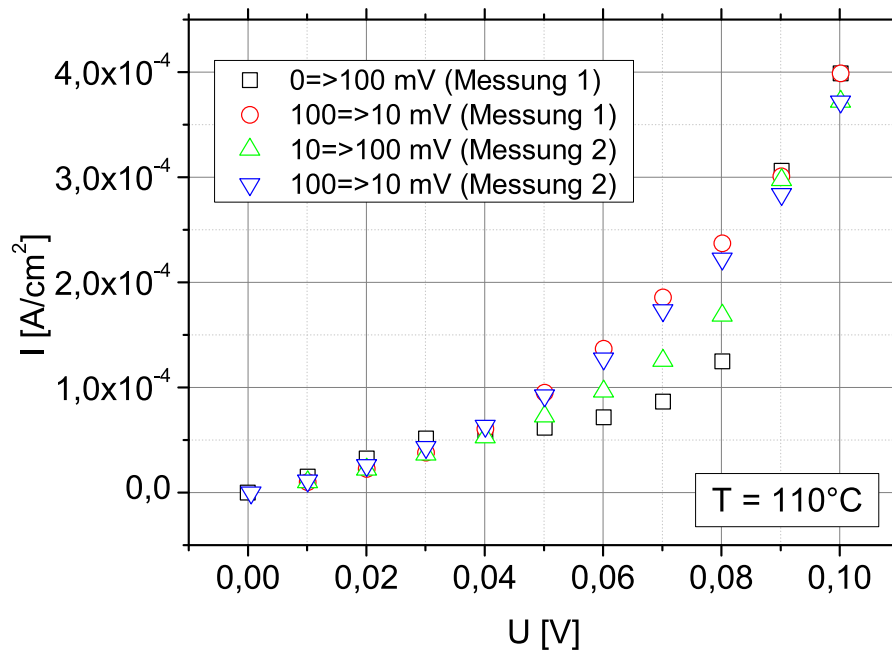


Abb. 2.6. *U-I Diagramm der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ aus [Jan08]. Nach der Theorie von Hebb-Wagner (siehe 4.1.1) wird für *p*-Halbleitung eine positive Steigung des Graphen erwartet. Im Fenster von 40 - 60 mV zeigt sich eine negative Steigung des Graphen die den Wechsel zur *n*-Halbleitung belegt.*

2.4.3 $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ und Substitute

Nilges belegte ebenfalls die Existenz weiterer Silberionenleiter auf Basis der Silber(poly)chalkogenidhalogenide (siehe **Abb. 2.7**). Die Untersuchungen bezogen

sich hierbei vornehmlich auf die Synthese weiterer Silberpolychalkogenidhalogenide, deren struktureller Charakterisierung und den Einfluss einer partiellen Substitution des Halogenids. Untersuchungen zum Einfluss einer synthesebedingten NichtstöchiometrieEinstellung zur Feststellung der Phasenbreite und Stabilität sind nicht bekannt. Darunter fallen die Systeme $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{10}\text{Br}$ [LBN08] mit

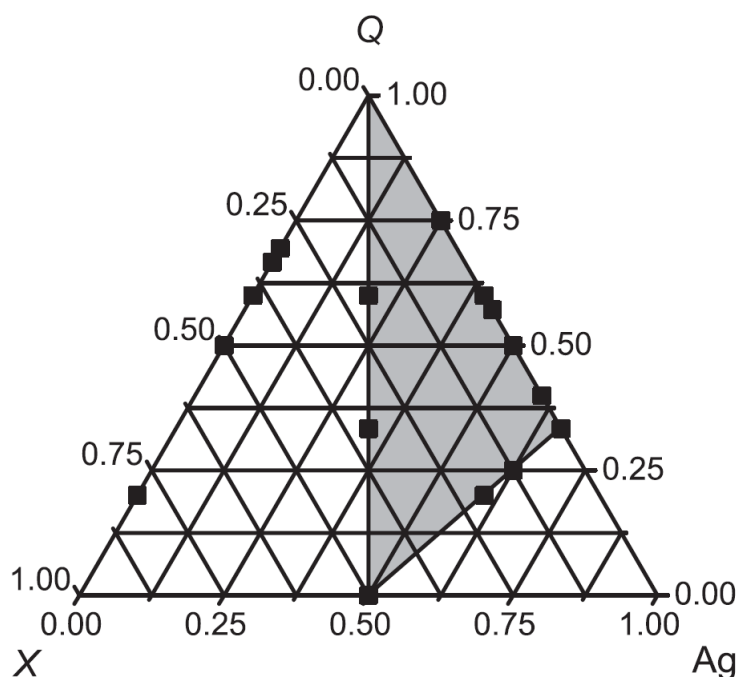


Abb. 2.7. Ternäres Phasendiagramm der Silberpolychalkogenidhalogenide des Systems Ag-Q-X ($Q = \text{Te}$, $X = \text{Cl, Br, I}$). Diese Grafik wurde veröffentlicht in [Baw10].

Modifikationen in Form eines substituierten Halogenidanteils sowie $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ [NOB10]. Das Interesse an der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ liegt vor allem darin begründet, dass sie ebenfalls eine Telluranionensubstruktur aus $[\text{Te}_4]$ -Einheiten besitzt (siehe **Abb. 2.8**) wie es vom $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ bekannt ist, ohne eine Phasenumwandlung bis zur Phasendekomposition ab 680 K zu binären Verbindungen zu durchlaufen. Die Betrachtung der Kristallstruktur zeigt, dass das Tellur neben den $[\text{Te}_4]$ -Einheiten ein zusammengeschobenes, interpenetrierendes, bienenwabenartiges 6^3 Netzwerk ausbildet. Das vorliegende Bromid bildet, im Gegensatz zur Kagomé-Struktur des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$, lineare Stränge innerhalb des Telluranionengitters aus, die parallel zu den $[\text{Te}_4]$ -Einheiten verlaufen. Die Kationenstruktur des Silbers ist völlig fehlgeordnet.

Durch die Substitution der Halogenide gegen weichere Halogenide, wie z.B. Iodid, könnte der Einfluss auf die Silberionenleitfähigkeit und Phasenstabilität zuneh-

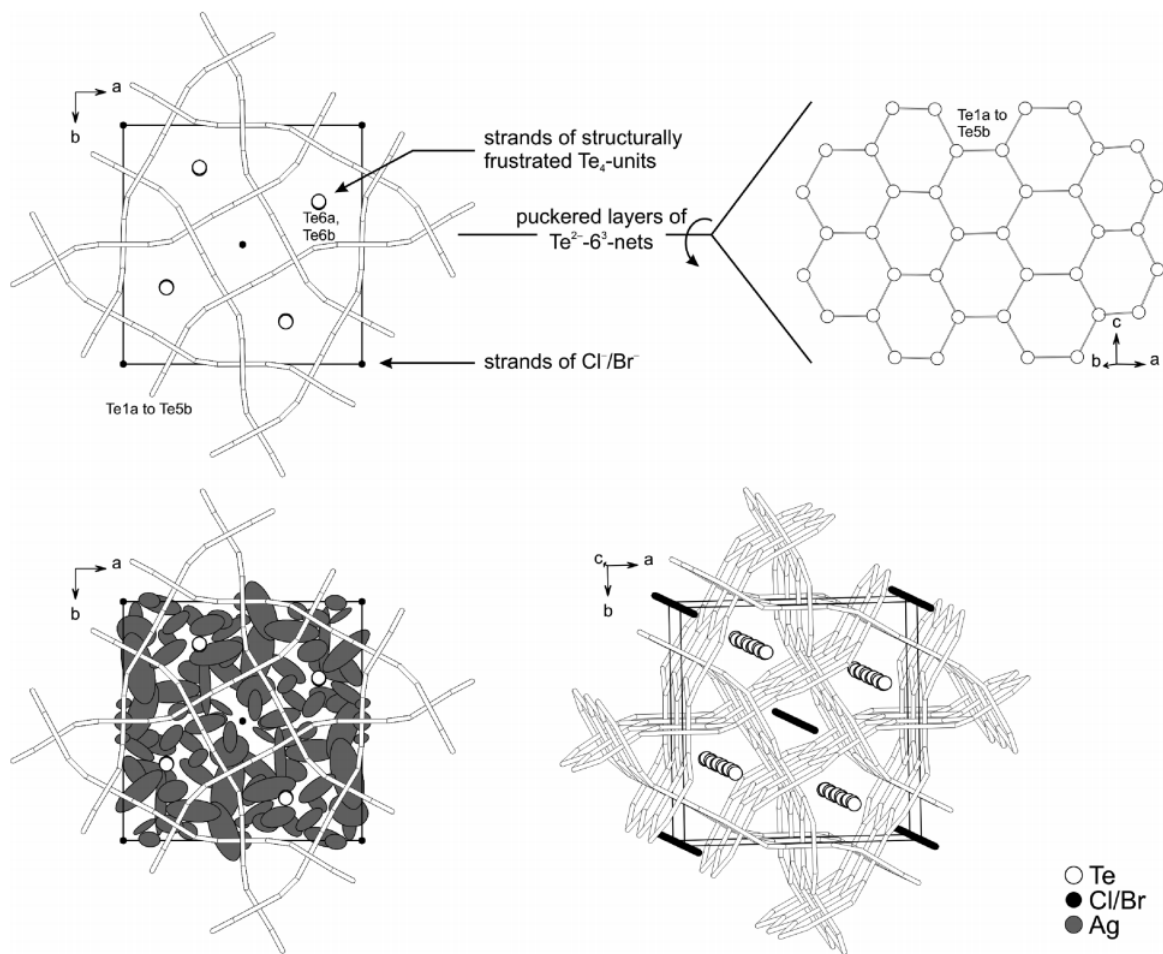


Abb. 2.8. Kristallstruktur der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ und $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}$. Diese Grafik wurde veröffentlicht in [LBN08].

men. Nilges berichtete [ON10] über den Einfluss einer partiellen Substitution des Halogenidanteils der Verbindungen $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$ und $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}_{1-z}\text{I}_z$. Die Synthese des Iodsubstituts war hierbei nur innerhalb einer kleinen Phasenbreite möglich, ein Totalsubstitut konnte nicht synthetisiert werden. Wurde eine Substitution der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$ mit $y > 0.3$ gewählt, konnte die Kristallstruktur des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ nicht mehr beobachtet werden. Die Substitution des Chlorids durch Bromid war unter Bildung einer festen Lösung innerhalb der ternären Endkompositionen komplett möglich. Einhergehend mit diesem Substitutionsmuster steht die Veränderung des Zellvolumens im Einklang mit dem Vegardschen Gesetz.

Ähnliche Einflüsse lassen sich auch bei der Substitution des Halogenids in der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ beobachten. So zeigt die Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$

einen Sprung im Seebeckkoeffizienten von bis zu $3.000 \mu\text{V} / \text{K}^{-1}$ [Nil10].

2.4.4 Literaturübersicht der bekannten Leitfähigkeiten

Bisher sind nur wenige Daten zur Leitfähigkeit der vorgestellten Silberpolychalkogenidhalogenide bekannt. Hauptsächlich finden sich hier Betrachtungen zur Gesamtleitfähigkeit. Für das $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ finden sich Bestimmungen der Gesamtleitfähigkeit in einem Temperaturfenster von 153 bis 293 K aufgenommen, die Arrheniusauftragung der Gesamtleitfähigkeit findet sich in **Abb. 2.9**. Zusätzlich

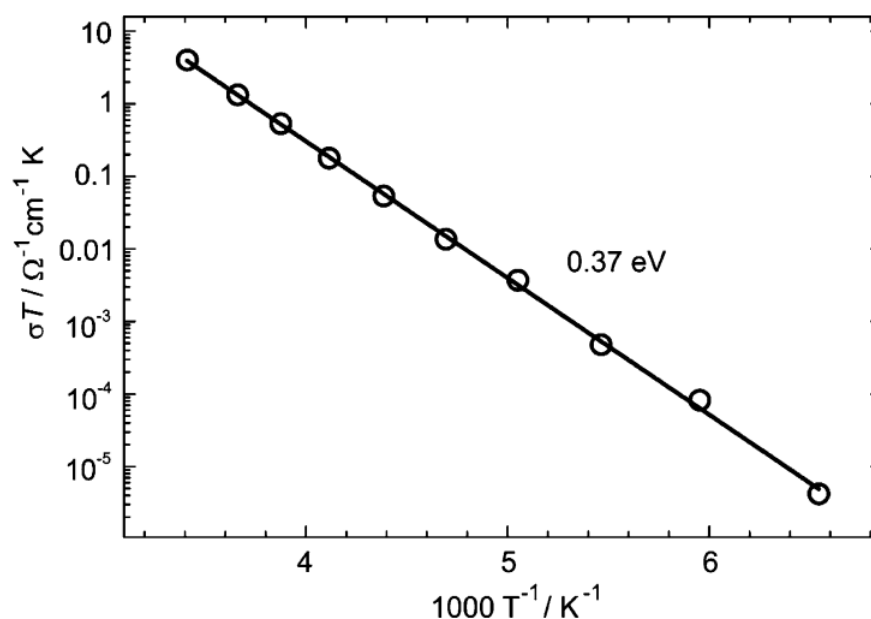


Abb. 2.9. Arrheniusauftragung der Gesamtleitfähigkeit der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$. Diese Grafik wurde veröffentlicht in [LN06].

wurde in eigenen durchgeführten Arbeiten [Jan08] die elektronische Leitfähigkeit des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ ermittelt. Eine Übersicht findet sich in **Abb. 2.10**. Ein direkter Vergleich der Daten ist auf Grund der unterschiedlichen Temperaturen nicht möglich. In der Literatur [LN06] findet sich für σ_{Ges} des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ ein Wert von $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 293 K. Die Elektronenleitfähigkeit liegt bei 310 K bei $0,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Hieraus lässt sich vermuten, dass die Elektronenleitfähigkeit die Majoritätsleitung ist. Die Elektronenleitfähigkeit hängt direkt mit der Nichtstöchiometrie des Silbers zusammen, eine Verarmung führt zu einem Anstieg der Elektronenleitfähigkeit. Ein Erklärungsansatz mittels der Reduktion des Tellurs und der Verringerung der Bandlücke wurde bereits aufgeführt.

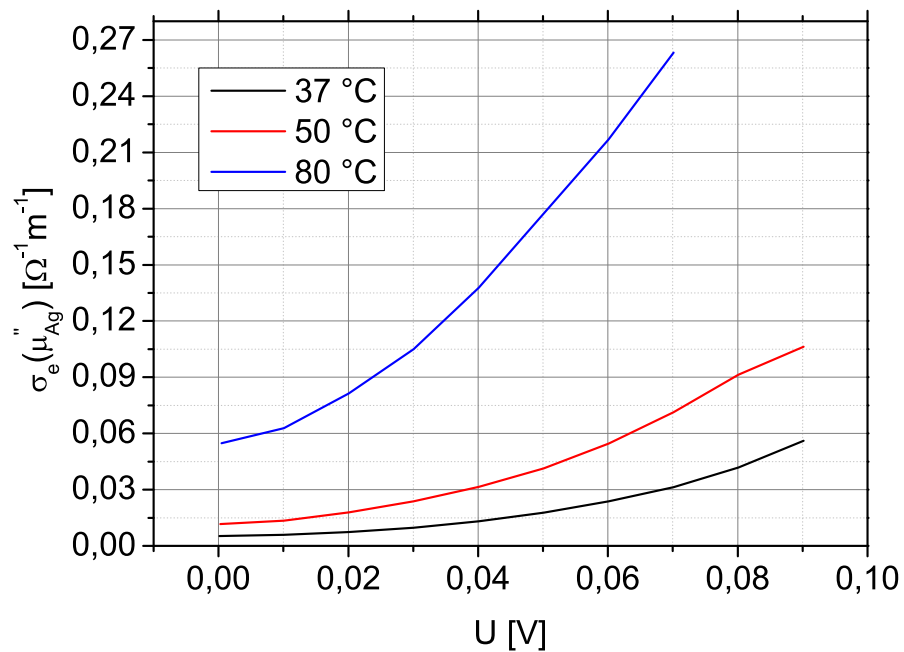


Abb. 2.10. Elektronenleitfähigkeit der Verbindung $Ag_{10}Te_4Br_3$. Diese Grafik wurde veröffentlicht in [Jan08].

Für die Verbindung $Ag_{23}Te_{12}Br$ findet sich eine geringere Datenlage. Eine Arrheniusauftragung der ionischen Leitfähigkeit im Temperaturfenster von 312 K bis 447 K findet sich **Abb. 2.11**. Diese Daten werden mit der Elektronenleitfähigkeit die in dieser Arbeit mitunter bestimmt wird in Kapitel 4.5 diskutiert.

Für die halogenidsubstituierten Varianten des $Ag_{23}Te_{12}Br$, das Ag_5Te_2Cl und das $Ag_{10}Te_4Br_{2.7}Cl_{0.3}$ liegen keine Leitfähigkeitsdaten vor.

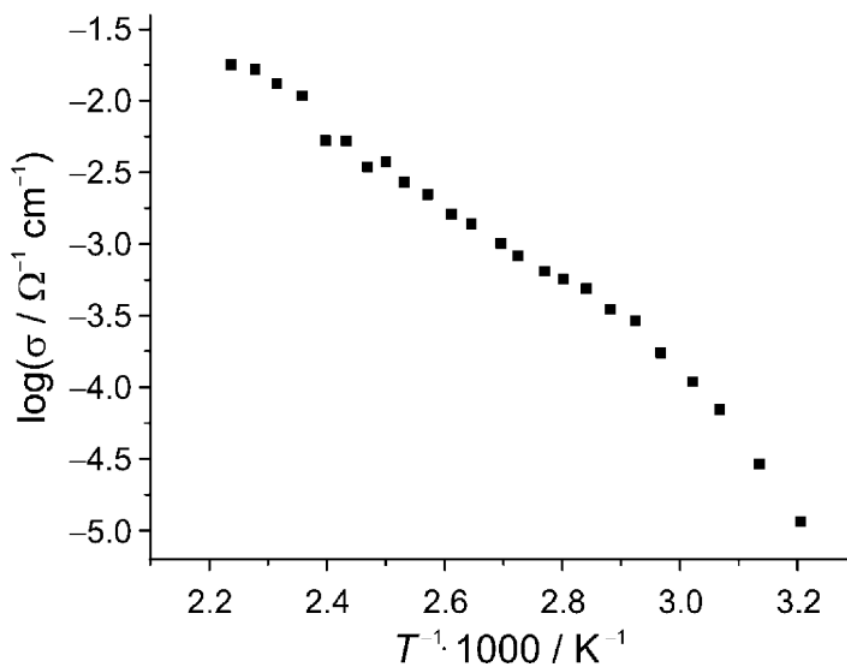


Abb. 2.11. Arrheniusauftragung der Silberionenleitfähigkeit der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_3$. Diese Grafik wurde veröffentlicht in [LBN08].

2.4.5 Stationäre Strom-Spannungsmessungen

Die Untersuchung der Strom-Spannungscharakteristik der Silberpolychalkogenidhalogenide erfolgt in der vorliegenden Arbeit im Rahmen des Hebb-Wagner Konzepts [Heb52] [Wag71]. Das Konzept umfasst hierbei die Beschreibung des Elektronen- und Ionentransports im Volumen gemischtleitender Verbindungen, wenn sich diese im Gleichgewicht befinden. Die Aussagen von Hebb und Wagner gehen hierbei auf die Untersuchungen von Silberchalkogeniden wie Ag_2S und Ag_2Te zurück und lassen sich von binären auf ternäre Systeme übertragen. Grundlage der Gültigkeit der Annahmen die hier getroffen werden können ist, dass die Probe sich im Gleichgewichtszustand befindet. Ausgehend von einem Mikrokontaktaufbau **Abb. 2.12** lässt sich bei einem gemischten Leiter durch die Kontaktierung einer Probenplatte mit einem Goldmikrokontakt und einem großflächigen Silberkontakt am anderen Ende der Probe, die Differenz zwischen den beiden Fermi-niveaus der Kontaktstelle bei angelegter Spannung bestimmen. Dies lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$F \cdot U = -(\epsilon_F'' - \epsilon_F') = -(\tilde{\mu}_e'' - \tilde{\mu}_e') \quad (4)$$

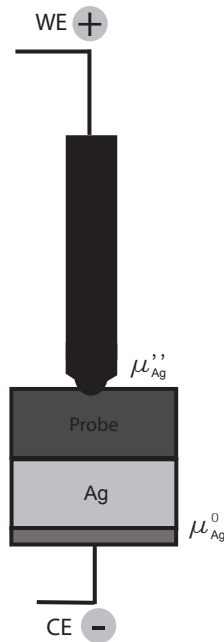


Abb. 2.12. Schematischer Aufbau einer Mikrokontaktmessung.

F bezeichnet hierbei die Faradaykonstante, während ϵ''_F das Fermi-Niveau zwischen Mikrokontakt und Probe bezeichnet und ϵ'_F das Fermi-Niveau zwischen Probe und Silber ausdrückt. Durch die Differenz der beiden Fermi-niveaus und folglich des elektrochemischen Potentials lässt sich ein Gradient formulieren der sich bei angelegter Spannung in einem Elektronen- und Ionenstrom zeigt. Für den vereinfachten, eindimensionalen Fall gilt daher für den Elektronenstrom:

$$\vec{j}_e = \frac{\sigma_e}{F} \frac{\partial}{\partial x} \tilde{\mu}_e \quad (5)$$

Äquivalent lässt sich für den Ionenstrom der Stofftransport formulieren:

$$\vec{j}_{\text{Ag}^+} = -\frac{\sigma_{\text{Ag}^+}}{F} \frac{\partial}{\partial x} \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} \quad (6)$$

Unter Gleichgewichtsbedingungen sind der Ionen- und Elektronenstrom gekoppelt. Wagner [Wag33] zeigte, dass diese Annahme nur bei niedrigem Gradienten des elektrochemischen Potentials bei gemischten Leitern zutrifft. Mizuaki et al. [MK75] belegten mit ihren Untersuchungen an AgBr und AgI die Übertragbarkeit auf andere gemischte Leiter. Aus diesen Gleichgewichtsbetrachtungen lässt

sich für das chemische Potential elementaren Silbers folgende Gleichung aufstellen:

$$\mu_{\text{Ag}} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + \tilde{\mu}_{\text{e}} \quad (7)$$

Es folgt daher:

$$\tilde{\mu}_{\text{e}} = \mu_{\text{Ag}} - \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} \quad (8)$$

Das Gleichgewicht der Probe und die Differenz der Fermi-niveaus zwischen den Kontaktpunkten ermöglicht eine Aussage über das Verhältnis der angelegten Spannung zu den Änderungen des chemischen Potentials, ausgedrückt als:

$$F \cdot U = - \left(\mu''_{\text{Ag}} - \tilde{\mu}^0_{\text{Ag}} \right) + \left(\tilde{\mu}''_{\text{Ag}^+} + (\tilde{\mu}'_{\text{Ag}^+}) \right) \quad (9)$$

Gleichung (9) vereinfacht sich weiter, wenn die speziellen Bedingungen der Kontaktierung und die Messmethode nach Hebb und Wagner berücksichtigt werden. Grundlage hierfür ist die selektive Blockierung einer Teilleitfähigkeit. Für die Bestimmung der Elektronenleitfähigkeit wird eine ionenblockierende WE (siehe **Abb. 2.12**) als Kathode geschaltet und direkt in Kontakt mit der zu untersuchenden Probe gebracht, während die reversible, das heißt ionen- und elektronenleitende Anode, die CE, den Gegenpol darstellt. Folgende Auflistung dient zur Veranschaulichung der verwendeten Elektrodentypen:

Elektronenblockierende Elektroden ($\vec{j}_{\text{e}} = 0, \vec{j}_{\text{Ag}^+} \neq 0$): Die verwendeten Kontakte leiten keine Elektronen, der Ladungstransport wird allein durch den Ionen-transport realisiert. Beispiele hierfür wären Kontakte aus RbAg_4I_5 als reine Ag^+ -Ionenleiter, oder YSZ (Yttrium stabilisiertes Zirkon) für reine O^{2-} -Ionenleitfähigkeit.

Ionenblockierende Elektroden ($\vec{j}_{\text{Ag}^+} = 0, \vec{j}_{\text{e}} \neq 0$): Die verwendeten Kontakte blockieren den Ionentransport vollständig. Der Ladungstransport erfolgt ausschließlich über den Elektronentransport. Ein Beispiel hierfür wäre die Verwendung von Platinkontakten.

Reversible Elektroden ($\vec{j}_{\text{e}} \neq 0, \vec{j}_{\text{Ag}^+} \neq 0$): Die verwendeten Kontakte leiten Elektronen und Ionen. Ein Beispiel wäre die Verwendung von Ag^0 als Elektrodenmaterial im Kontakt mit einem Silberionenleiter.

Die Verwendung der Kombination aus einer ionenblockierenden und einer reversiblen Elektrode ist eine der Voraussetzungen die Wagner zur selektiven Bestimmung der elektronischen Teilleitfähigkeit nutzte. Es folgt daraus, dass im Gleichgewichtszustand kein elektrochemischer Gradient der blockierten Ionen vorliegt,

da kein Ionenstrom vorhanden ist. Die Betrachtung von Gleichung (9) beinhaltet diesen Anteil der im stationären Zustand entfällt. Woraus sich Gleichung (10) ergibt.

$$F \cdot U = - \left(\mu''_{Ag} - \mu^0_{Ag} \right) - \underbrace{\left(\tilde{\mu}''_{Ag^+} - \tilde{\mu}'_{Ag^+} \right)}_{\text{stationär} = 0} \quad (10)$$

Aus Gleichung (10) lässt sich folgern, dass im stationären Zustand die Spannung direkt mit dem Silberpotential der korreliert. Eine Erhöhung des Silberpotentials führt zu einer Erhöhung der Silberkonzentration in der Probe. Zusammengefasst reduziert sich Gleichung (10) zu:

$$F \cdot U = - \left(\mu''_{Ag} - \mu^0_{Ag} \right) \text{ für } t \rightarrow \infty \quad (11)$$

Die betrachtete Relation zwischen dem chemischen Potential und der Spannung gilt nur solange keine metallische Abscheidung von Silber auftritt. Bei negativen Spannungen um -100 mV kommt es nahe der WE zur Reduktion des vorhandenen Silbers. Durch die Abscheidung von Silber ist die WE kein Ionenblockierender Kontakt mehr, da ein Ionenstrom fließt.

2.4.6 Bestimmung der Elektronenleitfähigkeit und Halbleitungsart

Nach Wagner [Wag53] lässt sich aus der Steigung der Strom-Spannungskurve die Elektronenleitfähigkeit sowie die vorherrschenden Halbleitungsart bestimmen. Unter Verwendung eines Mikrokontakts mit dem Radius a , dessen Kontaktfläche halbsphärisch (siehe 2.4.7) ist, folgt:

$$\left(\frac{dI}{dU} \right) = -2 \cdot \pi \cdot a \cdot \sigma_e \left(\mu''_{Ag} \right) \quad (12)$$

Eine ausführliche Herleitung findet sich in [MMWvR10]. Das chemische Potential am Mikrokontakt (μ''_{Ag}) hängt von der Konzentration an Ag^+ ab. Liegt die Konzentration niedriger als die ideale Silberstöchiometrie von $\delta = 0$, dann liegt ein Silberdefizit vor, die Kurvenkrümmung ist positiv und der Halbleitungstyp entspricht einem p -Halbleiter, während die Elektronenleitfähigkeit mit zunehmendem Silbergehalt fällt. Im umgekehrten Fall, also bei einem Überschuss an Ag^+ , liegt entsprechenderweise ein n -Halbleiter vor, der sich durch eine negative Kurvenkrümmung auszeichnet und dessen Elektronenleitfähigkeit mit zunehmenden Silbergehalt ebenfalls steigt. Die Kurvenkrümmung ergibt sich aus der zwei-

ten Ableitung des Stroms nach der Spannung. Es folgt:

$$\left(\frac{d^2I}{dU^2}\right) = -2 \cdot \pi \cdot a \cdot (-F) \frac{d\sigma_e}{d\mu''_{Ag}} \quad (13)$$

Für die Halbleitung folgt entsprechend:

$$\text{p-Halbleitung: } \frac{d\sigma_e}{d\mu''_{Ag}} < 0 \quad (14)$$

$$\text{n-Halbleitung: } \frac{d\sigma_e}{d\mu''_{Ag}} > 0 \quad (15)$$

2.4.7 Mikrokontaktierung

Die Verwendung von Mikrokontakten erlaubt wesentlich schnellere Messungen, als dieses mit flächigen Kontakten möglich wäre. Durch die kleinere Kontaktfläche werden nur Bereiche in der Nähe des Mikrokontakts beeinflusst. Wiemhöfer zeigte [Wie91], dass das beeinflusste Areal dem drei - bis fünffachen des Spitzenradius entspricht. Die schnellere Messmethode, die es auch ermöglicht langsame Diffusionsvorgänge zu erfassen, die mit konventioneller flächiger Kontaktierung nur über lange Zeiträume erfassbar wären, geht auf die reduzierte Zeit bis zur Einstellung des stationären Zustands zurück. Die Definition lautet wie folgt:

$$\tau_{diff} = \frac{L^2}{2 \cdot D} \quad (16)$$

L entspricht hier der Diffusionslänge des Materials und D dem chemischen Diffusionskoeffizienten. Im Fall der Mikrokontaktierung lässt sich L mit dem Spitzenradius a gleichsetzen, während L für planare Kontakte dem Elektrodenabstand entspricht.

Für die Widerstandsbestimmung ist desweiteren die Geometrie des Kontaktes maßgeblich. Praktisch finden planare und halbsphärische Kontakte Verwendung (siehe **Abb. 2.13**). Der Widerstand bestimmt sich für homogene Proben bei planarer Kontaktierung nach:

$$R = \frac{1}{4 \cdot a \cdot \sigma_e} \quad (17)$$

Für homogene Proben und halbsphärischer Kontaktierung gilt:

$$R = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot a \cdot \sigma_e} \quad (18)$$

Neben dem Vorteil der kurzen Zeiten bis zur Einstellung des stationären Zustands liegt ein weiterer Vorteil in der möglichen Kontaktierung unregelmäßig geformter Proben, da nur kleine Bereiche kontaktiert werden müssen. Problematisch ist, dass auf Grund der geringen Kontaktfläche zwischen Probe und Mikrokontakt Proben mit geringer Oberflächenrauigkeit und entsprechender Dichte nötig sind, um eine sichere Kontaktierung zu ermöglichen.

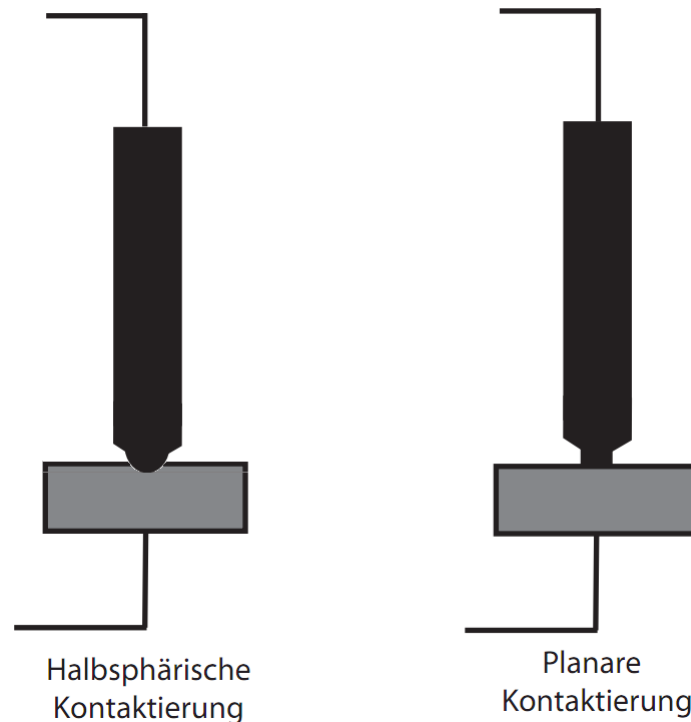


Abb. 2.13. Schematische Darstellung von Kontaktierungsmodi mittels halbsphärischer oder planarer Mikrokontakte.

2.4.8 Instationäre Strom-Spannungsmessungen

Diffusionskoeffizienten bei dominierender Ionenleitfähigkeit

Instationäre Strom-Spannungsmessungen ermöglichen die Verfolgung eines Strom-Zeitprofils nach der Änderung einer Variablen, wie z.B. der Spannung, des Experiments. Die Analyse des zeitlichen Verhaltens der Probe bis ein neuer Gleichgewichtszustand eingestellt wurde, ermöglicht hierbei Aussagen über den chemischen Diffusionskoeffizienten. Das Verfahren der instationären Polarisationsmessung wurde für Sauerstoffionenleiter bereits 1971 in linearer Geometrie durchgeführt [BRS71] und konnte von Lohmar [Loh80] und Wiemhöfer [Wie82] auf den radialsymmetrischen Fall übertragen werden. Die Übertragung basiert auf der Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für den radialsymmetrischen Fall unter Verwendung eines halbsphärischen Kontakts mit der Oberfläche $2\pi a^2$.

$$\left(\frac{\partial c_{Ag}}{\partial t}\right) = \frac{D_{Ag}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c_{Ag}}{\partial r} \right] \quad (19)$$

Damit sich die Diffusionsgleichung lösen lässt, müssen die Rand- und Startbedingungen definiert werden.

$$c_{Ag}(r = a) - c_{Ag}^0 = \text{const. für } t > 0 \quad (20)$$

Damit gilt, dass die Silberkonzentration an der Mikroelektrode konstant gehalten wird. Die Konzentration ist durch die angelegte Spannung U fixiert. Desweiteren gilt eine Proportionalität zwischen Strom und Konzentrationsgradient an der Mikroelektrode gemäß:

$$\left(\frac{\partial c_{Ag}}{\partial r} \right)_{r=a} \propto I \quad (21)$$

Aus der Lösung des 2. Fickschen Gesetzes folgt dann die Cottrellgleichung [Rüh05] für radiale Geometrie:

$$\left(\frac{\partial c_{Ag}}{\partial r} \right)_{r=a} = \frac{c_{Ag}(r = a)}{a} \left[1 + \frac{a}{\sqrt{\pi D_{Ag} t}} \right]. \quad (22)$$

Damit gilt für den Strom als Funktion der Zeit t :

$$I(t) = I(\infty) \left[1 + \frac{a}{\sqrt{\pi D_{Ag} t}} \right]. \quad (23)$$

Die Auswertung erfolgt über die Auftragung des Stroms I gegen gegen $1/\sqrt{t}$. Hierbei ergibt sich die Steigung des Graphen aus

$$m = \frac{I(\infty)a}{\sqrt{\pi D_{Ag}}}. \quad (24)$$

Durch Umformung lässt sich aus der Steigung der Diffusionskoeffizient berechnen:

$$D_{Ag} = \frac{I^2(\infty) \cdot a^2}{\pi \cdot m^2} \quad (25)$$

Diffusionskoeffizienten bei dominierender Elektronenleitfähigkeit

Nach Wiemhöfer [Wie82] folgt, dass der Widerstand eines hauptstächlich elektronenleitenden Materials die Messgröße darstellt die bei der Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten ermittelt wird. Die Zeitabhängigkeit des Widerstandes kann aus einer Lösung des 2. Fickschen Gesetzes unter den aufgeführten Randbedingungen erfolgen. Eine ausführliche Herleitung findet sich in [Wie82].

Für den relativen Widerstand folgt:

$$\Delta R_{\text{rel}}(t) = \frac{R(t) - R(\infty)}{R(0) - R(\infty)} \quad (26)$$

$R(t)$ bezeichnet den Widerstand zum Zeitpunkt t , $R(\infty)$ bezeichnet den Widerstand zum Zeitpunkt des stationären Zustands und $R(0)$ den Widerstand zum extrapolierten Widerstand zum Zeitpunkt $t = 0$. Für lange Polarisationszeiten kann der relative Widerstand durch folgende Funktion angenähert werden:

$$\Delta R_{\text{rel}}(t) = 1 - \exp \frac{-2 \cdot a}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \quad (27)$$

unter der Bedingung, dass:

$$t > 4 \frac{a^2}{D} \quad (28)$$

Die Auswertung erfolgt über die Auftragung von $\ln(|R(t) - R(0)|)$ gegen $1/\sqrt{t}$. Hierbei ergibt sich die Steigung des Graphen aus

$$m = -\frac{2}{\sqrt{\pi} \cdot \frac{a}{\sqrt{D}}} \quad (29)$$

Durch Umformung lässt sich aus der Steigung der Diffusionskoeffizient berechnen:

$$D = -\frac{4 \cdot a^2}{\pi \cdot m^2} \quad (30)$$

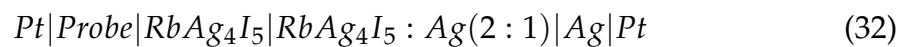
Theoretische Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Auf Grundlage des experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten lässt mit Gleichung (23) eine simulierte I-t Kurve erstellen mit der sich der Diffusionskoeffizient feiner anpassen lässt. Die Einstein-Gleichung ermöglicht zur Kontrolle eine grobe Abschätzung des Diffusionskoeffizienten aus der Relaxationszeit t_0 und dem Kontaktradius a gemäß der Gleichung

$$D_{\text{theoretisch}} = \frac{a^2}{t_0} \quad (31)$$

2.4.9 Coulometrische Titration

Die coulometrische Titration ermöglicht die Bestimmung kleiner Stöchiometrieabweichungen, die Bestimmung von Phasenbreiten sowie die Einstellung der Stöchiometrieabweichung durch eine galvanostatische Versuchsführung. Wagner zeigte, dass sich dieses Verfahren bei gemischtleitenden Verbindungen durchführen lässt. Der Zellaufbau ist hier ähnlich der Mikrokontaktmessung, jedoch findet hier neben der ionenblockierenden Elektrode eine ionenleitende Elektrode als Gegenkontakt Verwendung. Der schematische Aufbau der galvanischen Kette folgt dem Muster:



Die galvanische Kette kann an der Kontaktfläche der Probe mit dem $RbAg_4I_5$ Ag^+ -Ionen austauschen. Der Ladungstransport bei applizierter Spannung erfolgt über den reinen Stofftransport von Ag^+ -Ionen. Nach Nernst folgt für die transportierte Stoffmenge:

$$n = \frac{Q}{z \cdot F} \quad \text{wobei: } Q = I \cdot t \quad (33)$$

Für den Transport von Silberionen gilt $z_{Ag^+} = 1$, somit ändert sich die Stoffmenge des Silbers innerhalb der Probe um

$$\Delta n_{Ag} = \frac{I \cdot t}{F} \quad (34)$$

Die Änderung der Stöchiometrieabweichung lässt sich aus den beiden Gleichungen (33) und (34) herleiten:

$$\Delta \delta = \frac{I \cdot t}{F \cdot n_{Anion}} \quad (35)$$

Die Spannung der Kette wird durch die Beziehung

$$F \cdot U = -(\mu_{Ag}(\delta) - \mu^0_{Ag}) \quad (36)$$

beschrieben.

Die Messung der Stöchiometrieabweichung mittels der coulometrischen Titration erfordert eine definierte Ausgangsspannung und Temperatur, die durch vorhergehende Polarisierung und Temperierung eingestellt werden kann. Die gewählte Spannung darf hierbei nicht zu weit von der Gleichgewichtsspannung der Probe abweichen, um die Stabilität der Ausgangsspannung zu gewährleisten. Ein

zu starkes Abweichen führt zur Silberübersättigung oder zum Silbermangel der Probe, was sich in einem Diffusionsstrom auswirkt, der die folgenden Titrationschritte verfälschen kann.

2.5 Vorstellung der Verbindung Cerdioxid

Cerdioxide zeigen ein reichhaltiges Anwendungsspektrum, das vom Zusatz in Oberflächenpolituren bis hin zur Verwendung als Elektrolytmaterial in der Konzeption von Brennstoffzellen reicht. Dies ist auf Grund ihrer Ionenleitfähigkeit bei hohen Temperaturen möglich [Jur01, KFN01, KG00b, MSK92, MGK99]. Eine weitere mögliche Anwendung ist ihre Verwendung als Trennmembran im Rahmen des MEM-OXYCOAL Projekts (siehe 1.2.2). In diesem soll der Restsauerstoff, der sich im Rauchgas eines Kohlekraftwerkes befindet, gezielt abgetrennt werden. Die Verbindung Cerdioxid kristallisiert in der Fluoritstruktur, wobei die Ce^{4+} -Kationen kubisch flächenzentriert angeordnet sind und sich in deren Tetraedertücken O^{2-} -Anionen befinden [IT96]. Hierbei nimmt die Verbindung die Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (siehe **Abb. 2.14**) ein.

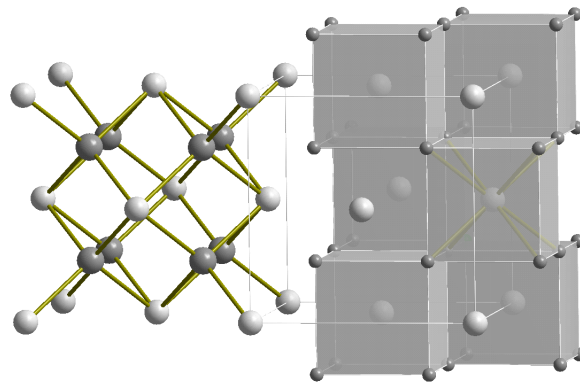


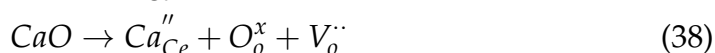
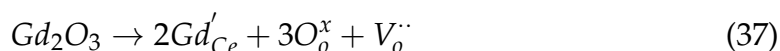
Abb. 2.14. Kristallstruktur des Cerdioxids. Hellgraue Atome entsprechen den Ce^{4+} -Ionen, dunkelgraue Atome den O^{2-} -Ionen.

2.5.1 Einfluss der Dotierung auf die Ionenleitfähigkeit

Das reine Cerdioxid zeigt eine geringe Elektronen- und bei hohen Temperaturen eine annehmbare Ionenleitfähigkeit (bei $600\text{ °C} \propto 1 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ [GAN81]), die auf intrinsische Gitterfehler zurückgeführt werden kann. Cer besitzt eine Abhängigkeit seiner Oxidationsstufe vom Sauerstoffpartialdruck: so zeigt sich ein Wechsel von Ce^{4+} zu Ce^{3+} unter stark reduzierenden Bedingungen [SGJ⁺10].

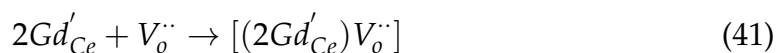
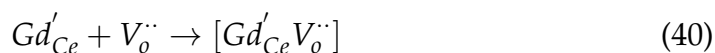
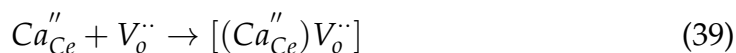
Durch gezielte Dotierung ist es möglich die Leitfähigkeiten zu verbessern. Der Einbau von zwei- (z.B. Ca^{2+} [EKA86], Mg^{2+} oder Ba^{2+}) oder dreiwertigen Katio-

nen (z.B. Sm^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+}) auf den Gitterplatz des Cers führt zu einer Zunahme der Ionenleitfähigkeit. Die Art der Dotierung, sowie die Konzentration hat einen deutlichen Einfluss auf die Steigerung der Leitfähigkeit [IT96]. Der Einbau von Heteroatomen lässt sich durch die Kröger-Vink Notation beschreiben. Für den Einbau von zwei- und dreiwertigen Kationen am Beispiel der Dotierung mit Gd_2O_3 und CaO folgt somit:



Aus diesen Gleichungen lässt sich erkennen, dass pro zwei eingebauter dreiwertiger Kationen (bzw. pro eingebautem zweiwertigen Kation) auf Cerplätze eine Sauerstoffleerstelle ($\text{V}_o^{\cdot\cdot}$) erzeugt wird, welches zu einem Defizit in der Sauerstoffstöchiometrie des Cerdioxids führt.

Bei Temperaturen unter 300°C tritt eine Assoziatbildung zwischen den dotierten Kationen und den Sauerstoffleerstellen ein. Die Art der Assoziatbildung hängt hierbei von mehreren Parametern ab, darunter die Art des Kations, die Temperatur und die Konzentration der Leerstellen. Für die unterschiedlichen Fälle der Assoziatbildung lauten, unter Verwendung der obigen Beispiele für zwei - und dreiwertige Kationen, die Einbaugleichungen [IT96]:



Die Assoziatbildung zeigt eine negative Beeinflussung der Leitfähigkeit, erst über 300°C tritt eine Dissoziation der Assoziat ein.

Aus der Literatur ist bekannt, dass das Maximum der Leitfähigkeit für eine Gd^{3+} Dotierung bei 20% erreicht wird [KPA00, JHC02, BG95]. Die Überschreitung der 20% Marke kann zu Interaktionen zwischen den Sauerstoffleerstellen untereinander und Sauerstoffleerstellen mit Dotierungskationen führen, die die Ionenleitfähigkeit negativ beeinflussen. Eine zusätzliche Dotierung mit einem weiteren Kation kann sich positiv auswirken und führt z.B. bei Praseodym zu einer Steigerung der Gesamtleitfähigkeit [Lüb99, MSK92, NMF97]. Das Maximum der Sauerstoffionenleitfähigkeit zeigt sich bei einer Dotierung mit Gd^{3+} oder Sm^{3+} , beide zeigen eine gute Übereinstimmung der Ionenradien mit dem des Ce^{4+} . Für das Gd^{3+}

wurde begründet, dass es die niedrigste Assoziationsenthalpie zwischen Dopant und Sauerstoffleerstelle besitzt [Lüb99].

2.5.2 Einfluss der Dotierung auf die Elektronenleitfähigkeit

Der Einfluss der Dotierung mit Gadolinium und zusätzlich Praseodym auf die Leitfähigkeit wird in der Literatur unterschiedlich bewertet. Maricle et al. [MSK92] berichten von einer Steigerung der Ionenleitfähigkeit, während die Elektronenleitfähigkeit geringfügig abfällt. In der Literatur [NMF97, LW99] wird hier weiter differenziert: die Elektronenleitfähigkeit wird im p -leitenden Bereich, ergo in Bereichen mit höheren Sauerstoffpartialdrücken, erhöht während sie im n -leitenden Bereich, also bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, abfällt. Die detaillierte Betrachtung der Defektchemie des Gadoliniumeinbaus auf die Elektronenleitfähigkeit findet sich in Kapitel 2.6.

Die Dotierung mit Praseodym führt zu einer Verringerung der Bandlücke des Cerdioxids durch die Einbringung zusätzlicher lokalisierter Energieniveaus in der unteren Hälfte der Bandlücke. Diese werden durch die 4f Orbitale des Praseodyms [ST04] generiert. Eine Veranschaulichung findet sich in **Abb. 2.15**. Die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband (O 2p zu Ce 4f) beträgt rund 3,2 eV [GRW⁺04]. Die Differenz zwischen der Oberkante des Pr 4f Bandes und der Unterkante des Ce 4f Bandes beträgt laut Literatur [ST04] ungefähr ein Elektronenvolt. Die geringere effektive Bandlücke führt zu einer verbesserten p -Leitfähigkeit bei höheren Sauerstoffpartialdrücken [LW99].

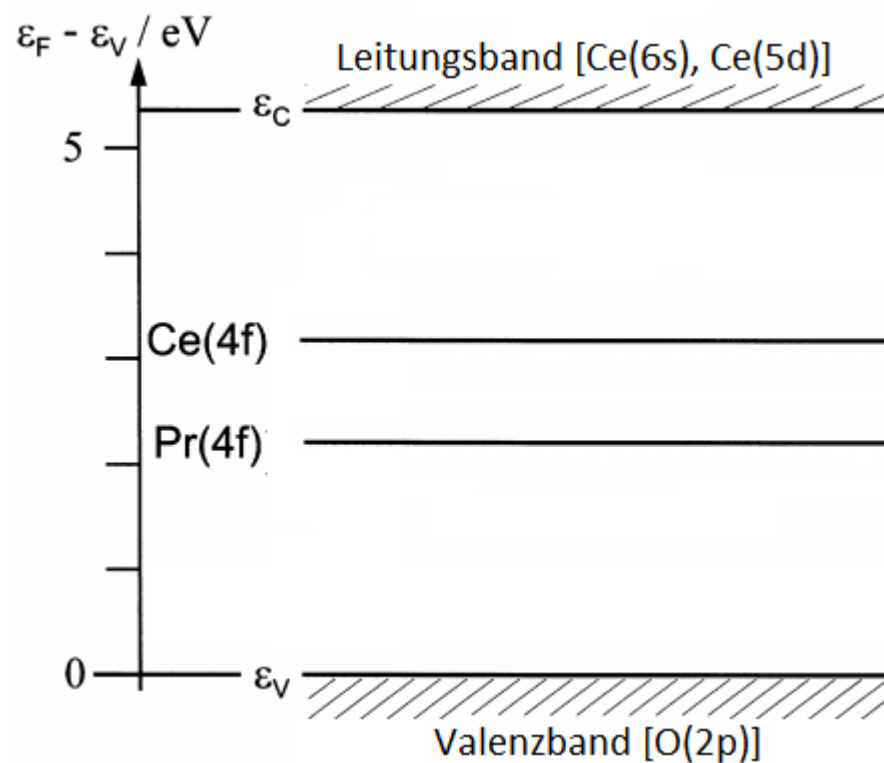


Abb. 2.15. Vereinfachte Darstellung des Bandschemas des Cerdioxids mit erfolgter Praseodymdotierung. ϵ_F bezeichnet das Fermi-niveau des CeO₂, ϵ_V das oberste Energieniveau des Valenzbandes, gebildet durch die 2p Orbitale des Sauerstoffs. ϵ_C bezeichnet das unterste Energieniveau des Leitungsbandes, gebildet durch die Ce 6s und 5d Orbitale. Zur besseren Übersicht wurde die Aufteilung des 4f Niveaus des Cers und des Praseodyms vernachlässigt. Durch Spin-Bahnkopplung erfolgt eine Aufteilung des Ce 4f in die Terme $^2F_{5/2}$ und $^2F_{7/2}$ [Rüh05].

2.5.3 Einfluss der Co-Dotierung mit Cobalt

Die zusätzliche Dotierung von Cerdioxiden mit Cobalt zeigt mehrere Einflüsse auf das Sinterverhalten und die Leitfähigkeit. Es ist in der Literatur bekannt [KG01], dass der Zusatz von 1 bis zu 5 mol% Cobalt eine Verringerung der Sintertertemperatur auf 875 - 1000 °C für gadoliniumdotiertes Cerdioxid bewirkt. Der Prozentsatz mit dem Cobalt in das Cergadoliniumoxid eingebaut werden kann, ist laut Jud et al. [JZSG06] hingegen auf 0,5 mol% bei 900 °C limitiert. Es zeigt sich, dass nur ein geringer Anteil eingebaut wird, während es zu einer Anreicherung an Cobalt entlang der Korngrenzen kommt. Bei einem Zusatz von 0,5 bis 2 mol% Cobaltoxid finden sich kaum Einflüsse auf die Gesamtleitfähigkeit, während eine Zugabe von mehr als 5 mol% sogar zu einem starken Abfall der Gesamtleitfähigkeit führt [KG00b,KG00a]. Von einem Einfluss auf die Elektronenleitfähigkeit im *p*-leitenden Bereich berichteten Fagg et al. [FKF02]: so ist die Elektronenleitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 900 und 1200 K um 8 - 30 mal höher als ohne Cobaltzusatz, während gleichzeitig im *n*-leitenden Bereich eine Verringerung zu beobachten ist. In der Summe wurde von Fagg et al. festgestellt, dass der Zusatz von Cobalt einen größeren Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit bewirkt, als dies für die Elektronenleitfähigkeit zu bemerken wäre. Insgesamt fällt die Gesamtleitfähigkeit durch die Dotierung mit Cobalt leicht ab.

2.6 Defektchemie des Cerdioxids

Im vorhergehenden Abschnitt wurde bereits der Einfluss von Dotierung auf das Leitfähigkeitsverhalten aufgeführt. Folgend soll die Defektchemie der Dotierung am Beispiel des Gadoliniums näher betrachtet werden.

Im Volumen des dotierten Cerdioxids lässt sich die Elektroneutralitätsbedingung in der Kröger-Vink Schreibweise wie folgt definieren [SG]⁺¹⁰:

$$2[V_o^{\cdot\cdot}] + [h^{\cdot}] = 2[O_i^{\prime\prime}] + [e^{\prime}] + [Gd'_{Ce}] \quad (42)$$

Die in Gleichung (42) aufgeführten Sauerstoffatome auf interstitiellen Gitterplätzen $[O_i^{\prime\prime}]$ können in der Elektroneutralitätsgleichung vernachlässigt werden, sofern ihre Konzentration wesentlich niedriger ist als die Konzentration an dotiertem Gadolinium und der vorliegende Sauerstoffpartialdruck nicht den Umgebungsdruck überschreitet.

Der Einbau von Gadolinium auf einem Cergitterplatz erzeugt eine halbe Sauer-

stoffleerstelle. Die Besetzung der Leerstelle, also der *Sauerstoffeinbau*, lässt sich gemäß der Kröger-Vink Nomenklatur durch folgendes Gleichgewicht beschreiben:



beziehungsweise



Entsprechend lässt sich für die Elektronen und Defektelektronen formulieren



bzw. für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_{\text{Elektronen}} = [e'] + [h'] \quad (46)$$

Die Gleichungen (43) und (44) zeigen, dass der Einbau von Sauerstoff in die Leerstelle unter Verbrauch von Elektronen, bzw. der Generierung von Defektelektronen (h') erfolgt. Die Abhängigkeit vom Partialdruck des Sauerstoffs lässt sich unter Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes für Gleichung (44) herleiten, so gilt für die Gleichgewichtskonstante K des Einbaugleichgewichts (44):

$$K_{\text{Einbau}} = \frac{[h']^2}{p(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot [V_o^{\cdot\cdot}]} \quad (47)$$

folgend:

$$p(O_2)^{\frac{1}{4}} \sim [h'] \text{ unter der Bedingung: } V_o^{\cdot\cdot} \cong \frac{1}{2}[Gd'_{Ce}] \quad (48)$$

Die Proportionalität lässt sich aufstellen, da die Konzentration der Sauerstoffleerstellen zum einen als konstant betrachtet werden kann, zum anderen die durch die Variation des Sauerstoffpartialdrucks entstehenden Sauerstoffleerstellen vernachlässigbar sind, da ihre Konzentration wesentlich geringer ist als die der Fehlstellen, die durch die Dotierung mit Gadolinium erzeugt werden.

Das Gleichgewicht des *Sauerstoffausbaus* lässt sich äquivalent zur Rückreaktion in Gleichung (43) formulieren. Es folgt:

$$K_{\text{Ausbau}} = [e']^2 \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot V_o^{\cdot\cdot} \quad (49)$$

und weiter:

$$p(O_2)^{-\frac{1}{4}} \sim [e'] \quad (50)$$

Die in Gleichung (50) erhaltene Abhängigkeit der Elektronenkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck gilt bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-18} bar [SGJ⁺10]. Noch niedrigere Sauerstoffpartialdrücke führen dazu, dass die Konzentration der Sauerstoffleerstellen, die durch den sehr geringen Partialdruck erzeugt wird, nicht mehr gegenüber der Konzentration der Sauerstoffleerstellen, die durch die Dotierung erzeugt wird, vernachlässigbar ist. Gemäß Gleichung (49) geht mit dem Ausbau an Sauerstoff eine Erhöhung der Elektronenkonzentration einher, so dass sich aus der Elektroneutralität unter den Bedingungen ableiten lässt:

$$[V_o^{\cdot\cdot}] \sim \frac{1}{2}[e'] \gg [Gd'_{Ce}] \quad (51)$$

Angewandt auf Gleichung (49) folgt:

$$K_{\text{Ausbau}} = \frac{1}{2}[e']^2 \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot V_o^{\cdot\cdot} \quad (52)$$

wodurch sich für die O_2 -Partialdruckabhängigkeit der Elektronenkonzentration ergibt:

$$p(O_2)^{-\frac{1}{6}} \sim [e'] \quad (53)$$

Für die vollständige Beschreibung der Elektroneutralität muss neben der Elektron-Defektelektron-Paarbildung das Bildungsgleichgewicht der Frenkelpaare betrachtet werden. Das Frenkeldefektpaar wird durch den Übergang eines Sauerstoffatoms von einem Sauerstoffgitterplatz auf einen Zwischengitterplatz gebildet:



Die Verwendung der aufgeführten Zusammenhänge zwischen den Sauerstoffkonzentrationen, den Elektronen, Defektelektronen und Sauerstoffleerstellen ermöglicht die Aufstellung eines Brouwerdiagramms für das dotierte Cerdioxid.

Die Darstellung der Einflussnahme der Dotierung findet sich in den Simulationen der Brouwerdiagramme für das CeO_2 mit 2 und 20% Dotierung mit einem dreiwertigen Kation (**Abb. 2.16**). Aus der Beschreibung der Defektchemie des gadoliniumdotierten CeO_2 ergibt sich, dass die Elektronen- und Defektkonzentration proportional zur Gadoliniumkonzentration ist, es folgt für die Elektronenkonzentration

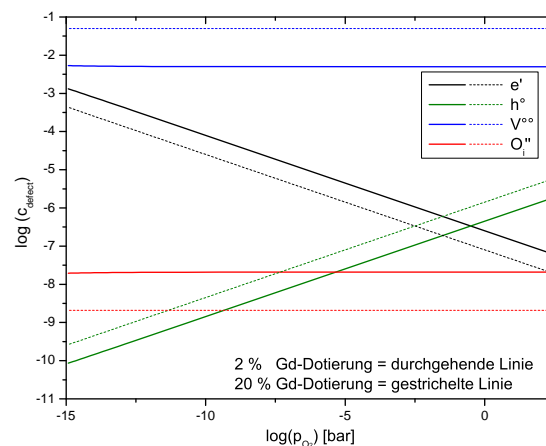


Abb. 2.16. Darstellung der doppeltlogarithmischen Auftragung der Defektkonzentration gegen den Sauerstoffpartialdruck in einem simulierten Brouwerdiagramm für CeO_2 mit 2% und 20% Dotierung (durchgezogene Linie = 2%, gestrichelte Linie = 20%) eines dreiwertigen Kations. V_{O}° bezeichnet die Sauerstoffleerstellen, O_i'' den Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen, h° die Defektelektronen und e' die Elektronen. Die Simulationen wurden von Kerstin Schmale, Arbeitskreis Wiemhöfer, Universität Münster zur Verfügung gestellt.

zentration:

$$[e'] \sim \frac{1}{2} \cdot [Gd'_{\text{Ce}}] \quad (55)$$

Entsprechend für die Defektelektronenkonzentration:

$$[h^\circ] \sim [Gd'_{\text{Ce}}] \quad (56)$$

Daraus folgt mit steigendem Dotierungsgrad eine Verschiebung des Minimums zu niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken, während die Defektkonzentration unverändert bleibt. Für die Elektronenleitfähigkeit folgt aus dem Vergleich der Brouwerdiagramme bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar für 2 und 20%ige Dotierung, dass mit steigender Dotierung die Elektronenleitfähigkeit zunimmt.

2.7 Impedanzspektroskopie

2.7.1 Theorie der Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist ein zerstörungsfreies Verfahren, das es ermöglicht die Wechselstromantwort einer Probe zu erhalten, wenn an diese eine Wechselspannung angelegt wird. Mit diesen beiden Informationen ist es möglich den komplexen Wechselstromwiderstand zu bestimmen. Eine Besonderheit der Im-

pedanzspektroskopie ist die Möglichkeit nicht nur den gesamten Widerstand einer Probe zu betrachten, sondern die Beiträge einzelner Bestandteile der Probe auflösen zu können. Grundlage hierfür ist die Abhängigkeit der Widerstände der einzelnen Beiträge von der Frequenz der Wechselspannung.

Der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem angewandten Feld lässt sich über das ohmsche Gesetz treffen. Es gilt:

$$\hat{j}(\omega) = \hat{\sigma}(\omega) \cdot \hat{E}(\omega) \quad (57)$$

$\hat{j}(\omega)$ bezeichnet hierbei die Stromdichte, $\hat{\sigma}(\omega)$ die Leitfähigkeit und $\hat{E}(\omega)$ das elektrische Feld.

Um eine Aussage über das Verhältnis der elektrischen Feldstärke zur angelegten Wechselspannung machen zu können, ist es notwendig, dass die Grundvoraussetzungen zur Auswertbarkeit zutreffen. Zum Einen ist die Kausalität, der direkte Zusammenhang zwischen applizierter Wechselspannung und der Wechselstromantwort, nötig. Zum Anderen folgen noch die Bedingungen der Linearität über das Frequenzspektrum, sowie die zeitliche Stabilität. Treffen diese drei Bedingungen zu, so lässt sich formulieren:

$$\frac{\hat{I}(\omega)}{A} = \hat{\sigma}(\omega) \cdot \frac{\hat{U}(\omega)}{d} \quad (58)$$

Für die Wechselspannung und den Wechselstrom wird gewöhnlich die folgende Darstellung, Signale bei konstanter Frequenz und ohne Einschwingen, in der Zeitdomäne benutzt :

$$\hat{U}(\omega) = U_0(\omega) \cdot e^{i(\omega t + \theta_U)} \quad (59)$$

$$\hat{I}(\omega) = I_0(\omega) \cdot e^{i(\omega t + \theta_I)} \quad (60)$$

θ bezeichnet hierbei den Phasenwinkel und wird durch die Phasenverschiebung von Strom und Spannung definiert. Es gilt $\theta = \theta_I - \theta_U$. Eine detaillierte Betrachtung der Phasenverschiebung erfolgt später.

Auf Grundlage des ohmschen Gesetzes folgt für den komplexen Widerstand, der Impedanz, analog zum Gleichstromwiderstand:

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{\hat{U}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} \quad (61)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (59) und (60) folgt für die Impedanz:

$$\hat{Z}(\omega) = Z_0(\omega) \cdot e^{-i\theta\omega} \quad (62)$$

und gemäß der Eulerformel:

$$\hat{Z}(\omega) = Z_0(\omega) \cos \theta(\omega) - i \cdot Z_0(\omega) \sin \theta(\omega) \quad (63)$$

Der erhaltene Ausdruck für die komplexe Impedanz in Gleichung (63) besteht aus einem realen und imaginären Anteil. $Z_0 \cos \theta$ bezeichnet den realen Widerstandsanteil, während $Z_0 \sin \theta$ den imaginären Anteil bezeichnet. Beide sind im allgemeinen abhängig von der Frequenz ω .

Für die Darstellung (siehe **Abb. 2.17**) der erhaltenen Messdaten haben sich mehrere Möglichkeiten bewährt. So wird zum Beispiel im Nyquistdiagramm Real- gegen Imaginärteil aufgetragen, während das Bodediagramm die Auftragung des logarithmischen Betrags der Impedanz und des Phasenwinkels gegen den Logarithmus der Frequenz nutzt. Die Auswertung der erhaltenen Auftragung erfor-

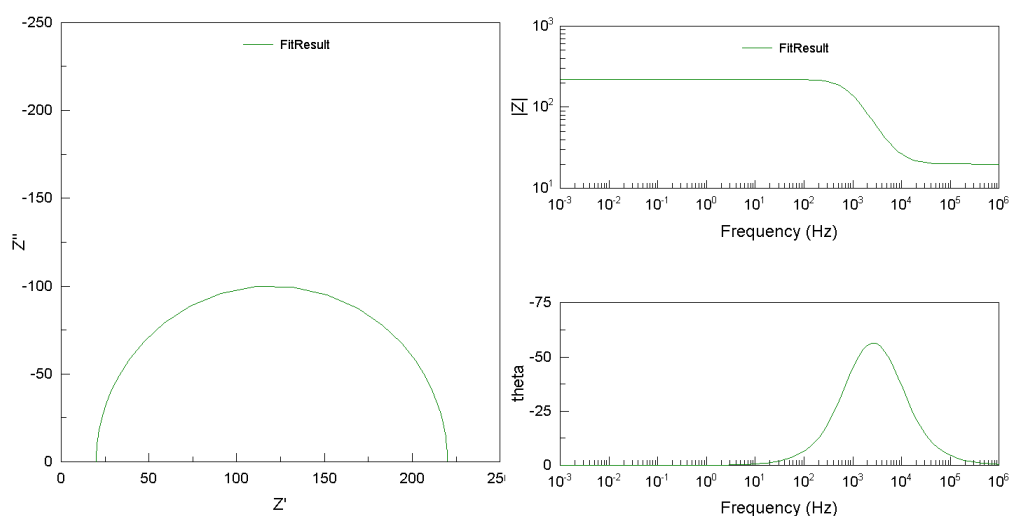


Abb. 2.17. Beispielhafte Darstellung eines Nyquistplots und des zugehörigen Bodediagramms. Die Erstellung erfolgte auf Grundlage des Ersatzschaltkreises in **Abb. 2.18**.

dert eine Näherungsbetrachtung der realen Messzelle durch ein Ersatzschaltbild. Gemäß der Kirchhoffschen Gesetze für Reihen- und Parallelschaltungen lässt sich die Gesamtimpedanz durch die Verknüpfung einfacher elektronischer Bauteile beschreiben. Eine Übersicht der häufigsten verwendeten Bauteile findet sich in

Tabelle **Tab. 1**, sowie die Simulation des Ersatzschaltbildes zur Abbildung einer realen Impedanzmessung findet sich in **Abb. 2.18**.

Das Konstantphasenelement kann als realer Kondensator gesehen werden, der

Tab. 1. Übersicht häufig verwendeter Ersatzelemente zur Generierung eines Ersatzschaltbildes. Die Gesamtimpedanz lässt sich durch die theoretische Impedanz der Kombination der Ersatzelemente wiedergeben.

Bauteil	Beitrag zur Impedanz $Z(\omega) = \dots$
Widerstand (R)	R
Kondensator (C)	$-\frac{i}{\omega C}$
Induktivität (L)	$i\omega L$
Konstantphasenelement (CPE) ($-1 \leq n \leq 1$)	$\frac{1}{Y_{CPE}(i\omega)^n}$

parasitäre Eigenschaften, wie einen Leckstrom, besitzt. Im Nyquistdiagramm zeigt sich das Konstantphasenelement durch die Abflachung des Halbkreises. Das Zentrum des Halbkreises ist hierbei um den Winkel $((1 - n) \cdot 90^\circ)$ abgeflacht. Der Exponent n variiert hier zwischen den Extremen -1 und 1, wobei -1 für das Verhalten einer idealen Spule und 1 für das Verhalten eines idealen Kondensators steht. Die Verwendung aller geschilderten Impedanzelemente ist eine Näherung, die in der realen Anwendung häufige Verwendung findet. Ursachen für die Abweichung vom Verhalten des idealen Kondensators sind mannigfaltig, so findet sich zum Beispiel eine Abweichung bei Unebenheiten der Kontaktflächen von Elektrode und Probe [MSTN90].

Für kapazitive Phänomene folgt für die Wechselspannung eine Phasenverschiebung der Spannung gegenüber dem Strom. Hieraus resultiert ein Versatz von 90° , den die Spannung dem Strom nacheilt. Im realen Probenkörper treten kapazitive Effekte an Grenzflächen, z.B zwischen Elektrode und Probe, auf. Der Kondensator repräsentiert die elektrochemische Doppelschicht. Das entsprechende Gegenelement stellt die Spule da. Der Phasenversatz beträgt ebenfalls 90° , allerdings eilt hier der Strom der Spannung nach. Unter Messbedingungen finden sich In-

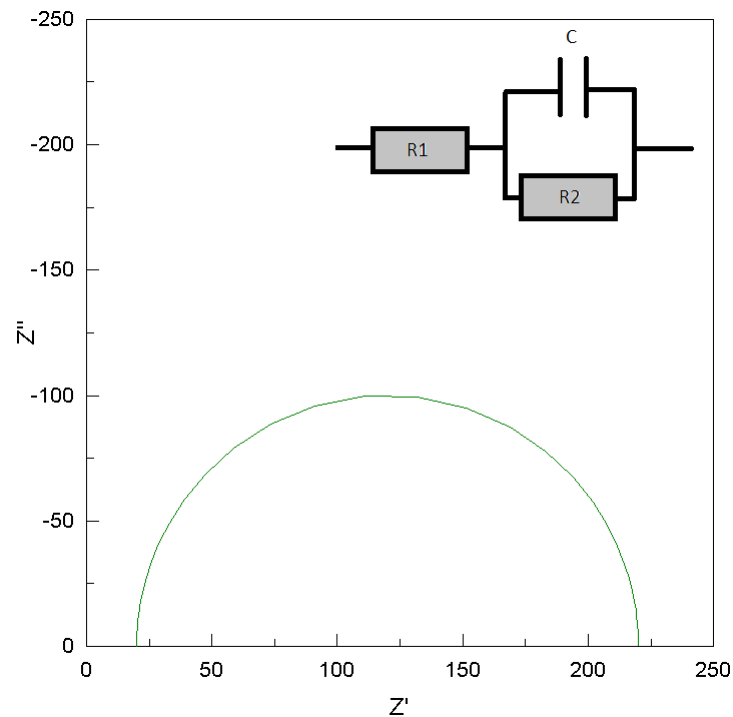


Abb. 2.18. Simulierter Nyquistplot auf Grundlage eines Ersatzschaltbildes. Verwendet wurden folgende Parameter: $R1 = 20 \Omega$, $R2 = 200 \Omega$, $C = 1 \mu F$. Die Simulation wurde mit dem Programm ZView, Version 3.1, Scribner Associates, durchgeführt. Ein reales Beispiel für ein solches Ersatzschaltbild wäre ein sehr gut leitender Einkristall.

duktivitäten häufig in den Zuleitungen im hochfrequenten Feld.

2.7.2 Impedanzspektroskopie der dotierten Cerdioxide

Aus der Literatur sind Impedanzmessungen zu $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ bekannt. So findet sich bei Bal et al. [BG95], dass sich für das dotierte Cerdioxid drei Halbbögen in der Nyquistdarstellung des Impedanzspektrums finden lassen (**Abb. 2.19**). Die Impedanzbeiträge werden durch die Elektrodengrenzfläche (Halbkreis 3), die

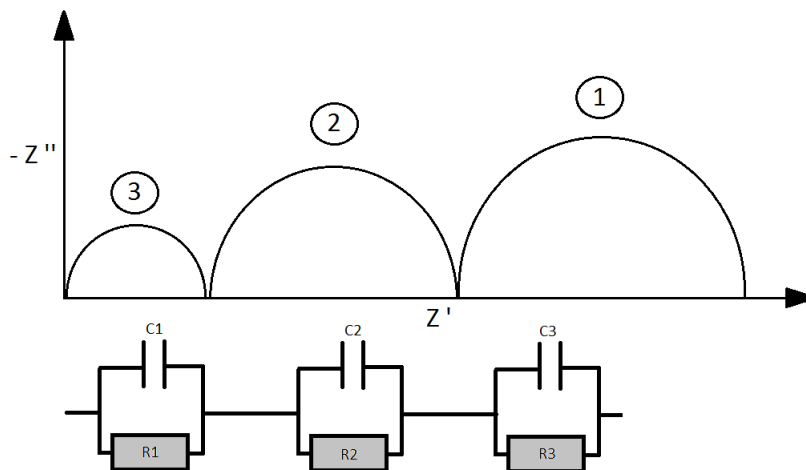


Abb. 2.19. Schematische Darstellung des zu erwartenden Nyquistplots für Cerdioxide [GN86]. Die Kapazitäten liegen bei 10^{-9}F für den Volumen-, 10^{-6}F für den Korngrenz-, und 10^{-3}F für den Elektrodenanteil.

Korngrenzen (Halbkreis 2), sowie das Volumen der Probe (Halbkreis 1) generiert. Diese Darstellung (**Abb. 2.19**) zeigt ein theoretisches Ideal, dass in der Praxis nur selten gefunden wird. Die Auftrennung des Korngrenz- und Volumenanteils zeigt eine Abhängigkeit von Temperaturbereich sowie der Korngröße [GN86]. Kharton et al. [KFN01] zeigten, dass die Korngröße einen gravierenden Einfluss auf den Anteil des Korngrenzleitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit besitzt. Mit steigender mittlerer Korngröße (größer 2-3 Mikrometer) sinkt der Anteil der Korngrenzleitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit, gleichzeitig bedeutet größere Körner auch einen geringeren Korngrenzwiderstand.

Lübke [Lüb99] berichtet von zwei beobachtbaren Halbkreisen für gadolinium- und praseodym-dotierte Cerdioxide der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.9}$ mit $x = 0.01 - 0.03$ bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C. Hier zeigt sich eine Unterscheidbarkeit zwischen Korngrenzwiderstand und Volumen. Zwischen 400 und 500 °C zeigte sich nur noch der Halbkreis des Korngrenzwiderstands.

Durch die Ermittlung der einzelnen Komponentenwiderstände lässt sich die spezifische Gesamtleitfähigkeit, sowie die spezifischen partiellen Leitfähigkeiten der

Korngrenzen und des Volumens bestimmen. Es gilt:

$$\sigma_{\text{Gesamt oder Komponente}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (64)$$

Der Term l/A repräsentiert die Zellkonstante der Probe, deren Beitrag aus dem gemessenen Widerstand entfernt werden muss. Die so ermittelten Ionenleitfähigkeiten zeigen ein Verhalten, dass sich durch die Arrheniusgleichung beschreiben lässt. Es gilt für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (65)$$

Die Aktivierungsenergie E_A steht hierbei für die benötigte Energie von Platzwechseln oder der Defektbildung. A bezeichnet den präexponentiellen Faktor. Für diesen gilt:

$$A \propto \frac{1}{T} \quad (66)$$

Dieser ergibt sich aus der Nernst-Einstein Beziehung. Die Umstellung der Nernst-Einstein Beziehung zur Elektronenbeweglichkeit u_i ergibt:

$$u_i = \frac{D_i \cdot z_i \cdot e}{k \cdot T} \quad (67)$$

D_i bezeichnet hierbei den Komponentendiffusionskoeffizienten, z_i die Anzahl der Elektronen und e die Elementarladung. Desweiteren erfolgt die Betrachtung der Leitfähigkeit nach:

$$\sigma_i = z_i \cdot e \cdot u_i \cdot c \quad (68)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (67) in Gleichung (68) folgt:

$$\sigma_i = z_i \cdot e \cdot \frac{D_i \cdot z_i \cdot e}{kT} \cdot c \quad (69)$$

Der Komponentendiffusionskoeffizient lässt sich in seiner Temperaturabhängigkeit durch einen Arrheniusansatz beschreiben:

$$D_i \sim D_{i0} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (70)$$

Hieraus folgt für σ_i :

$$\sigma_i \sim (z_i \cdot e)^2 \frac{D_{i0} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)}{kT} \cdot c \quad (71)$$

Das sich wie folgt zusammenfassen lässt:

$$\sigma_i \sim \frac{\text{const.}}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (72)$$

Dies spiegelt das Verhältnis wieder, dass den präexponentiellen Faktor bildet. Durch die Auftragung von $\log(\sigma \cdot t)$ gegen $1/T$ ergibt sich ein lineares Verhalten der Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur. Ein lineares Fitting ermöglicht die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Geradengleichung. Es folgt:

$$E_A = -m \cdot \ln 10 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (73)$$

m entspricht hierbei der Geradensteigung.

Eine Einordnung der in dieser Arbeit erhaltenen Leitfähigkeiten in den Stand der Literatur erfolgt in Kapitel 5.4.

2.8 Vier-Punktkontaktmessungen nach van der Pauw

Die Bestimmung des Gleichstromwiderstands lässt sich durch verschiedene Messverfahren durchführen. Von besonderem Interesse sind hier Zwei- und Vierpunktkontaktmessungen. Zweipunktkontaktmessungen erfolgen durch zwei Kontakte die mit einer Probe verbunden werden. Die positive Elektrode, auch Arbeitselektrode (kurz WE) genannt, und die negative Elektrode, auch Gegenelektrode (kurz CE) genannt, dienen hier zugleich als Zuleitung für den Strom, sowie als Spannungssonde. Dies kann zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen, da hier der Spannungsabfall durch Kontaktwiderstände sowie der Widerstand der stromführenden Kabel einfließen.

Eine Lösung dieser Problematik besteht in der Verwendung einer Vierpunkt-Messmethode. Die einfachste Methode stellt hierbei der lineare Aufbau dar. Zwei äußere Kontakte dienen als Stromzuführungen an die ein definierter Strom angelegt wird (siehe **Abb. 2.20**), während die inneren Kontakte den Spannungsabfall messen. Durch die stromlose Messung des Spannungsabfalls lässt sich der

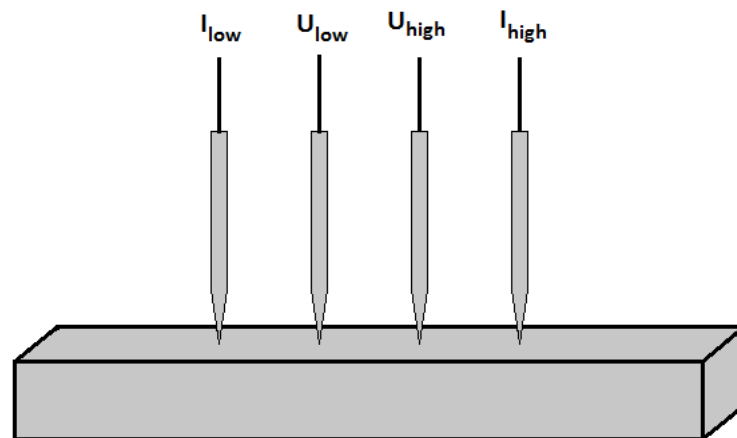


Abb. 2.20. Schema der linearen Vierpunktkontaktierung.

Probenwiderstand ohne Einflüsse der Kontaktwiderstände sowie des Einflusses der Zuleitungen bestimmen. Das Verfahren der Vierpunktmessung findet eine breite Anwendung in der Qualitätssicherung der Siliziumwaferherstellung oder epitaxial gewachsener Layer in der Halbleitertechnik. [Wie79]

Eine spezielle Form der Vierpunktmessung wurde von van der Pauw [vdP58] vorgestellt. Die Besonderheit liegt in der Unabhängigkeit von der geometrischen

Beschaffenheit der Probe. Voraussetzung ist hierbei, dass die Fläche geschlossen ist die zwischen den vier aufgebracht Kontakten aufgespannt wird. Ein schematischer Aufbau findet sich in **Abb. 2.21**.

Zwischen zwei benachbarten Kontakten (D,C) wird ein Strom appliziert, wäh-

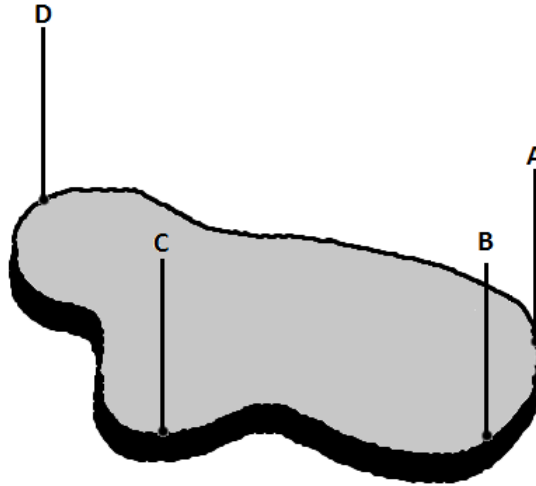


Abb. 2.21. Kontakierung einer unregelmäßigen Probe nach van der Pauw.

rend der Spannungsabfall zwischen den Kontakten B und A gemessen wird. Hieraus ergibt sich für den Widerstand:

$$R_{CB,DA} = \frac{U_{DA}}{I_{CB}} \quad (74)$$

und vice versa:

$$R_{DC,BA} = \frac{U_{BA}}{I_{DC}} \quad (75)$$

Mit den Methoden der konformen Abbildung kann man die folgende Gleichung herleiten, wenn die Probe eine dünne Schicht mit Spiegelsymmetrie in x- und y-Richtung ist [vdP58]:

$$\exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_{DC,BA}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_{CB,DA}\right) = 1 \quad (76)$$

Die Gültigkeit von Gleichung (76) soll an einem einfachen Beispiel erläutert werden. Eine Übertragung auf unregelmäßig geformte Probe ist mittels der zweidimensionalen konformen Abbildung möglich [Bew48].

Ausgehend davon, dass eine Ebene mit unendlicher Ausdehnung betrachtet wird, wird an einem Punkt D ein Strom mit der Stärke $2I$ appliziert. Dieser fließt radi-

al in das Probeninnere ab. Desweiteren werden die Konstanten d (die Dicke der Ebene) und ρ (der spezifische Widerstand der Probe) betrachtet. Ausgehend von diesen Startbedingungen gilt für die Stromdichte j im Abstand r von Punkt D:

$$j = \frac{2 \cdot I}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot d} \quad (77)$$

Entsprechend folgt für das ohmsche Gesetz:

$$\vec{E} = \rho \cdot \vec{j} = \frac{\rho \cdot I}{\pi \cdot r \cdot d} \quad (78)$$

Diese Modellannahme wird nun auf folgende Situation übertragen:

Es existiert eine Potentialdifferenz zwischen den Punkten B und A, die Potentialsonden, die auf einer geraden Linie mit dem Punkt D liegen (siehe **Abb. 2.22**). An Punkt D wird, wie in der Modellannahme, ein Strom von $2I$ appliziert. Für

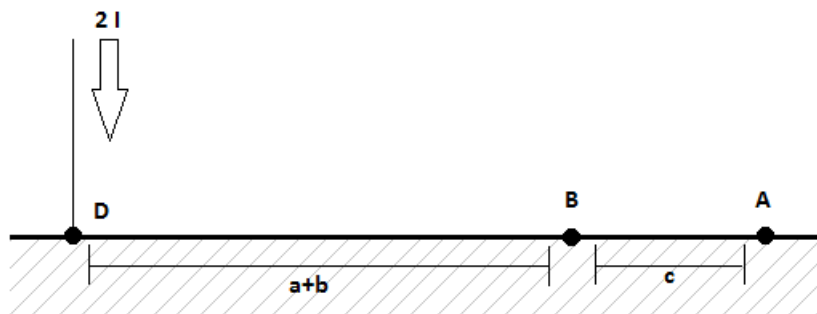


Abb. 2.22. Modellansatz der van der Pauw Theorie - Abschnitt 1.

die Potentialdifferenz zwischen B und A gilt:

$$\phi_A - \phi_B = \int_A^B \vec{E} \, dr = \frac{\rho \cdot I}{\pi \cdot d} \cdot \int_A^B \frac{1}{r} \, dr = -\frac{\rho \cdot I}{\pi \cdot d} \cdot \ln \frac{a+b+c}{a+b} \quad (79)$$

Es folgt eine Erweiterung des Modells um den Punkt C, an dem der Strom abfließen kann (siehe **Abb. 2.23**). Dieser liegt ebenfalls auf einer Linie mit den Punkten D, B und A. Für die Potentialdifferenz folgt nun:

$$\phi_A - \phi_B = +\frac{\rho \cdot I}{\pi \cdot d} \cdot \ln \frac{b+c}{b} \quad (80)$$

Die Potentialdifferenz kann nun durch die Addition beider Terme ermittelt wer-

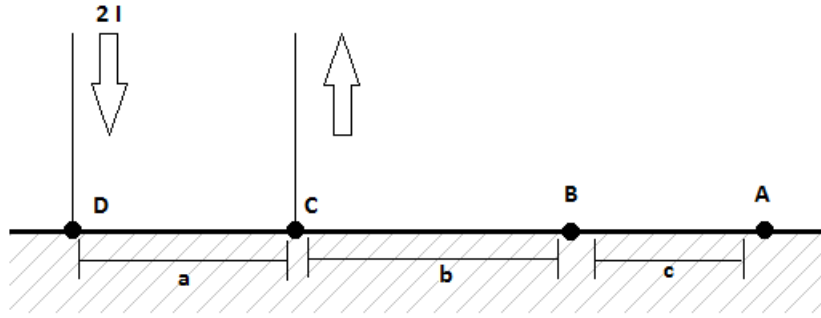


Abb. 2.23. Modellansatz der van der Pauw Theorie - Abschnitt 2.

den. Nach der Division durch die Stromstärke I folgt für den Widerstand:

$$R_{DC,BA} = \frac{\rho}{\pi \cdot d} \cdot \ln \frac{(a+b) \cdot (b+c)}{(a+b+c) \cdot b} \quad (81)$$

Dies entspricht:

$$\frac{(a+b+c) \cdot b}{(a+b) \cdot (b+c)} = \exp \left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_{DC,BA} \right) \quad (82)$$

Für den Widerstand $R_{CB,DA}$ folgt analog:

$$\frac{(a \cdot c)}{(a+b) \cdot (b+c)} = \exp \left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_{CB,DA} \right) \quad (83)$$

Die Addition der beiden Terme führt nach Auflösung zum spezifischen Widerstand zu:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \frac{R_{DC,BA} + R_{CB,DA}}{2} \cdot f \quad (84)$$

f bezeichnet hierbei den Korrekturfaktor für das Verhältnis der beiden Widerstände $R_{DC,BA}$ und $R_{CB,DA}$, falls keine spiegelsymmetrische Kontaktierung und Probenschicht vorliegt. Zeigt die Probe ein homogenes Verhalten, so ist eine Übereinstimmung beider Werte zu erwarten. Reale Messungen zeigen hier ein teilweise abweichendes Verhalten. Der Korrekturfaktor f kann durch Gleichung (85) approximiert werden:

$$\cosh \left\{ \frac{\frac{R_{DC,BA}}{R_{CB,DA}} - 1}{\frac{R_{DC,BA}}{R_{CB,DA}} + 1} \cdot \frac{\ln 2}{f} \right\} = \frac{1}{2} \exp \frac{\ln 2}{f} \quad (85)$$

Die Auswertung des erhaltenen spezifischen Widerstands und entsprechend der spezifischen Gesamtleitfähigkeit erfolgt analog zu 2.7.1 durch eine Arrheniusauftragung.

2.9 Geräteprogrammierung durch LabView

Das Programm LabView, eine Abkürzung für *Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench*, ist eine grafische Programmiersprache, die von der Firma *National Instruments* entwickelt wurde. Grundlage der Programmiersprache LabView ist die Verwendung von grafischen Elementen, die klassische textbasierte Programmstrukturen darstellen. LabView erlaubt es dem Programmierer auf zwei Ebenen zu arbeiten. Die Frontpanelebene ist die Schnittstelle zum Programmnutzer, während das Blockdiagramm die eigentliche Programmierung enthält. Einzelne Elemente, wie auch das Gesamtprojekt, werden als VIs (Virtual Instruments) bezeichnet. Diese besitzen normalerweise einen oder mehrere Datenein- und -ausgänge, die über gezeichnete Dateinleitungen miteinander verbunden werden. Der Datenfluss erfolgt hierbei von Quellen (wie Datenausgänge) zu Senken (Dateneingänge, Datenloggingfunktionen, etc.).

Ein großer Vorteil von LabView ist der einfache Zugang zur Programmierung, der es ermöglicht innerhalb kurzer Zeit Ergebnisse zu erzielen. Moderne Funktionen wie Multithreading und rekursive Aufrufe, sowie eine Kompilierung der erstellten VIs erlauben eine Programmtiefe und Programmschnelligkeit, wie sie auch bei den konventionellen Hochsprachen zu finden ist. Neben dem schnellen Zugang und der technischen Reife bietet Labview den weiteren Vorteil, dass eine breite Nutzerbasis eine Vielzahl von Lösungen bereitstellt, die einen schnellen Zugang zu individuellen Problemlösungen ermöglicht. Auf diese Basis wurde im Laufe der Arbeit zugegriffen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der VIs ist ihre Fähigkeit andere VIs aufzurufen. Solche, als Sub-VIs bezeichnete Elemente, übernehmen häufig die Konfiguration der Messgeräte oder umfassen Programmunterstrukturen. Beispielhaft sei dies für die Initialisierung der Temperatursteuerung des Eurotherm 2416 Reglers erläutert.

Abb. 2.24 zeigt das Sub-VI des Initialisierungsschrittes des Eurothermreglers 2416. Das Sub-VI umfasst ein eigenes VI, das einerseits die RS-232 Schnittstelle konfiguriert um die Kommunikation zwischen Computer und Messgerät zu ermöglichen, andererseits dem Regler über das ModBus Protokoll Befehle sendet. Der verwendete Befehlssatz um das Gerät zu einer Aktion anzuweisen variiert zwischen den einzelnen Herstellern, eine häufig verwendete Möglichkeit hierfür ist der SCPI (Standard Commands for Programmable Instrumentation) Befehlssatz, der für einen Großteil von Geräten die Norm ist (siehe **Abb. 2.25**). Die Verwen-

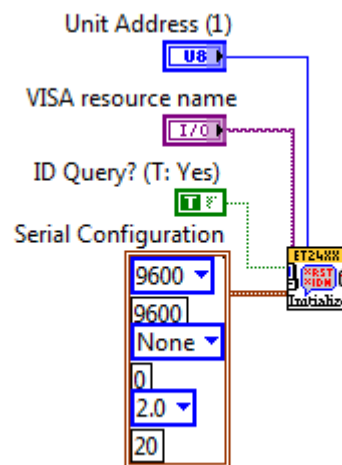


Abb. 2.24. Ein Sub-VI das die Initialisierungsschritte des Eurotherm 2416 Reglers beinhaltet. Die Senken des Sub-VIs sind mit Datenquellen verbunden, darunter die Konfiguration der RS-232 Schnittstelle des Eurotherm Reglers, während die Quellen des Sub-VIs nicht verbunden sind. Das übergeordnete VI wird von der National Instruments unter www.ni.com zur Verfügung gestellt.

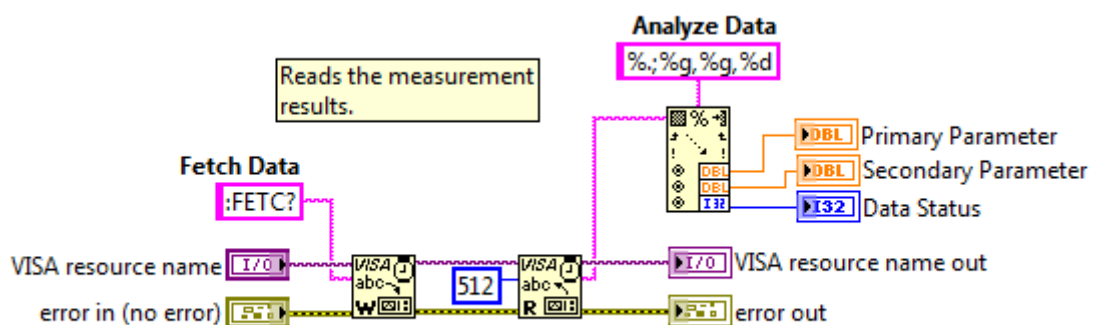


Abb. 2.25. Der Befehl `:FETC?` ist ein Teil des SCPI Befehlssatz und wird direkt an die serielle Schnittstelle geschickt. Dieser Befehl dient zur Datenerfassung und wurde einem Sub-VI zur Steuerung des Agilent E4980A Precision LCR-Meter entnommen. Das übergeordnete VI wird von der National Instruments unter www.ni.com zur Verfügung gestellt.

derung von National Instruments zur Verfügung gestellten VIs ermöglicht es schnell und unkompliziert größere Programmstrukturen zu erstellen und Konnektivität zu den Messgeräten zu erhalten. Ein Beispiel für eine projektorientierte Programmierung findet sich in dem Blockdiagramm in **Abb. 2.26**. Diese zeigt den Quell-

code des Programms mit dem die Temperatursollwertsetzung und Temperaturkontrolle des Eurotherm 2416 Reglers durchgeführt wird.

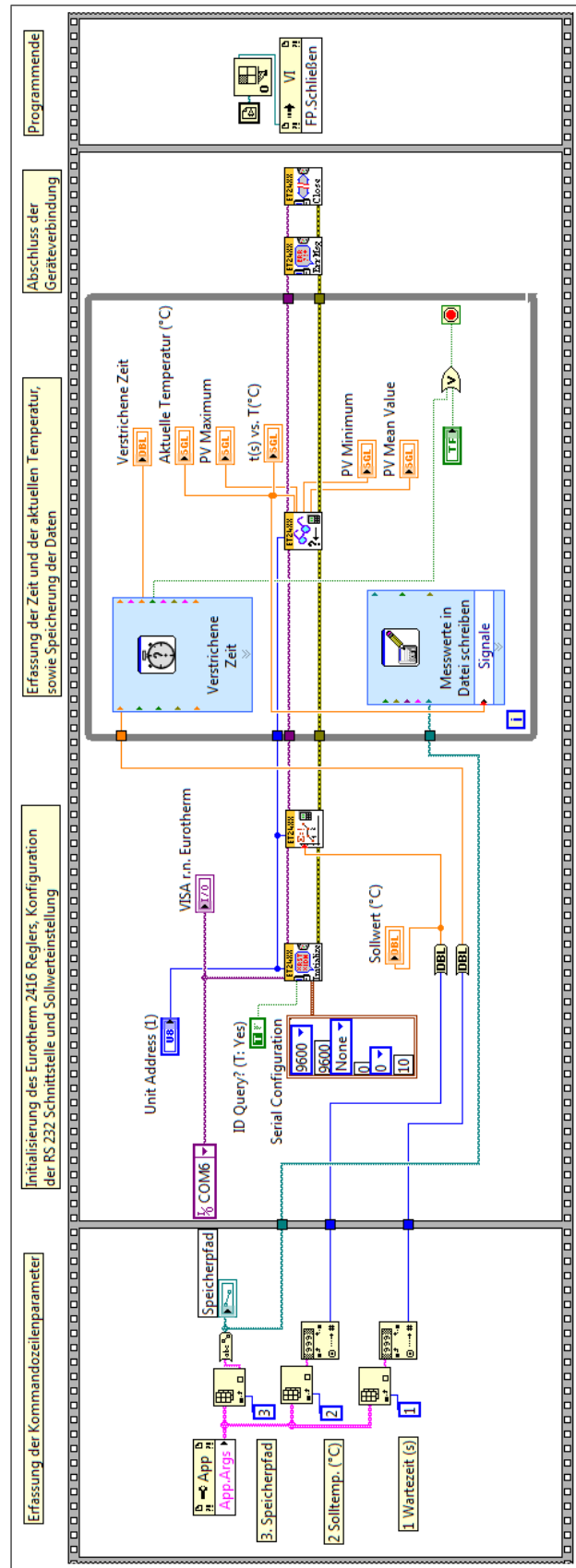


Abb. 2.26. Exemplarisch der grafische Sourcecode der Steuerung des Eurotherm 2416 Temperaturreglers, basierend auf einem Grundprogramm aus der Treibersuite ET24XX die von Eurotherm in der Treibersektion von *National Instruments* unter www.ni.com zur Verfügung gestellt wird. Die Elemente zur Erfassung der Kommandozeilenparameter und der Programmenschließung basieren auf Programmierungen von Dr. Jens Markus Deckwart. Eigene Erweiterungen umfassen die Schleifenfunktion und die Datenloggingfunktion.

3 Experimententeil

3.1 Experimententeil der Silberchalkogenidverbindungen

3.1.1 Probenpräparation der Silberchalkogenidverbindungen

Das Ausgangsmaterial der zu vermessenden Proben wurde im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Nilges, TU München, zur Verfügung gestellt. Die Phasenreinheit der untersuchten Verbindungen wurde seitens der Arbeitsgruppe Nilges mittels Röntgendiffraktometrie sicher gestellt. Eine Aufstellung der für die Hebb-Wagner Messungen verwendeten Verbindungen dieser Arbeit findet sich in **Tab. 2**.

Tab. 2. Tabelle der verwendeten Verbindungen für die Hebb-Wagner Messungen

Verbindung	
$\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$	siehe 4.4
$\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$	siehe 4.3
$\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	siehe 4.1
$\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$	siehe 4.2.1
$\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$	siehe 4.2.2
$\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$	siehe 4.2.2

3.1.2 Herstellung der Presslinge für Messungen nach Hebb-Wagner

Die Herstellung der Presslinge für die Hebb-Wagner Polarisationsmessungen erfolgte mit einer uniaxialen Presse (P.O. Weber, Typ PW 10) unter Verwendung einer Stahlmatrize mit 6 mm Durchmesser. Zuerst wurde eine Schicht aus Silberpulver (Chempur, 99,9%) als Trägermaterial und Referenz vorgelegt. Dieses wurde bei Umgebungsatmosphäre für 2 Minuten bei 175 MPa vorgepresst und folgend für 15 Minuten bei 530 MPa gepresst. Auf den erhaltenen Silberpressling wurde eine äquivalente Masse Probenmaterial unter den selben Drücken und Bedingungen aufgespresst. Der so erhaltene Probenblock wurde mit Schleifpapier (Firma BUEHLER-MET II, Silicion Carbide Grinding) der Korngröße p600, fol-

gend mit p1200, angeschliffen und abschließend mit Schleifpapier der Körnung p2500 und p4000 poliert.

3.1.3 Herstellung des RbAg_4I_5 -Ag-Elektrolytblocks

Das Pressen des RbAg_4I_5 -Ag-Elektrolytblocks erfolgte durch eine uniaxiale Presse (P.O. Weber, Typ PW 10) unter Verwendung einer Stahlmatrize mit 6 mm Durchmesser. Schichtweise wurde zuerst reines Silberpulver (Chempur, 99,9%), ein Gemisch aus RbAg_4I_5 und Ag im Verhältnis 2:1, eine Lage aus reinem RbAg_4I_5 Pulver und abschließend das zu vermessende Probenmaterial bei 175 MPa für 2 Minuten angepresst und nachfolgend bei 530 MPa 15 Minuten gepresst. Der Pressvorgang erfolgte jeweils vor Einfüllung einer neuen Schicht. Das Gesamtverhältnis der Massen der einzelnen Schichten zueinander betrug 1:1:1. Der so erhaltene Probenblock wurde mit Schleifpapier (Firma BUEHLER-MET II, Silicon Carbide Grinding) der Korngröße p600, folgend p1200 angeschliffen und abschließend mit Schleifpapier der Körnung p2500 und p4000 poliert. Die Lagerung erfolgte unter Lichtausschluss bei 45 °C im Trockenschrank.

3.1.4 Stationäre Polarisationsmessung

Die stationären Polarisationsmessungen wurden mittels eines Solartron 1287 Potentiostaten aufgenommen, der über geschirmte Leitungen mit der Messzelle verbunden wurde. Diese war in ein Temperierbad (Umwälzthermostat Haake B5) eingebettet und befand sich im ständigen Stickstoffgegenstrom. Innerhalb der Zelle erfolgte die Weiterleitung über Pt-Drähte, die mit ionenblockierenden Elektroden verbunden wurden. Als Arbeitselektrode (WE) fungierte ein Gold - Mikrokontakt mit einem Spitzenradius von $a = 75 \mu\text{m}$, während die flache Gegenelektrode (CE) aus einem verpresstem Silberblock bestand. Durch die Wahl von Silber als Gegenelektrode, dient diese gleichzeitig als Referenz für die Lage der Probenzusammensetzung.

Mittels eines Federmechanismus wurde die Probe zwischen den Elektroden eingespannt und während der Messung arretiert. Der Aufbau der Messapparatur ist schematisch in **Abb. 3.1** dargestellt. Die Temperaturaufnahme und Kontrolle der Messzelle erfolgte über einen Temperaturregler (Haake Phoenix II), der mit einem in die Messzelle reichenden Pt100-Thermofühler verbunden war. Die Messungen wurden über das Software-Paket CorrWare v.3.20c der Firma Scribner Associates Incorporated kontrolliert und anschließend mittels des Programms Corr-

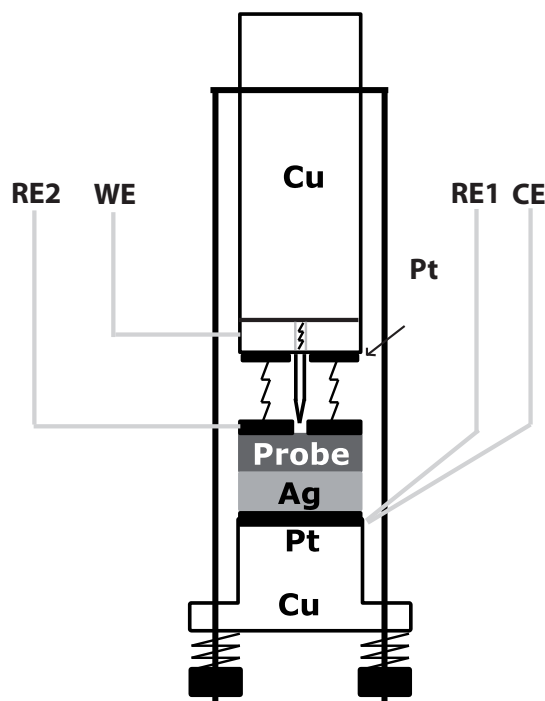


Abb. 3.1. Schematischer Aufbau der Messanlage für die Durchführung der stationären Polarisationsmessungen. CE ist der Anschluss für die Gegenelektrode, RE1 die zusammenschaltete Referenzelektrode, WE die Arbeitselektrode und RE2 die Referenzelektrode.

View v.3.20c ausgewertet. Die vollautomatische Temperatursteuerung während der Messungen wurde durch selbstgeschriebene Steuerprogramme ermöglicht. Hierfür wurde die Programmiersprache *National Instruments LabView 2009* verwendet.

Das Temperaturfenster der durchgeführten stationären Polarisationsmessungen erstreckte sich von 37 - 130 °C. Die Polarisationsspannungen variierten in Abhängigkeit der zu vermessenden Probe, bewegten sich aber innerhalb eines Fensters von -100 bis 200 mV, während die Zeitdauer bis zum Erreichen des stationären Zustands bei den durchgeführten Messungen in Abhängigkeit von der angelegten Polarisationsspannung und der Temperatur 10 - 15 Minuten betrug. In **Abb. 3.2** ist der exemplarische Verlauf einer Strom-Zeit Kurve abgebildet, wie sie aus einer stationären Messung erhalten wurde. Für die weitere Auswertung wurde der letzte Messwert für Strom, Spannung und Zeit des jeweiligen Datensatzes der Strom-Zeit Kurve extrahiert. Hierfür wurde das Programm *DataRoundup* des Fachinformatikers Daniel Juhnke verwendet.

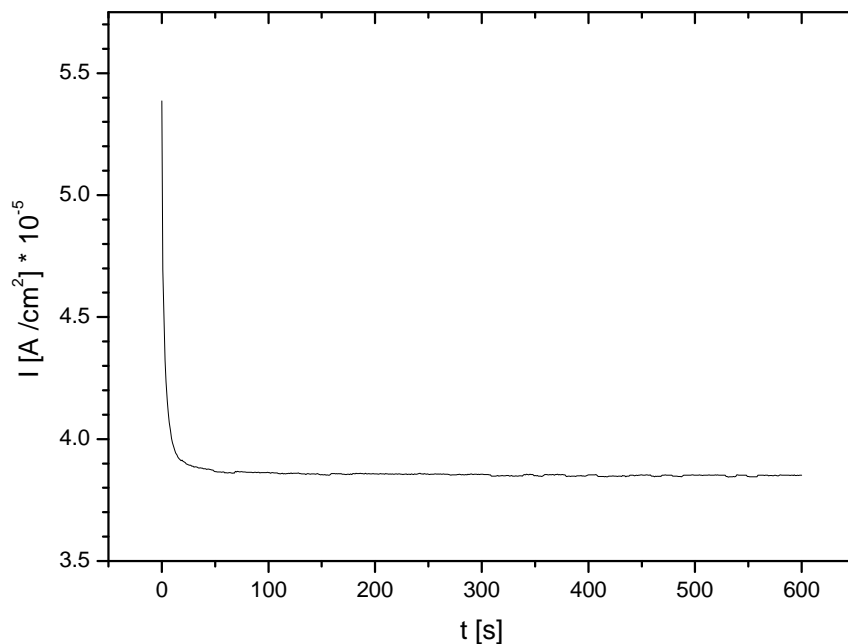


Abb. 3.2. Beispielhafte Darstellung eines I - t Diagramms gemessen an einer Probe der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei 37°C und Einschalten einer 10 mV Polarisierungsspannung ohne dass eine vorhergehende Polarisierung der Probe erfolgte. Die Kontaktierung, sowie der Probenaufbau erfolgte wie in **Abb. 3.1** gezeigt. Der stationäre Zustand ist erreicht, wenn die Kurve fast parallel zur Abzisse läuft. In diesem Fall zeigt sich nur noch die Elektronenleitfähigkeit.

3.1.5 Coulometrische Titration

Die coulometrische Titration erfolgte mittels eines Solartron 1287 Potentiostaten der Firma *Solartron Analytical*, während die Softwaresteuerung mit dem Programm *CorrWare*, Version 3.20c, der Firma *Scribner Associates Incorporated* realisiert wurde. Zur Temperaturkontrolle wurde ein Thermostat der Firma *Haake* benutzt (Umwälzthermostat *Haake B5*), der durch den Temperaturregler *Haake Phoenix II* kontrolliert wurde. Ein Pt100-Thermofühler diente zur Erfassung der Temperatur innerhalb der Messzelle. Die für die Titration genutzte automatische Temperatursteuerung erfolgte mit einem in LabView 2009 selbstgeschriebenen Programm. Arbeits- und Gegen-Elektrode bestanden jeweils aus flachen Platinblechen, zwischen denen die galvanische Kette $\text{Ag} \mid \text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag} (2:1) \mid \text{RbAg}_4\text{I}_5 \mid \text{Proben-substanz}$ eingespannt wurde. Der Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung **Abb. 3.3** dargestellt. Die coulometrische Titration wurde in einzelne galvanostatische Phasen unterteilt, auf die jeweils eine 80 minütige Open Circuit Messung folgte. Unter Berücksichtigung der resultierenden Spannungen, die auf die Probe

aufgebracht wurden, erfolgte die Optimierung der benötigten Zeit und der angelegten Stromstärke. Daraus ergaben sich Impulse, die für den Zeitraum von 3600 Sekunden bei einer Stromstärke $I = 1,25 \cdot 10^{-6}$ A angelegt wurden.

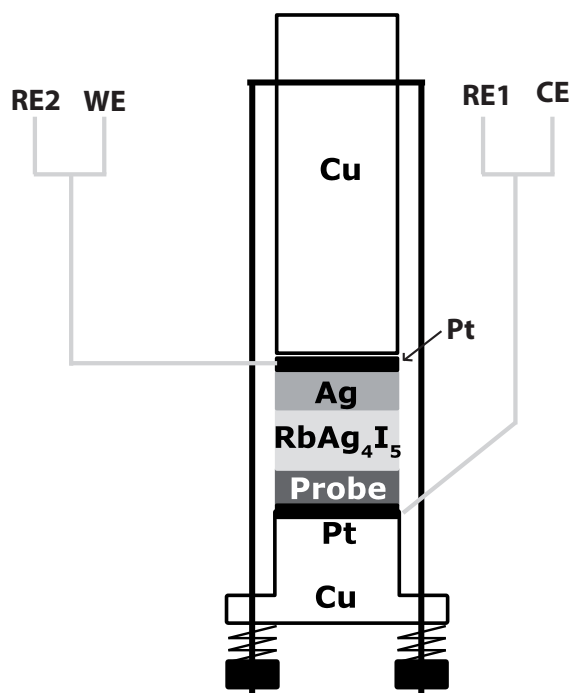


Abb. 3.3. Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Durchführung der coulometrischen Titration. CE ist der Anschluss für die Gegenelektrode, RE1 die zusammenschaltete Referenzelektrode, WE die Arbeitselektrode und RE2 die Referenzelektrode.

3.1.6 Silberaktivitätsbestimmung der Silberchalkogenidhalogenide

Die Silberaktivitätsbestimmung erfolgte durch Zellspannungsmessungen bei definierten Temperaturen an zuvor polarisierten Proben. Hierfür wurde dieselbe Messanordnung verwendet wie im Abschnitt 3.1.5 beschrieben. Die galvanische Kette $Ag \mid RbAg_4I_5/Ag (2:1) \mid RbAg_4I_5 \mid Probensubstanz$ wurde mittels eines potentiostatischen Versuchs für 18 Stunden auf eine definierte Zellspannung bei vorgegebener Temperatur eingestellt. Im Anschluss wurde, nach Einstellung und Äquilibration der vorgegebenen Temperatur, die Zellspannung für je eine Stunde gemessen. Auf diese Weise wurden die Proben über einen Temperaturbereich von 37 bis 120 °C vermessen. Ein Überblick über die durchgeführten Versuche findet sich in **Tab. 3**. Die Auswahl der eingestellten Spannungen erfolgte auf em-

Tab. 3. Übersicht der durchgeführten Open Circuit - Temperatur Versuche an der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$.

Temperatur	Spannung
50 °C	50 mV
50 °C	100 mV
100 °C	100 mV
100 °C	180 mV

pirisch ermittelten Stabilitätsbetrachtungen aus der vorhergehenden Experimenten der coulometrischen Titration. Für die Temperatur von 50 °C erwies sich eine Spannung von 100 mV als konstanter Wert.

3.1.7 Übersicht und allgemeine Probenbehandlung

Für die Messungen der dotierten Cerdioxide wurde das in **Tab. 4** aufgeführte Dotierungsmuster gewählt. Die Proben wurden im Rahmen des MEM-OXYCOAL Projekts vom Forschungszentrum Jülich zur Verfügung gestellt. Hierbei variierte die durchschnittliche Dicke der gepressten und gesinterten Proben zwischen 2,0 und 2,4 mm, während der Durchmesser 6,4 mm betrug.

Der eingestellte Temperaturbereich der van der Pauw und Impedanzmessungen

Tab. 4. Übersicht der untersuchten dotierten Cerdioxide.

Verbindung	Verbindung
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.03}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$
$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

lag in der Regel zwischen 400 und 800 °C. Für Proben mit Cobaltzusatz konnte ein Temperaturprogramm in 50 °C Schritten mit anschließender zweistündiger Äquilibrationzeit angewandt werden. Proben mit einem Zusatz an Praseodym und ohne Cobaltcodotierung benötigten ein Temperaturprogramm, welches in 10 °C Schritten mit anschließenden 10 Minuten Äquilibration unterteilt war. Bei Einstellung einer Messtemperatur wurde die Zeit zur Äquilibration auf 2 Stunden erhöht.

3.1.8 van der Pauw Messmethodik

Die van der Pauw Messungen wurden auf einer selbst angefertigten Messanlage durchgeführt. Als Stromgeber wurde ein Keithley 2635 Sourcemeter verwendet. Mittels eines Triaxialkabels wurde der Strom in ein Keithley 2700 Digital Multimeter (DMM) geleitet und dort über eine Keithley 7700 Scannerkarte auf die jeweiligen Kanäle gelegt (siehe **Abb. 3.4**).

Der Messablauf folgte in mehreren Zyklen, die sich in unterschiedliche Phasen

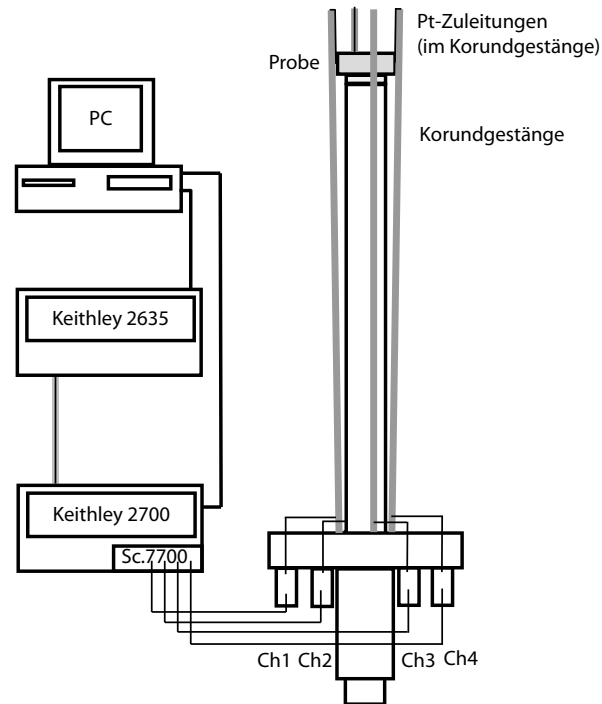


Abb. 3.4. Schematischer Aufbau der verwendeten van der Pauw Messanlage.

aufteilen lassen. Jeder Zyklus umfasst eine Weiterschaltung der spannungsabgreifenden und stromführenden Kontakte im Uhrzeigersinn (siehe **Abb. 3.5**). Die Abfolge der Messschritte innerhalb eines Zyklus ist in **Tab. 5**, sowie im Detail in **Abb. 3.6** aufgeführt. Der Temperaturbereich wurde wie in Abschnitt 3.1.7 aufgeführt eingestellt. Hierfür wurde eine automatisierte Temperatursteuerung auf Grundlage eines Eurotherm 2416 Reglers mit einem NiCr/Ni Thermoelement (K-Typ) verwendet, der durch eine in LabView 2009 programmierten Software angesteuert wurde. Die applizierten Ströme umfassen hierbei 1, 1,5 und 2 mA. Dies ergab sich aus der Notwendigkeit der Verbesserung des Signal-Rausch Verhältnis wodurch in Abhängigkeit von der zu messenden Probe und der Kontaktierung die erhaltenen Messdaten verbessert werden konnten. Bei hohen Temperaturen ergab sich ein besseres Signal-Rausch Verhältnis bei höheren (2 mA) Strömen, während bei niedrigen Temperaturen ($< 500\text{ °C}$) eine Verbesserung durch kleine Ströme (1 mA) erzielt werden konnte. Die Auswertung der Daten die aufgenommen wurden erfolgt in Kapitel 5.1.1.

Die Aufnahme des *Open Circuit Potentials*, also der Potentialdifferenz, die zwischen beiden spannungsmessenden Kontakten anliegt, ohne dass ein Strom fließt, dient einerseits als Korrekturterm (siehe Auswertung in Kapitel 5.1.1), anderer-

seits als Kontrollfunktion um die Probe auf Polarisationserscheinungen zu überprüfen. Polarisationen zeigen sich durch eine Erhöhung des *Open Circuit Potentials* und einen Drift des Potentials über die Zeit. Vermieden werden kann dies durch möglichst geringe Ströme während der galvanostatischen Applikation.

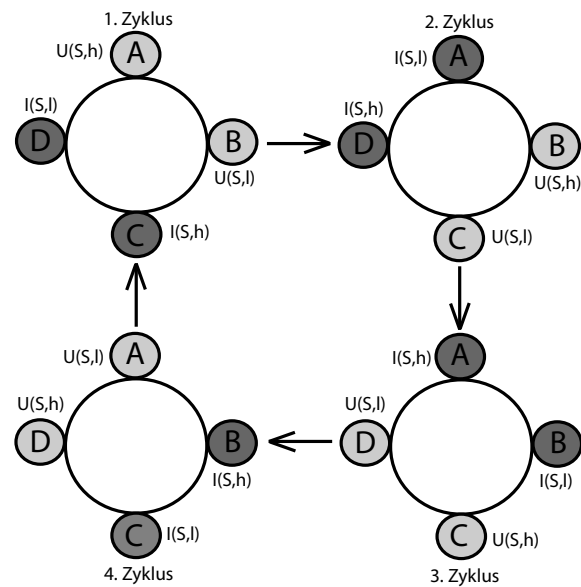


Abb. 3.5. Die Abbildung zeigt das Schema der van der Pauw Messung. In der Aufsicht ist eine Probe zwischen den einzelnen Kontakten A-D gezeigt. Die Funktion der einzelnen Kontakte variiert hier innerhalb der gesamten Messung. Hierbei steht $U(S,l)$ und $U(S,h)$ für die spannungsmessenden Kontakte (Sense, low oder high) und $I(S,l)$ und $I(S,h)$ stehen für die stromführenden Kontakte (Source low und high). Mit jedem Zykluswechsel erfolgt eine Weiterschaltung der Funktion des Kontaktes im Uhrzeigersinn. Nach vier Vertauschungen nehmen die Kontakte wieder ihre Ursprungsfunktion an.

Tab. 5. Übersicht des Phasenablaufs innerhalb eines Messzyklus der van der Pauw Messung bei einer Applikation von 1 mA. Die Applikation der erhöhten Ströme schließt sich als Wiederholung der Schritte 1-5 an.

Schritt	Experiment	Dauer [s]
1	Open Circuit Messung	30
2	Galvanostatische Applikation 1 mA	10
3	Open Circuit Messung	30
4	Galvanostatische Applikation -1 mA	10
5	Open Circuit Messung	30

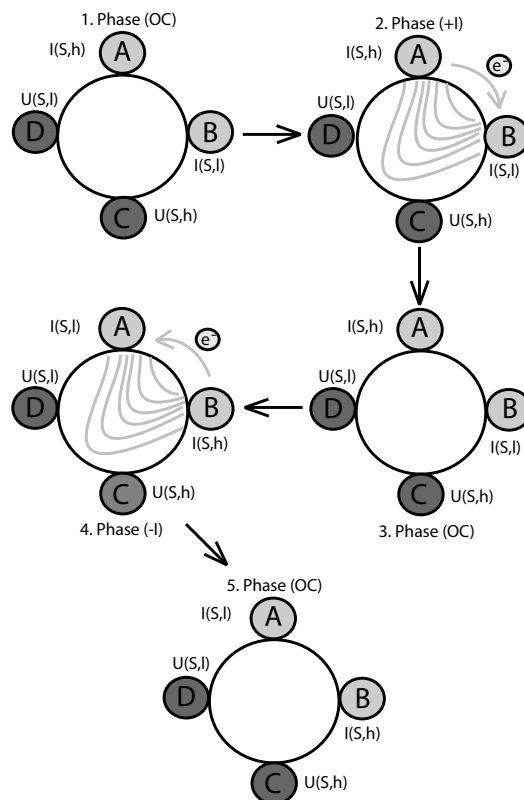


Abb. 3.6. Der Phasenablauf eines Zyklus beginnt mit einer Open Circuit Messung, die das Ruhepotential der Probe erfasst. Es folgt eine Applikation eines Stroms von 1-2 mA, an die sich eine erneute Open Circuit Messung anschließt. Im nächsten Schritt wird der umgepolte Strom des zweiten Schritts angelegt. Abschließend wird eine letzte Open Circuit Messung durchgeführt.

3.1.9 Impedanzmessmethodik

Die Impedanzmessungen wurden mit einem Agilent E4980A Precision LCR Meter (Hersteller: *Agilent Technologies*) im Frequenzbereich von 20 Hz bis 2 Mhz bei einer Amplitude von 40 mV durchgeführt. Für die Messung wurde eine in der grafischen Programmierumgebung Labview 2009 erstellte Software verwendet, um den Versuchsbedingungen in Bezug auf Automatisierung und paralleler Temperatursteuerung gerecht werden zu können. Eine Regelung der hausintern angefertigten Hochtemperaturöfen wurde durch E2416 Temperaturregler der Firma *Eurotherm* mit K-Typ Thermoelementen (NiCr/Ni) in Zusammenarbeit mit der unter 3.1.8 aufgeführten Steuersoftware erreicht.

Die vermessenen Ceroxidproben wiesen unterschiedliche Dotierungsverhältnisse an Gadolinium und Praseodym auf. Eine Übersicht dieser Proben findet sich in **Tab. 4**. Für die Probenkontaktierung wurde die in **Abb. 3.7** abgebildete Zelle benutzt. Zuleitungen, wie die planaren Kontakte, bestanden aus Platin (Chempur, 99.9%). Um die Kontaktierung der Proben zu verbessern, wurden zusätzlich die Kontaktflächen der Proben mit etwas Platinresinatpaste (Typ 070107-15%, *Heraeus Holding GmbH*) bestrichen und diese bei 850 °C für 10 Minuten eingebrannt um die organischen Reste zu entfernen.

Nach dem Einbrennen der Platinpaste erfolgte eine Auslagerung der dotierten Ceroxide bei 800 °C für 48 Stunden um durch den Sinterprozess noch existente Sauerstoffdefizite auszugleichen. Dieser Vorgang war für unvermessene Proben notwendig. Proben, die diesen Schritt bereits durchlaufen hatten und erneut vermessen wurden, benötigten 2 Stunden zur Äquilibrierung.

Die Messungen erfolgten in Schritten von 50 °C, beginnend bei 800 °C bis hin zu 400 °C. Nach Einstellung einer neuen Temperatur erfolgte eine zweistündige Phase der Äquilibrierung mit anschließender Messung über den oben genannten Frequenzbereich.

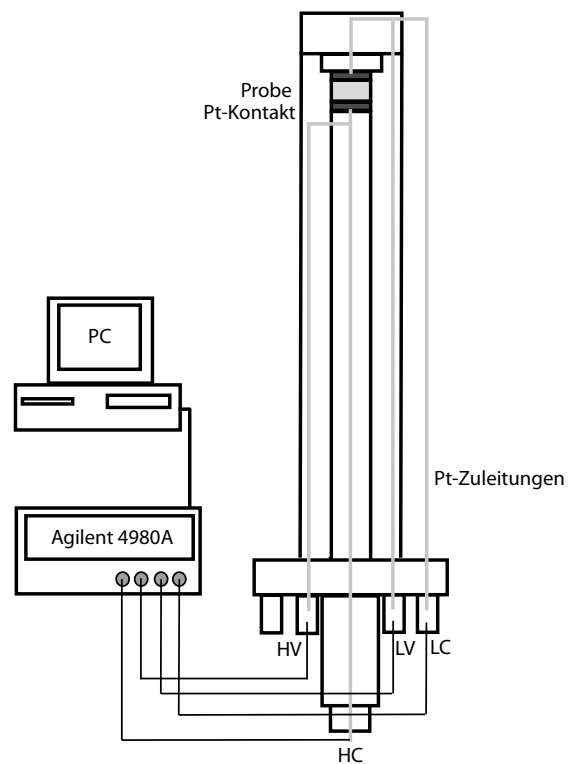


Abb. 3.7. Schematische Darstellung der verwendeten Messzelle für die Impedanzmessungen. Die Abkürzungen LC und LV stehen für Low Voltage sowie Low Current. HC und HV für die Analoga High Voltage sowie High Current.

4 Ergebnisse und Diskussion der Silberionenleiter

Die interessantesten Ergebnisse wurden am $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ erzielt. Diese werden in Kapitel 4.1 ausführlich dargestellt. In Kapitel 4.2 werden Varianten des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ mit teilweiser Substitution des Br^- durch Cl^- sowie I^- besprochen. Kapitel 4.3 und 4.4 stellen schließlich noch Resultate an den Probenzusammensetzungen $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ und $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ vor. Die genannten Verbindungen unterscheiden sich in Bezug auf die mittlere Oxidationsstufe des Tellurs: Es lässt sich daraus

Verbindung	Mittlere Oxidationsstufe des Te
$\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	Te (-1,83)
$\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$	Te (-1,50)
$\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$	Te (-2,00)

Tab. 6. Mittlere Oxidationsstufe des Tellurs innerhalb der untersuchten Silberionenleiter

entnehmen, dass $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ eher eine ionisch dominierte Verbindung ist, während $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ und $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ deutliche kovalente Bindungsanteile im Telluruntergitter haben sollten. Dies sollte sich auf die Elektronenleitfähigkeit der überwiegenden *p*-Leiter auswirken, da das Valenzband durch die *p*-Orbitale des Tellurs dominiert wird.

4.1 Untersuchung des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$

4.1.1 Stationäre Polarisationsmessungen

Die stationären Polarisationsmessungen an der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ wurden im Temperaturbereich von 37 bis 120 °C durchgeführt. Hierbei wurde ein Spannungsfenster von -100 bis hin zu +100 mV bezogen auf Ag als Referenz vermessen. Die Polarisationszeit betrug für jeden Potentialwert 10 Minuten, bei 110 °C wurde für 30 Minuten polarisiert, da nach 10 Minuten noch kein stationärer Strom beobachtet werden konnte. Das U-I Diagramm der Verbindung zeigt zwischen 37 und 50 °C eine exponentielle Zunahme des Stroms bei steigender Spannung (siehe **Abb. 9.2**, **Abb. 9.1** findet sich in Kapitel 9). Dies ist ein klares Indiz für gemischte Ionen- und Elektronenleitung [KW88]. Bei 70 °C lassen sich zwei deutliche Hysteresebereiche erkennen. Einerseits zwischen -20 und -100 mV,

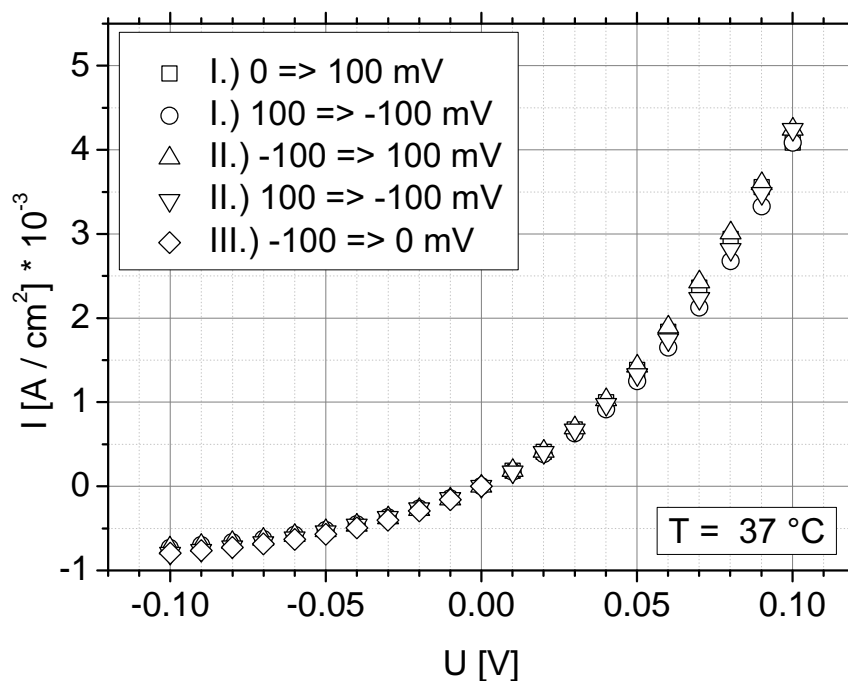


Abb. 4.1. Stationäre Polarisationsskizze nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei $37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

andererseits zwischen +50 und +100 mV. Dies deutet auf langsame Reorganisationsvorgänge im Telluruntergitter hin, wie es schon für $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ beobachtet wurde [NLB09].

Innerhalb des ersten Polarisationsdurchgangs von 0 zu +100 mV zeigt sich ein deutlich ausgeprägtes Stromplateau zwischen +50 und +70 mV (siehe **Abb. 4.2**). Die beobachteten Hystereseeffekte nehmen bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu, das bereits bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetreten Plateau wiederholt sich zwischen +30 und +50 mV und zeigt sich in den Polarisationsdurchgängen von 0 zu +100 und -100 zu +100 mV (siehe **Abb. 4.3**). Bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (siehe **Abb. 4.4**) zeigen sich die beschriebenen Hysteresen weiterhin deutlich, zusätzlich treten bei Polarisationsspannungen von +70 bis +100 mV in den Polarisationsdurchgängen von 0 zu +100 und -100 zu +100 mV Schwankungen im U-I Diagramm auf. Diese Beobachtungen lassen sich ebenfalls bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (siehe **Abb. 4.5**) treffen. Hier zeigt sich zusätzlich eine starke Zunahme der Hysterese im negativen Spannungsbereich.

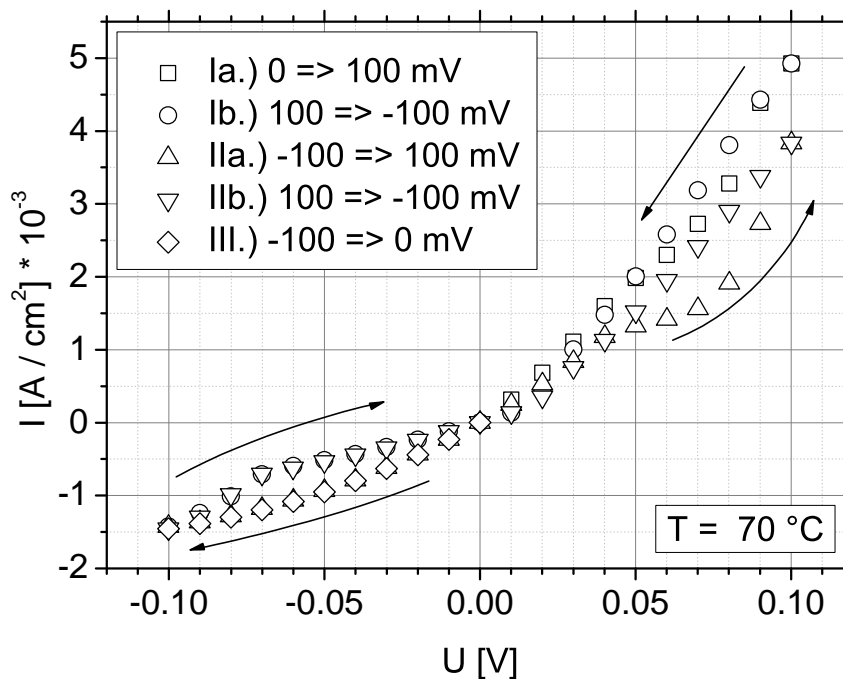


Abb. 4.2. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei 70°C .

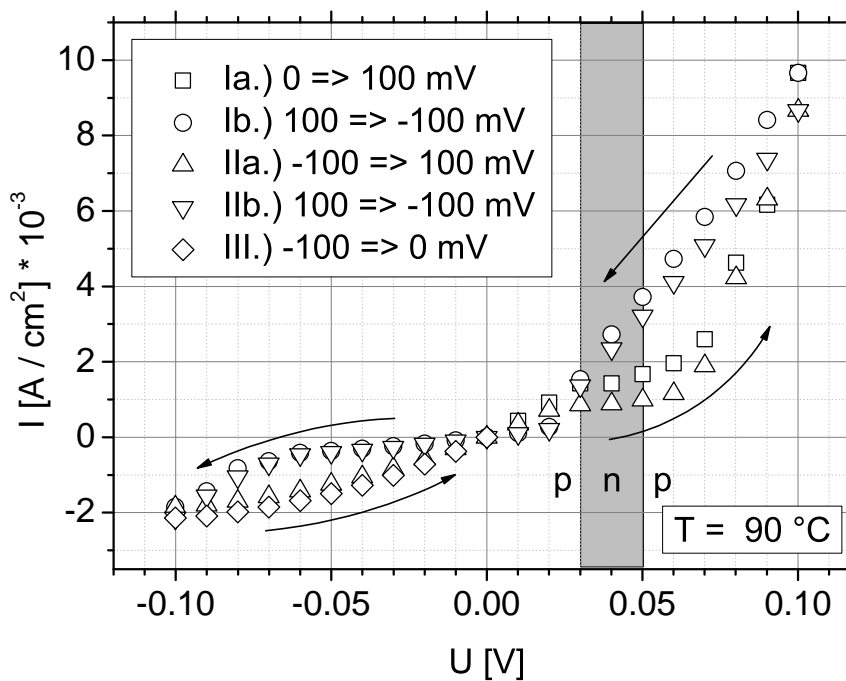


Abb. 4.3. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei 90°C .

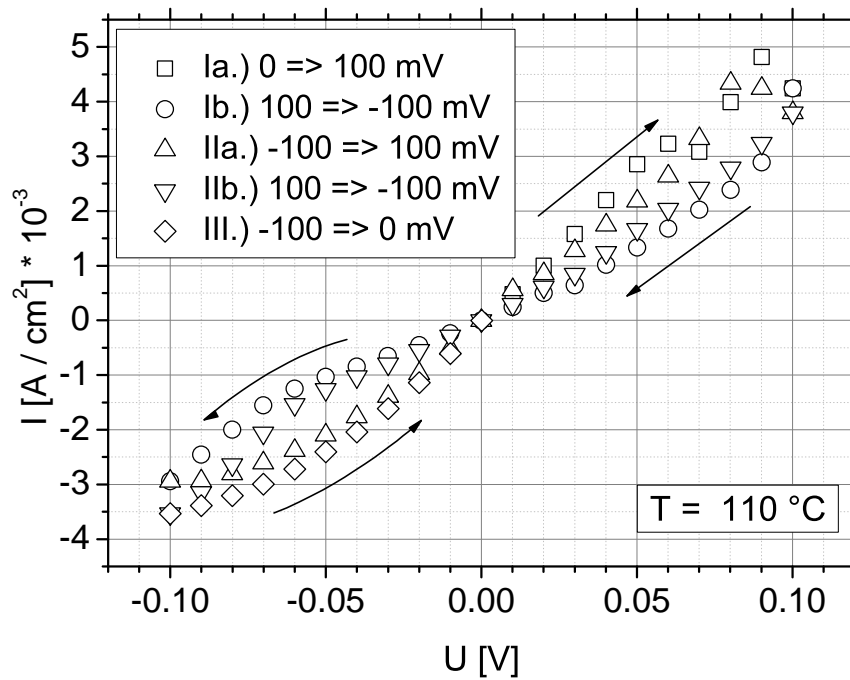


Abb. 4.4. Stationäre Polarisationssmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei 110°C .

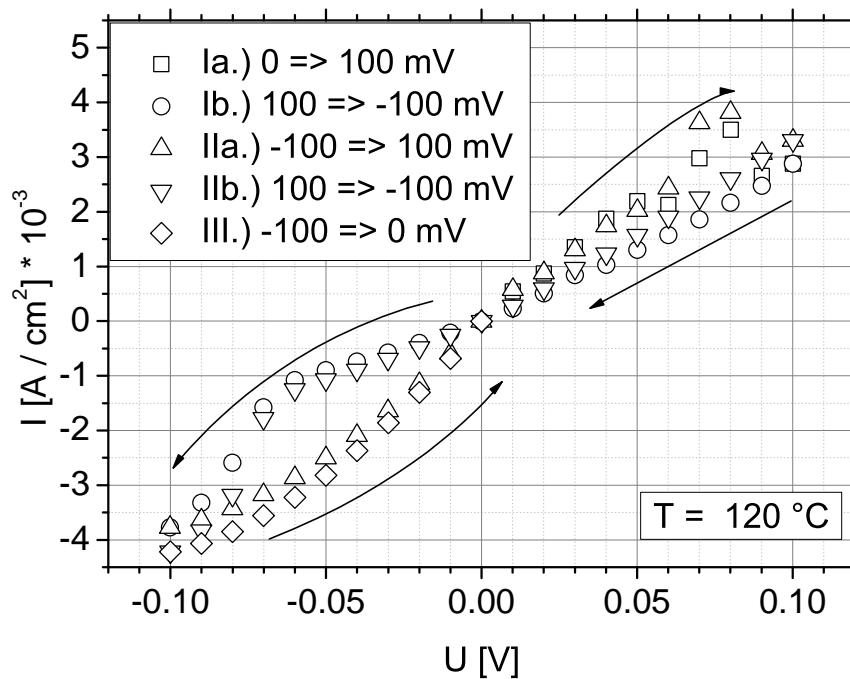


Abb. 4.5. Stationäre Polarisationssmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei 120°C .

4.1.2 Betrachtung der Hysterese

Das zu beobachtende Hystereseverhalten ab 70 °C (**Abb. 4.2**) lässt sich in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Ursachen einteilen. Im negativen Spannungsbereich, der bei einer Polarisierung von +100 zu -100 mV durchlaufen wird, zeigt sich ein Hystereseverhalten, das sich auf eine Reduktion der Silberionen zu elementarem Silber zurückführen lässt, wenn das angelegte Potential negativer als -50 mV ist. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten besteht die Erwartung, dass die Abscheidung von Silber ab 0 mV einsetzt. Durch die Hemmung der Abscheidung entsteht eine an Silber übersättigte Phase deren Silberaktivität zunimmt und Werte größer als die elementaren Silbers erreicht. Bei -50 mV wird die Hemmung überwunden, das Silber abgeschieden und die Aktivität geht zurück auf einen Wert von 1, dem des elementaren Silbers. Eine anschließende Polarisierung von -100 bis +100 mV, die in 10 mV Schritten durchgeführt wird, führt zur Oxidation des vorher reduzierten Silbers. Die Oxidation ist und somit ein wesentlicher Grund für die Hysterese.

Die zweite Hysterese zeigt sich im positiven Spannungsbereich sobald Polarisierungsspannungen von +60 mV überschritten werden. Hierbei wird durch die applizierte Spannung ein Silberdefizit innerhalb des Einflussgebiets des Mikrokontakts erzeugt.

Der Ausbau des Silbers erfolgt schneller als der Einbau des Silbers [Jan08]. Die Silberkationen, die die $[\text{Te}_4]$ -Einheiten koordinieren, verlassen ihren Gitterplatz worauf eine Relaxation der Peierls verzerrten Kette folgt. Die hantelförmige Struktur der $[\text{Te}_2]^{2-}$ -Subeinheiten innerhalb des $[\text{Te}_4]$ wird unter Reduktion zu isolierten Te^{2-} Ionen aufgebrochen. Dieser reversible Prozess führt zur Hysterese, da der Einbau des Silbers, sowie die Neuformierung der Peierls verzerrten Kette, während des umgekehrten Polarisationsweges von +100 mV zu -100 mV einen langsamen Prozess darstellt.

Ein Beleg für die Induktion der Hysterese durch eine Veränderung des Telluranionengitters sind die I-t Diagramme der zugehörigen U-I Diagramme des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ (siehe **Abb. 4.6**, **Abb. 4.7** und **Abb. 4.8**) der ersten Polarisationsdurchgänge von 0 zu +100 mV. Hier zeigt sich die Änderung in der Anionenstruktur, durch die Nichteinstellung des stationären Zustands ab Polarisierungsspannungen von +60 bis +80 mV in Abhängigkeit von der Temperatur.

Gezeigt wird in diesen Diagrammen der zeitliche Verlauf des Zellstroms jeweils nach Umschalten auf eine neue Polarisierungsspannung. Die polarisationsindu-

zierten Vorgänge im Te-Untergitter machen sich deutlich bei Spannungen über 40 mV bemerkbar. Die zuvor sehr kurzen Zeiten bis zum Erreichen des stationären Stroms (< 1 Sekunde) werden dabei sehr lang (> 400 Sekunden). Dies ist ein klares Indiz für die langsame Reorganisation der Bindung und Struktur im Te-Untergitter. Experimentell wurden die Spannungen, ab denen die Hysteresen

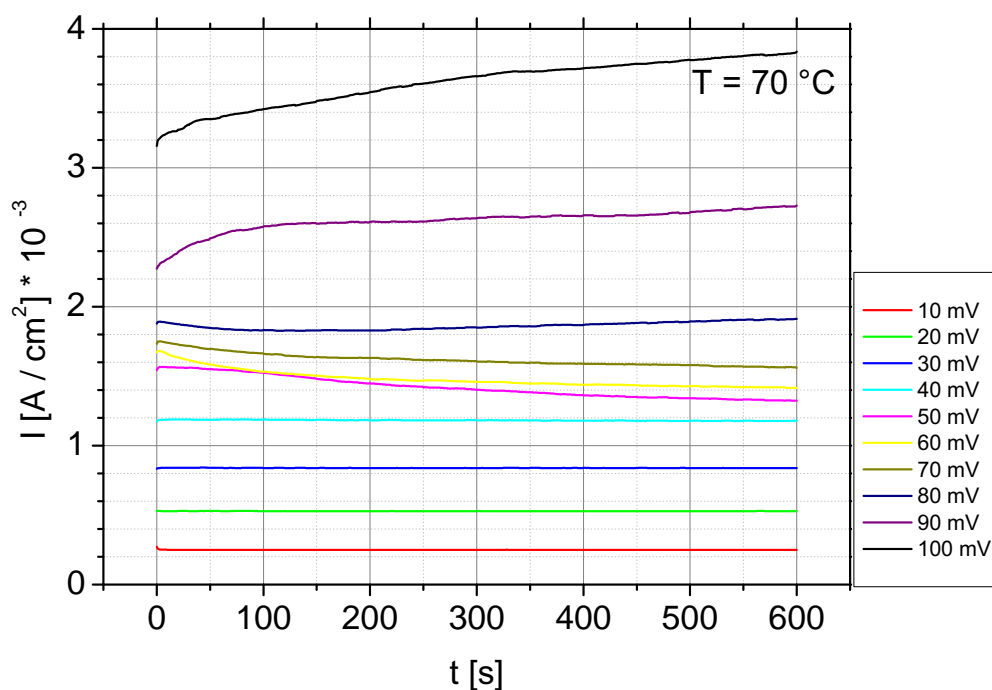


Abb. 4.6. *I-t* Diagramm der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei 70°C .

in beiden Spannungsbereichen auftreten, durch stationäre Polarisationsmessungen im Spannungsfenster von -50 bis $+60$ mV bei 50°C überprüft (siehe **Abb. 4.9**). Hiermit wird gezeigt, dass erst außerhalb dieses Spannungsbereichs ($U < -50$ mV und $U > +60$ mV) die sekundären langsameren Polarisierungseffekte der Silberabscheidung und die Reorganisation des Te-Untergitters auftreten.

4.1.3 Diskussion der Leitfähigkeitsänderung der Elektronen

In der Problemstellung dieser Arbeit wurde als ein Kernelement die Überprüfung weiterer Silberpolychalkogenidhalogenide auf den Wechsel von der p - zur n - und wieder zur p -Halbleitung definiert. Unter Berücksichtigung der Bedingungen die für einen Wechsel der Halbleitungsart dargelegt wurden (siehe Kapitel 2.4) erfolgt der Wechsel der Halbleitungsart bei einem Wechsel der Kurvensteigung.

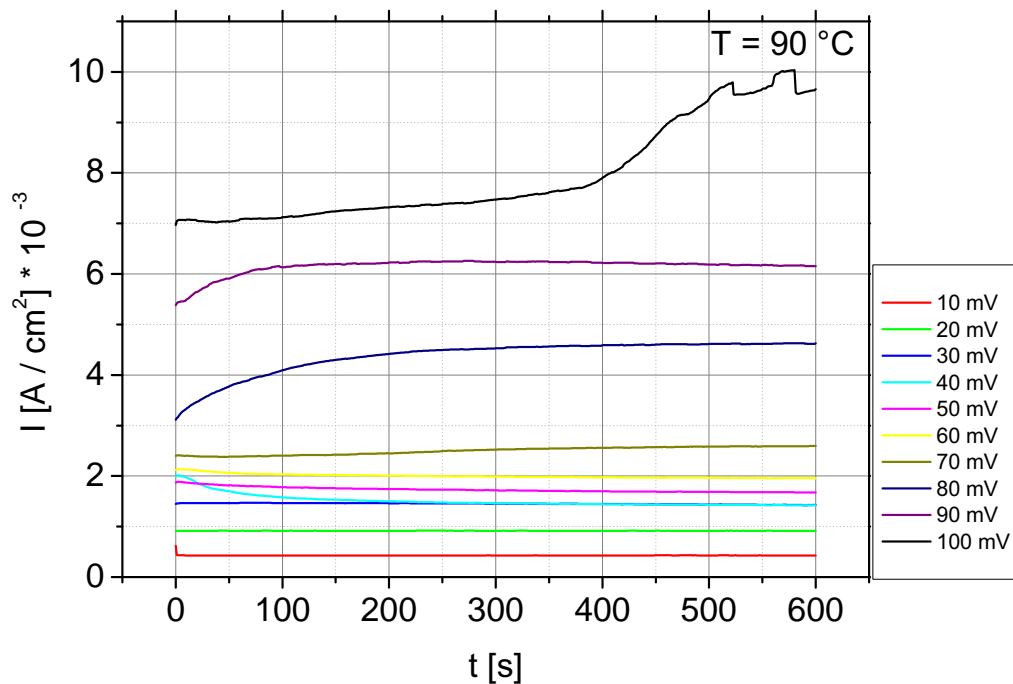


Abb. 4.7. *I-t* Diagramm der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei 90°C . Bei $U > 70\text{ mV}$ kommt es zu einer Zunahme der Leitfähigkeit, die p -Leitung wird verstärkt. Dies ist ebenfalls in dem zugehörigen U - I Diagramm ersichtlich **Abb. 4.3**.

Die durchgeführten stationären Polarisationsmessungen geben mehrere Hinweise auf einen Wechsel der Halbleitungsart, müssen aber differenziert betrachtet werden. Bei 70°C zeigt sich im zweiten Polarisationsdurchgang von -100 zu $+100\text{ mV}$ eine Plateaubildung zwischen $+40$ und $+60\text{ mV}$, die nicht reproduzierbar ist und nicht weiter bewertet werden kann. Die Erhöhung der Temperatur auf 90°C führt zur Ausbildung von zwei Plateaus. Das erste Plateau zwischen 0 und $+20\text{ mV}$ im Polarisationsdurchgang von -100 zu $+100\text{ mV}$ (siehe **Abb. 4.3**, Kurve *Ila.*) erfordert eine Interpretation unter Berücksichtigung der vorherigen Polarisationsexperimente der Probe. Die Betrachtung der Krümmung legt nahe, dass hier ein Wechsel der Halbleitungsart von p - zu n -Halbleitung vorliegt. Dem muss jedoch widersprochen werden, da der Wechsel der Steigung von positiv zu negativ auf eine Restübersättigung an Silber aus dem vorhergehenden Polarisationszyklus (von $+100$ auf -100 mV , Kurve *Ib.* in **Abb. 4.3**) zurückgeführt werden kann. Das zugehörige I - t Diagramm (**Abb. 4.7**) zeigt, dass sich die Probe im Gleichgewicht befindet, obwohl eine Übersättigung vorhanden ist. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Phasenbreite der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ eine leichte Abweichung von der idealen Stöchiometrie zulässt. Erst mit zunehmend höherer

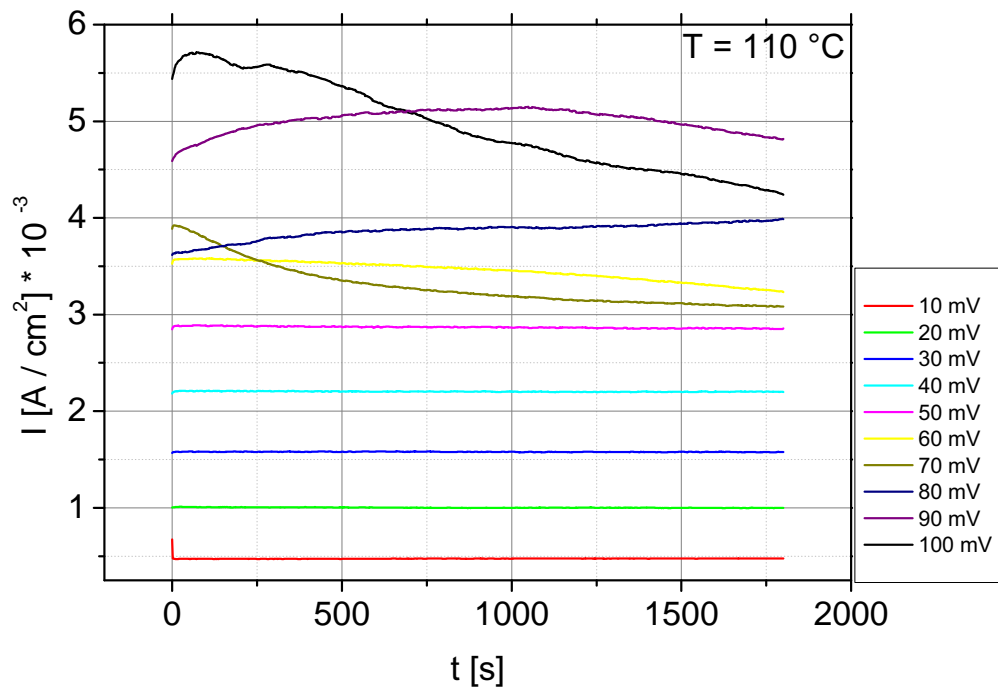


Abb. 4.8. I - t Diagramm der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei 110°C .

Spannung wird diese Übersättigung abgebaut.

Das zweite reproduzierbare Plateau zwischen +30 und +50 mV zeigt gemäß Gleichung (13) den Wechsel von p - zur n - und wieder zur p -Halbleitung. Bei höheren Temperaturen, $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Abb. 4.4**) und $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Abb. 4.5**), findet sich kein Hinweis auf einen Wechsel der Halbleitungsart.

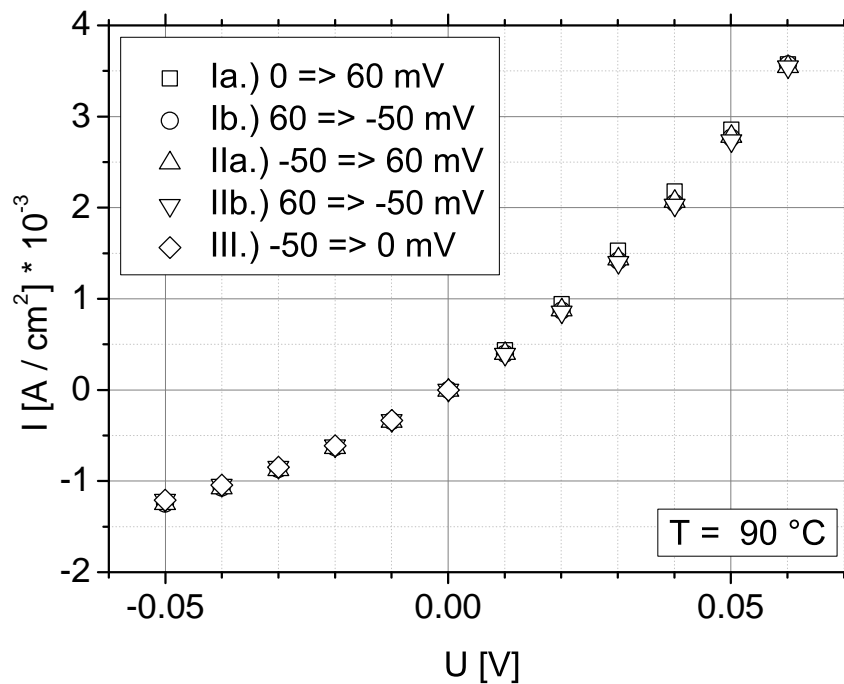


Abb. 4.9. Stationäre Polarisationsschleife nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entgegen des üblichen Polarisationfensters von -100 bis $+100$ mV wurde hier zwischen -50 bis $+60$ mV zyklisiert.

4.1.4 Elektronische Leitfähigkeit

Die Steigung in den stationären U-I Kurven ist gemäß Gleichung (12) proportional zur Elektronenleitfähigkeit. **Abb. 4.10** zeigt eine Auswertung der Steigungen aus den U-I Diagrammen der jeweiligen Temperaturen (siehe **Abb. 9.2**, **Abb. 9.1**, **Abb. 4.2**). Bei Temperaturen unter $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind im Spannungsbereich unter 50 mV stationäre Zustände beobachtbar und die Elektronenleitfähigkeit dementsprechend ableitbar. Im Spannungsbereich über 50 mV verhindern Hysteresevorgänge eine Auswertung der Elektronenleitfähigkeit. Für Temperaturen über $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt eine Verschiebung des Hysteresebereichs zu niedrigeren positiven Potentialen. Die in **Abb. 4.10** aufgetragene Elektronenleitfähigkeit als Funktion des chemischen Potentials des Silbers am Mikrokontakt (μ''_{Ag}) gegen die Spannung U ermöglicht Rückschlüsse auf die Beziehung zwischen der angelegten Spannung und dem chemischen Potential des Silbers μ''_{Ag} gemäß der Gleichung:

$$\mu''_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^0 - F \cdot U \quad (86)$$

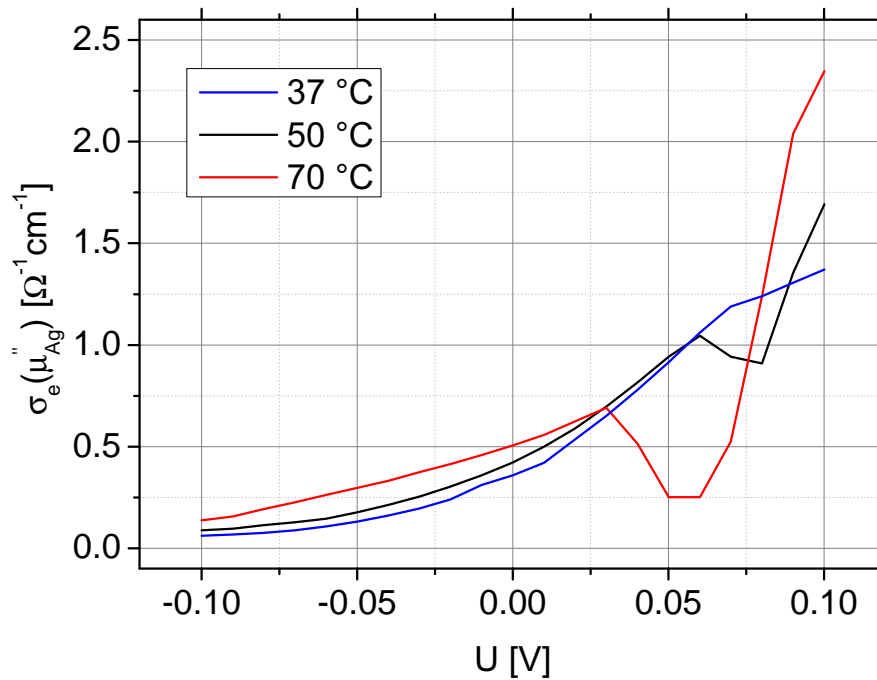


Abb. 4.10. Auftragung der elektronischen Leitfähigkeit gegen die angelegte Spannung.

Aus der Hebb-Wagner Methode erfolgt in der Konsequenz, dass das chemische Potential des Silbers durch die aufgebrauchte positive Spannung verringert wird. Folgend zeigt sich für 37, 50 und 70 °C eine zunehmende elektronische Leitfähigkeit. Die durchgeführten Messungen über 70 °C erlauben eine Betrachtung der Steigung (**Abb. 4.11**) ohne eine Auswertung der elektronischen Leitfähigkeit. Die Messungen bei 90, 110 und 120 °C ergeben, ähnlich der 70 °C Messung, einen Wechsel der Steigung innerhalb des Spannungsfensters von 0 bis 50 mV, der auf eine Übersättigung mit Silber im negativen Spannungsbereich und anschließender Auflösung bei einer Zellspannung zwischen 0 - 50 mV zurückzuführen ist.

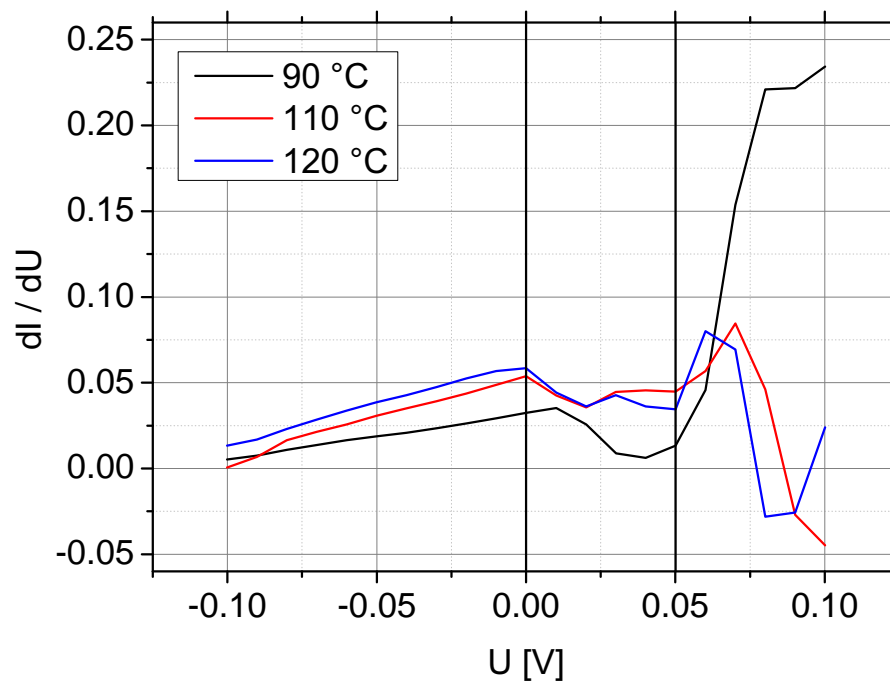


Abb. 4.11. Darstellung der Steigungen der U-I Diagramme des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ im Temperaturbereich von 90 bis 120 °C gegen die angelegte Spannung.

4.1.5 Coulometrische Titration

Durch das Verfahren der coulometrischen Titration sollte die Phasenbreite der Silbernichtstöchiometrie des vorliegenden $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ untersucht werden. Um einen definierten Ausgangszustand der Nicht-Stöchiometrie zu schaffen, erfolgte eine Vorpolarisation auf 100 mV bei einer Temperatur von 50 °C. Bei einer anschließenden Ruhephase stieg die Zellspannung in der Open Circuit Messung auf +134 mV mit einem Drift von +/- 1 mV über 3 Stunden (siehe **Abb. 4.14**, $\Delta\delta=0$).

Die Auswertung der coulometrischen Titration erfolgt auf Grundlage der U-t Diagramme die bei jeder galvanostatischen Phase erhalten wurden (für die 2. Titrationsreihe der galvanostatischen Phasen (siehe **Abb. 4.12**). Auf die galvanostatischen Phasen folgten Open Circuit Messungen (siehe **Abb. 4.13**) bei denen verfolgt wurde wie sich die Zellspannung, die am Ende einer jeden galvanostatischen Phase vorlag, nach Abschalten des konstanten Stroms verhält. Die so erhaltenen Spannungswerte wurden folgend in Relation zu der Veränderung der Nichtstöchiometrie gesetzt, woraus sich das $\Delta\delta$ -U Diagramm ergab (siehe **Abb. 4.14**).

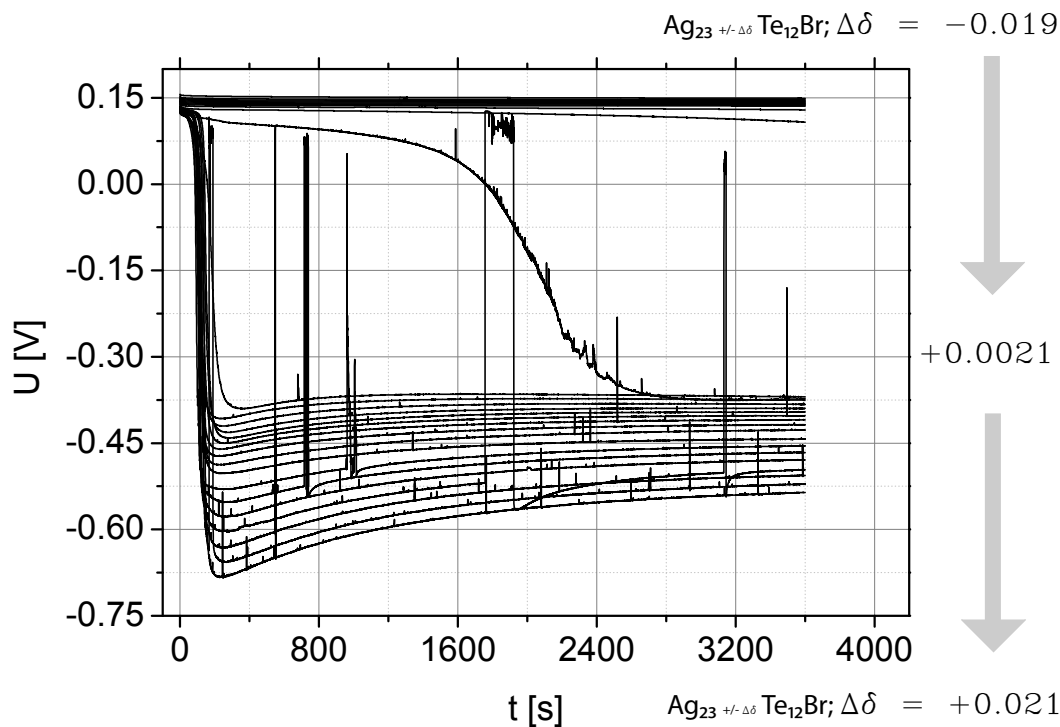


Abb. 4.12. U - t Kurven der coulometrischen Titrationsen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei $50\text{ }^\circ\text{C}$, Rücktitration (2. Titrationsreihe in **Abb. 4.14**) vom Silberdefizit ($\Delta\delta = -0.019$) zum Silberüberschuss ($\Delta\delta = +0.021$). Jede Titration erfolgt mit $1,25 \cdot 10^{-6}\text{ A}$ für 3600 Sekunden. Der Verlauf der Zellspannung $U(t)$ bei jeder einzelnen Titration wird durch einen Graphen wiedergegeben.

4.1.6 Schalteffekt bei Silberüberschuss

In **Abb. 4.14** zeigt sich, dass die Phasenbreite der Silbernichtstöchiometrie ein Silberdefizit von mindestens $\Delta\delta = -0,02$ toleriert ohne sich irreversibel zu zersetzen. Die Grenze des verträglichen Silberdefizits wurde innerhalb der durchgeführten Messungen nicht erreicht. Im Rahmen der Einstellung eines Silberüberschusses innerhalb der Verbindung, zeigt sich, dass hier nur eine geringe Übersättigung möglich ist. Bereits bei einer stöchiometrischen Abweichung von $\Delta\delta + 0,0021$ kommt es zu einer abrupten Abscheidung von metallischem Silber, die in **Abb. 4.14** zu erkennen ist. Deutlicher ist der Schaltvorgang im U - t Diagramm (**Abb. 4.12**) zu erkennen. Von einer Spannung von $+155\text{ mV}$ bis zu $+130\text{ mV}$ ist ein konstanter Einbau an Silber in die Verbindung zu erkennen. Bei Unterschreitung dieser Zellspannung kommt es zu einer rapiden Absenkung der Spannung der Verbindung von $+130\text{ mV}$ auf -375 mV . Mit folgenden Titrationschritten die ei-

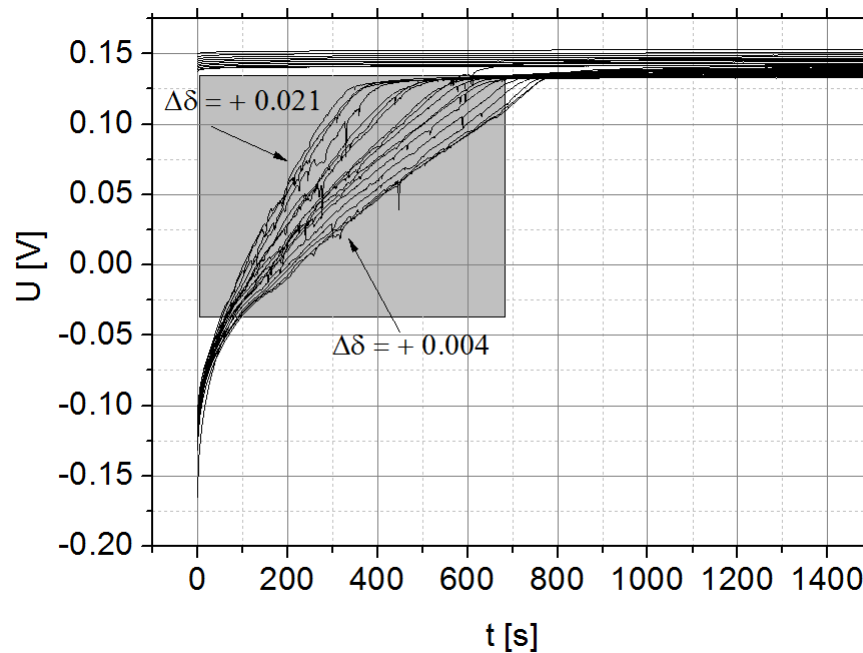


Abb. 4.13. Open Circuit Messungen die auf die galvanostatischen Phasen der 2. Titrationsreihe folgten. Das grau unterlegte Areal und der zugehörige Pfeil zeigen die Verringerung der Zeit, bis die Open Circuit Spannung erreicht wird, an. Je mehr Silber abgeschieden wurde, desto schneller wurde die Open Circuit Spannung erreicht. Die Temperatur betrug ebenfalls $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ne Änderung der Nicht-Stöchiometrie $\Delta\delta$ bis zu einem Maximalwert von $+0,021$ ansteigen ließen, zeigt sich eine Vergrößerung der Absenkung der Spannung zu Beginn der coulometrischen Titration auf bis zu -710 mV , welches offensichtlich auf eine abrupte Übersättigung an elementarem Silber zurückzuführen ist. Die Silberaktivität ist in für diesen Fall wesentlich größer als 1.

Die Erklärung der Absenkung der Spannung lässt sich über die Gleichung:

$$F \cdot U = - \left(\mu''_{\text{Ag}} - \mu^0_{\text{Ag}} \right) \text{ für } t \rightarrow \infty \quad (87)$$

herleiten. Für den vorliegenden Zellaufbau wird für die Erklärung der beobachteten Zellspannung die Annahme gemacht, das μ^0_{Ag} als Referenz konstant ist. Dies wird durch den Zellaufbau (siehe **Abb. 3.3**) gewährleistet. Das chemische Potential des Silbers, das an der Kontaktstelle zwischen der WE und der Probe vorliegt, wird hierbei als μ''_{Ag} bezeichnet. Für die Zellspannung folgt nach Glei-

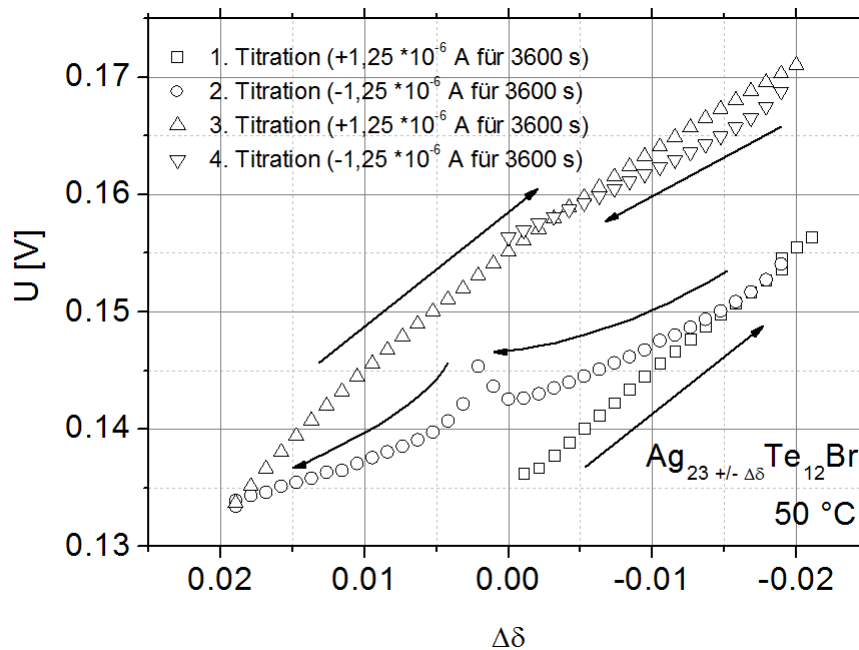


Abb. 4.14. $\Delta\delta$ - U Kurven der coulometrischen Titrations des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei $50\text{ }^\circ\text{C}$. Das Startpotential vor der ersten Titrationsreihe lag bei $+134\text{ mV}$. In der ersten Titrationsreihe wurde Silber aus der Probe herautitriert. Jede galvanostatische Phase der Titrationsreihen erfolgt mit $1,25 \cdot 10^{-6}\text{ A}$ für 3600 s an die sich eine 80 minütige Open Circuit Messung anschließt. Jeder Punkt steht für die Spannung und die zugehörige Nichtstöchiometrie die am Ende der Open Circuit Messung vorlag.

chung (87) somit:

$$\begin{aligned}
 U > 0 \text{ so gilt: } \mu''_{\text{Ag}} &< \mu^0_{\text{Ag}} \\
 U < 0 \text{ so gilt: } \mu''_{\text{Ag}} &> \mu^0_{\text{Ag}}
 \end{aligned}
 \tag{88}$$

Im folgenden geht mit dem zu beobachtenden Spannungsabsenkungen ein starker Zuwachs des chemischen Potentials des Silbers, μ''_{Ag} , sowie der Silberaktivität einher. Dies ist gleichbedeutend mit einer starken Zunahme der Konzentration an Silber. Bei Unterschreitung einer Zellspannung von 0 V gegen Silber als Referenz bedeutet dies eine Silberübersättigung. Durch die Übersättigung tritt eine Verbesserung der Elektronenleitfähigkeit in einem Teilbereich der Zelle hat. Dies führt zu dem beobachteten Schaltverhalten der Probe.

Bevor die Silberübersättigung eintritt ($\Delta\delta = +0,0021$), lag das gemessene Open Circuit Potential, nach jeder galvanostatischen Phase in der Silber in die Verbindung eintitriert wurde, am Ende der 80 minütigen Messzeit 2 mV niedriger als

am Ende der vorhergehenden Open Circuit Messung. Die Differenz zwischen der Spannung, die im stationären Zustand der galvanostatischen Phase und der Open Circuit Spannung gemessen wurde ist sehr gering.

Bei Einsetzen der Übersättigung zeigt sich eine große Differenz zwischen der Zellspannung am Ende der galvanostatischen Phase und der am Ende der folgenden Open Circuit Messung, die durch die Abscheidung von elementarem Silber in der galvanostatischen Phase verursacht wird. Innerhalb eines Zeitfensters von 300 - 600 Sekunden zu Beginn der Open Circuit Messung geht die Zellspannung von der Endspannung der galvanostatischen Phase auf die durch die Titration neu eingestellte Zellspannung zurück (siehe **Abb. 4.13**). Je negativer die Spannung, also je größer das positive $\Delta\delta$ des Silberüberschuss der coulometrischen Titration, desto kürzer ist die Zeit bis zum Erreichen der Open Circuit Spannung. Äquivalent zu den Messungen im Bereich des Silberdefizits liegt diese Zellspannung 2 mV unter der Zellspannung der vorherigen Open Circuit Messung.

4.1.7 Silberübersättigung und Stabilität der Silberphase

Die Betrachtung des Aufbaus der Kette zeigt, dass die Silberübersättigung an der Grenzfläche zwischen dem RbAg_4I_5 und der Probe stattfindet. Dies lässt sich aus einem Vergleich der Ionenleitfähigkeit des RbAg_4I_5 bei 50 °C, $\sigma_{\text{ion}} \sim 0,3 \text{ S/cm}$, mit der des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, $\sigma_{\text{ion}} \sim 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$, schließen. Beim Einbau des Silbers kommt es auf Grund der geringeren Ionenleitfähigkeit des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ zur Übersättigung an der Grenzfläche zwischen den betreffenden Verbindungen (**Abb. 4.15**). Deswegen muss Gleichung (87) für den vorliegenden Fall korrigiert werden. Die Zellspannung wird nicht mehr durch die Differenz zwischen μ''_{Ag} und μ^0_{Ag} definiert, sondern es muss das chemische Potential des Silbers in der übersättigten Phase betrachtet werden. Dies wird im folgenden als μ'_{Ag} bezeichnet. Um das Verhalten der elektrochemischen Kette zu erklären, ist es nötig den Verlauf der galvanostatischen Phasen und der folgenden Open Circuit Messungen zu diskutieren (**Abb. 4.13**). Es zeigt sich folgendes Verhalten: Der Verlauf innerhalb der ersten 100 Sekunden der galvanostatischen Phase bei Silberübersättigung (**Abb. 4.12**) zeigt nach dem Abfall der Zellspannung ein asymptotisches Verhalten, das einer Gleichgewichtsspannung, der Potentialdifferenz zwischen μ'_{Ag} und μ^0_{Ag} , entgegenläuft. Je stärker die Silberübersättigung und die Absenkung der Spannung, desto länger dauert es bis sich das asymptotische Verhalten der Gleichgewichtsspannung in der galvanostatischen Phase annähert.

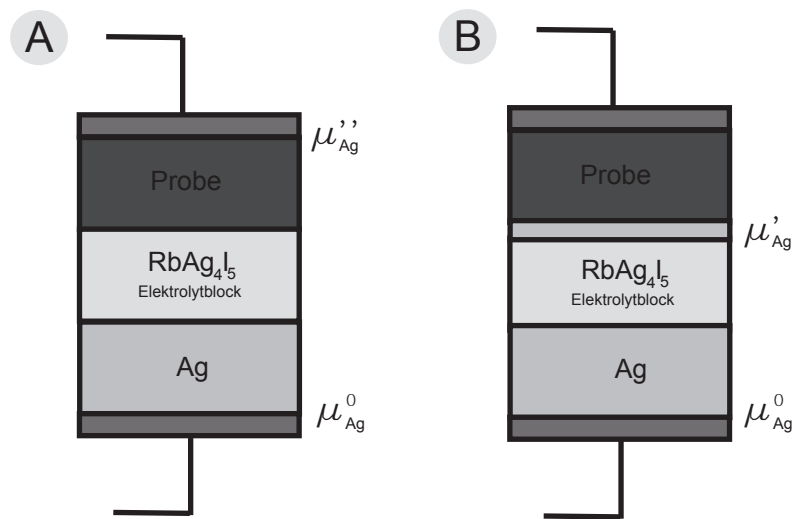


Abb. 4.15. Schematische Darstellung vor und nach der Silberreduktion zwischen dem $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ und dem RbAg_4I_5 .

Die Einstellung der Gleichgewichtsspannung kann folgenderweise erklärt werden. Es finden zwei gegenläufige Prozesse des Silbertransports statt. Einerseits findet eine Silberübersättigung an der Grenze zwischen RbAg_4I_5 und $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ statt und es wird durch die galvanostatische Versuchsführung kontinuierlich weiteres Silber antransportiert, andererseits findet ein Abtransport des Silbers in das Volumen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ statt. Die Gleichgewichtsspannung erklärt sich durch die Konzentration an Silber innerhalb des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$. Kann sich noch Silber lösen, so verschiebt sich das Potential in Richtung positiver Spannungen. Für den Fall, dass sich kein Silber mehr lösen kann und Silberabscheidung eintritt, würde die Zellspannung 0 mV betragen. Die Übersättigung und evtl. Abscheidung des Silbers kommt mit dem Ende der galvanostatischen Phase zum Erliegen. Es folgt in der anschließenden Open Circuit Messung die Resorption des Silbers, welches sich zwischen den beiden Blöcken aus $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ und RbAg_4I_5 abgeschieden hat. Der diffusionskontrollierte Vorgang zeigt sich im grau hinterlegten Bereich von **Abb. 4.13**.

4.1.8 Korrektur der Nichtstöchiometrie $\Delta\delta$

Die Resorption des Silbers in beide Blöcke führt zu einer Abnahme des chemischen Potentials des Silbers in der abgeschiedenen Phase gemäß der Gleichung:

$$\mu_{\text{Ag}}' = \mu_{\text{Ag}}^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{c'}{c_0} \quad (89)$$

Die Ausgangskonzentration c_0 bezeichnet hier die Konzentration an Silber, die gegen Ende der coulometrischen Titration in der reduzierten Silberphase vorhanden ist. Mit der vollständigen Auflösung des Silbers ($c_0 = 0$) wird das Gleichgewichtspotential in der Open Circuit Messung erhalten.

Die Auflösung des Silbers in beiden Verbindungen ist wie bereits erwähnt im Verlauf des $U - \Delta\delta$ Diagramms (**Abb. 4.14**) ersichtlich. Hier zeigt sich eine Diskrepanz zwischen der Spannung von +135 mV, die zu Beginn der coulometrischen Titration bei einem $\Delta\delta$ von 0 gemessen wird, und der Spannung von +155 mV, die nach zwei Titrationsreihen bei einem erneuten $\Delta\delta$ von 0 gemessen wird. Die erste Titrationsreihe erzeugt ein Silberdefizit innerhalb der Probe. Es zeigt eine lineare Relation zwischen der Nichtstöchiometrie des Silbers und der gemessenen Zellspannung. Der Graph der 2. Titrationsreihe, der Rücktitration, zeigt eine Steigungsdifferenz. Diese lässt sich auf die langsamere Einbaugeschwindigkeit des Silbers in das $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ zurückführen. Dieser Effekt zeigte sich bereits in den Hysteresereisierungen der durchgeführten stationären Polarisationsmessungen (vgl. 4.1.1). Sobald die coulometrische Titration einen Silberüberschuss herbeiführt, ist die Randbedingung des linearen Zusammenhangs zwischen Nichtstöchiometrie und Spannung nicht mehr gegeben, da ebenfalls eine Diffusion in das RbAg_4I_5 erfolgt. Unter Berücksichtigung der wesentlich höheren Ionenleitfähigkeit des RbAg_4I_5 lässt sich die Annahme machen, dass dort primär überschüssiges Silber gelöst wird. Die Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ nimmt nur so viel Silber auf bis die Nichtstöchiometrie $\Delta\delta$ gleich 0 ist, was ebenfalls der Obergrenze der Phasenbreite in Bezug auf den Silberüberschuss darstellt. Daraus folgt, dass die Nichtstöchiometrie, die bei dem Spannungswert von +135 mV, der zu Beginn der ersten coulometrischen Titration vorliegt, mit der Nichtstöchiometrie am Ende der zweiten coulometrischen Titration, trotz der unterschiedliche Spannung, identisch ist. Die Änderung der Nichtstöchiometrie des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ am Ende der zweiten Titration beträgt nicht +0,021 sondern real 0. Dies lässt sich zeigen, indem eine Korrektur der Nichtstöchiometrie um -0,021 der dritten Titration durchgeführt wird

und die Zellspannungen der ersten und dritten Titration verglichen werden (vgl. **Abb. 4.16**).

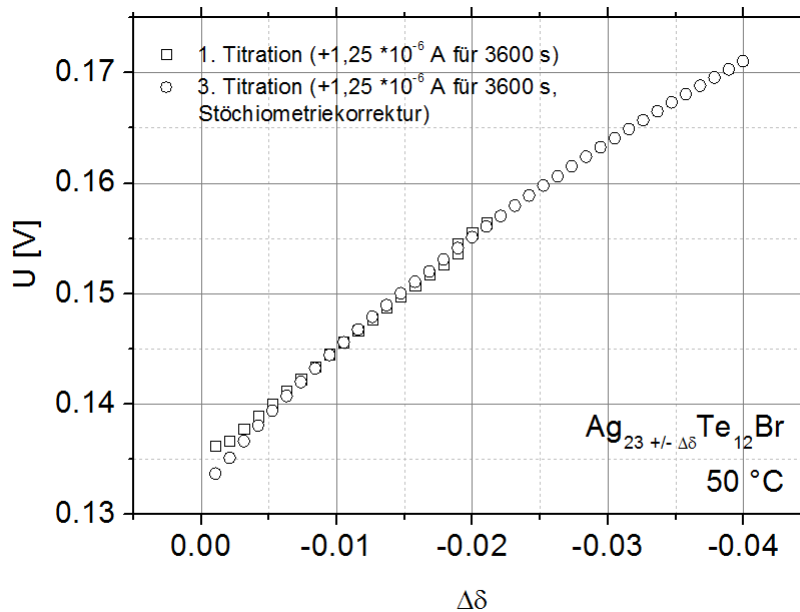


Abb. 4.16. Verlauf der ersten coulometrischen Titration und der korrigierten dritten Titration. Die $\Delta\delta$ Werte wurden um 0,021 erhöht um den Verlauf zu zeigen, der bei der Annahme vorliegt, dass im zweiten Titrationsschritt ausgeschiedenes Silber nur geringfügig innerhalb der Phasenbreite aufgenommen wird, während primär ein Einbau in das RbAg_4I_5 erfolgt.

4.1.9 Silberaktivität

Aus den bereits beobachteten Zusammenhängen zwischen der Zellspannung und dem chemischen Potential des Silbers (siehe 4.1.1) lässt sich ebenfalls die Beziehung zwischen der Zellspannung und der Aktivität a des Silbers herleiten. Dem liegt folgende mathematische Beziehung zugrunde:

$$F \cdot U = -(\mu_{Ag}(x) - \mu_{Ag}^0) = -R \cdot T \cdot \ln a_{Ag}(x) \quad (90)$$

Die Temperaturangabe erfolgt in der absoluten Temperatur, F bezeichnet die Faradaykonstante, U die Zellspannung und R die universelle Gaskonstante. Für die Zellspannung ergibt sich entsprechend:

$$U = -\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{Ag}(x) \quad (91)$$

Aus Gleichung (91) folgt, dass bei negativen Zellspannungen die Silberaktivität größer als eins ist, was einer Silberübersättigung entspricht. Positive Zellspannungen bedeuten entsprechend eine Aktivität kleiner eins, was einem Silberdefizit entspricht.

Für die temperaturabhängige Bestimmung der Silberaktivität wurde eine Vorpolarisation auf 100 mV bei 50 °C durchgeführt (siehe **Abb. 4.17**). Die Polarisationsspannung von 100 mV ergab sich empirisch für die gemessenen Proben und zeigten gleichzeitig die obere Existenzgrenze der Phasenbreite in Bezug auf den Silberüberschuss. In vorhergehenden Polarisationsversuchen mit Spannungen unter 100 mV lies sich keine konstante Silberaktivität bei konstantem Potential und konstanter Temperatur einstellen. Die empirisch ermittelte konstante Zellspannung ist des Weiteren abhängig von etwaigen synthesebedingten Stöchiometrievariationen. Ausgehend von 50 °C erfolgte eine Abkühlung auf 35 °C als Starttemperatur für das Temperaturramping. Die Zellspannung verblieb während des Abkühlvorgangs auf 100 mV was als weiteres Indiz für die obere Existenzgrenze der Phasenbreite in Bezug auf den Silberüberschuss gesehen werden kann. Mit steigender Temperatur (*Temp.zyklus 1*, **Abb. 4.17**) folgt ein Anstieg der Zellspannung unter gleichzeitiger Abnahme der Silberaktivität. Zwischen 110 und 120 °C sinkt die Zellspannung von 175 auf 170 mV, entsprechend steigt die Silberaktivität. In der Abkühlphase (*Temp.zyklus 2*) kommt es von 120 zu 100 °C zu einem Anstieg der Zellspannung auf 180 mV. Die Zellspannung bleibt die gesamte Abkühlphase bei 180 mV und unterschreitet diese erst ab 35 °C. In der

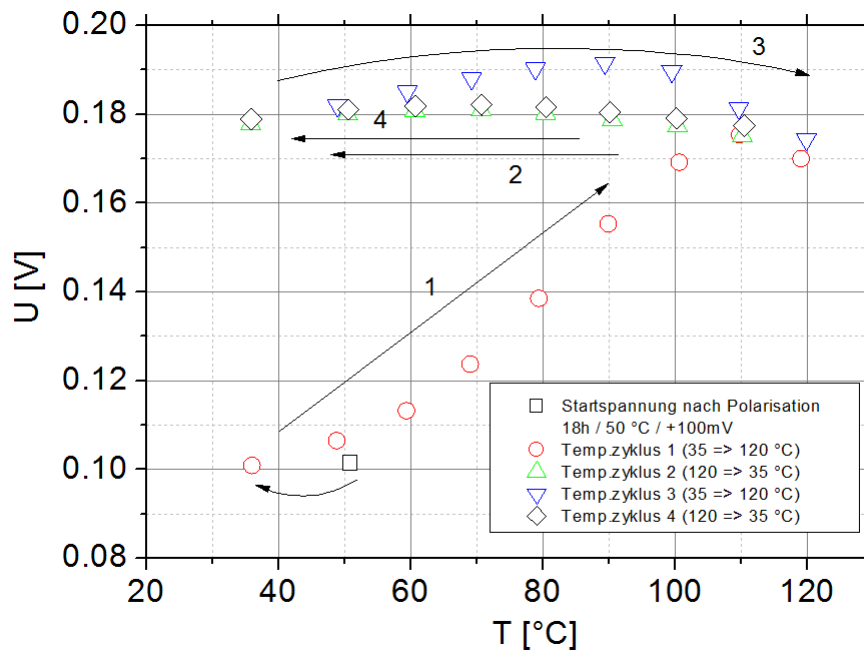


Abb. 4.17. Open Circuit Diagramm zur Bestimmung der Silberaktivität. Jeder Messpunkt entspricht der Zellspannung zwei Stunden nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts der Probe. Die Open Circuit Messungen folgten einer Vorpolarisation auf 100 mV für 18 Stunden bei 50 °C.

zweiten Aufheizphase (*Temp.zyklus 3*) kommt es zu einem erneuten Anstieg der Zellspannung, die sich durch eine weitere Senkung des chemischen Potentials des Silbers erklären lässt. Nähert sich die Temperatur erneut dem Fenster zwischen 110 und 120 °C, so fällt die Zellspannung erneut auf Grund des Wechsels der Halbleitungsart ab. Die folgende Abkühlphase zeigt ein der ersten Abkühlphase äquivalentes Verhalten.

Es ist ersichtlich, dass eine starke Differenz zwischen erster und zweiter Aufheizphase bezüglich des chemischen Potentials und der Aktivität des Silbers vorliegt. Ein hypothetischer Erklärungsansatz wäre ein Phasenwechsel oder eine reversible Zersetzung in eine binäre Silbertelluridphase. Die Reversibilität konnte experimentell nachgewiesen werden. Ein thermisch induzierter Phasenwechsel ist für die Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bis zur Zersetzung nicht bekannt. Für die Zersetzung in eine silberärmere Phase spricht die hohe konstante Spannung, die während der Abkühlphase beobachtet werden konnte.

4.1.10 Diffusionskoeffizienten

Mittels der theoretischen Grundlagen, die in 2.4.8 erläutert wurden, erfolgte eine Auswertung der Einschaltmessungen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ aus der Auftragung von $\ln(|R(t) - R(0)|)$ gegen $1/\sqrt{t}$ (siehe **Abb. 4.18**). Ein Vergleich der ionischen Leit-

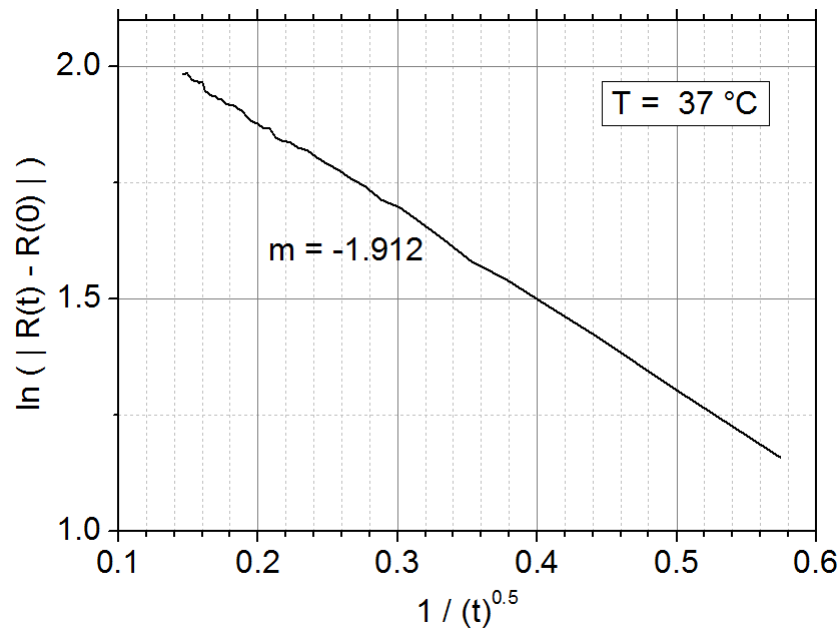


Abb. 4.18. Auftragung von $\ln(|R(t) - R(0)|)$ gegen $1/\sqrt{t}$ bei $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Bestimmung der Steigung. Diese dient entsprechend der theoretischen Grundlagen in 2.4.8 zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten.

fähigkeiten mit den elektronischen Leitfähigkeiten (4.1.4) zeigte, dass die dominierende Leitfähigkeit die Elektronenleitfähigkeit ist, so dass diese Lösung des 2.Fickschen Gesetzes für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten verwendet wurde. Für die Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ konnten Diffusionskoeffizienten für $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden. Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bei höheren Temperaturen war nicht möglich, da hier die Beziehung zwischen der Silberkonzentration und dem zu messenden Strom nicht gegeben war. Es zeigte sich kein thermodynamisches Gleichgewicht innerhalb der Probe. Eine Auflistung der theoretischen und praktisch ermittelten Diffusionskoeffizienten findet sich in **Tab. 7**. Für $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ lässt sich ein Diffusionskoeffizient von $2,69 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sowie für $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ von $1,96 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ermitteln. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung zu den Näherungswerten mittels der Einstein Gleichung. Die Einstein Gleichung (31) ermöglicht eine Abschätzung der Diffusionskoeffizienten, sofern der Kontaktradius und die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts-

Tab. 7. Zusammenfassung der Diffusionskoeffizienten des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$

Temperatur	D_{Messung}	$D_{\text{Abschätzung}}$
37 °C	$2,69 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$7,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
50 °C	$1,96 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$2,8 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

zustands bekannt sind. Unter Verwendung eines Kontaktradius von $75 \mu\text{m}$ lässt sich für 37 °C ein Diffusionskoeffizient von $7,0 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und für 50 °C von $2,8 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ abschätzen.

4.2 Untersuchungen der heterohalogenid-teilsubstituierten $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ Verbindungen

Auf Grundlage des Ausgangssystems $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ wurde eine Reihe an teilsubstituierten Varianten mittels der stationären Polarisationsmessung untersucht. Zielsetzung war eine schnelle, qualitative Überprüfung der elektrochemischen Eigenschaftsänderungen die durch die Substitution mit weiteren Halogeniden innerhalb des Ausgangssystems auftreten können. Unter dieser Voraussetzung wurden die Proben innerhalb eines Spannungsfensters von 0 - 100 mV polarisiert. Eine Übersicht der untersuchten Zusammensetzungen findet sich in **Tab. 8**. Da die Substitute nur geringfügige Abweichungen vom Ausgangssystem $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ haben, werden hier gezielt die Abweichungen betrachtet.

Tab. 8. Auflistung der substituierten $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ Verbindungen

Verbindung
$\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$
$\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$
$\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$

4.2.1 Untersuchung des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$

Die durchgeführten stationären Polarisationsmessungen ergeben leichte Differenzen zum Ausgangssystem $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$. Bei 37 °C (siehe **Abb. 4.19**) zeigt die stationäre Polarisationsmessung Hystereseerscheinungen. Dies kann als Hinweis auf einen Phasenübergang gesehen werden, DSC Daten lagen zur Überprüfung nicht vor. Der weitere Verlauf der stationären Polarisationsmessungen ist äquivalent zum $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$. Eine Übersicht der ermittelten U-I Diagramme findet sich in 9.2.

4.2.2 Untersuchung des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x$, $x = 0.1, 0.2$

Die Teilsubstitution des Bromids gegen Chlorid zeigt verschiedene Auswirkungen. Bei 37 °C zeigt sich bei beiden Substitutionsgraden eine geringe Hysterese.

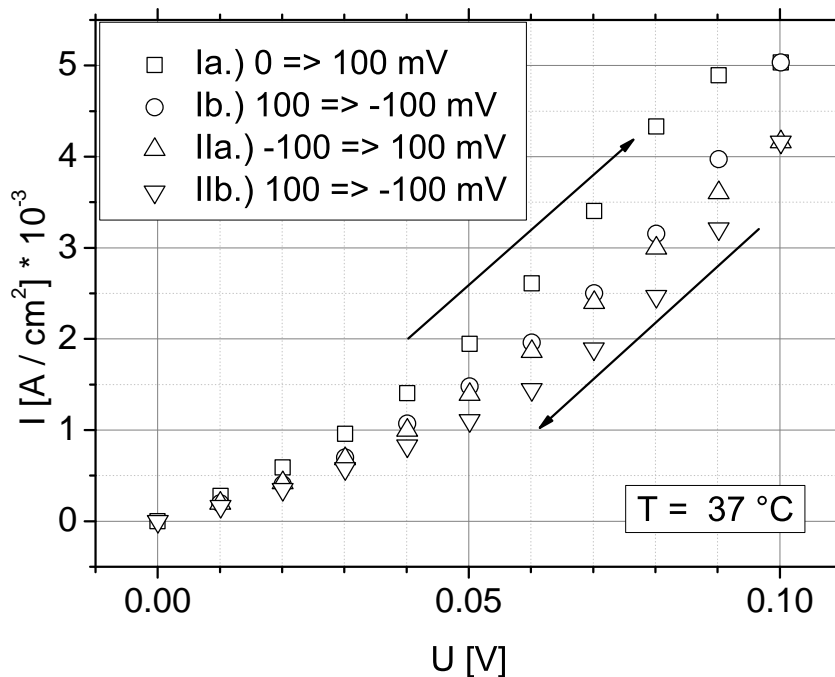


Abb. 4.19. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{10}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$ bei 37°C .

Von Interesse ist der höhere gemessene Strom ab 50°C bei beiden Substitutionsverhältnissen ($x = 0,1$ und $0,2$). Die entsprechenden U-I Diagramme finden sich in Kapitel 9.3 und 9.4. Exemplarisch soll die weitere Beschreibung für die Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ erfolgen. Die Aussagen, die hier getroffen werden, lassen sich direkt auf die Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ übertragen. Bei 90°C (siehe **Abb. 4.20**) zeigt sich ein, im Vergleich zum $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, stärkerer Sprung im Strom ab 70 mV Polarisationsspannung. Der Strom liegt um eine Dekade höher. Die höheren Ströme finden sich auch im Verlauf der Polarisation bei höheren Temperaturen. Entsprechend zeigt sich durch die Chloridteilsubstitution eine höhere Elektronenleitfähigkeit. Ein direkter Unterschied zum Ausgangssystem $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ findet sich im U-I Diagramm bei 120°C . Es zeigt sich zwischen 40 und 60 mV ein Sprung um eine Dekade im gemessenen Strom. Dieser findet sich zusammen mit der auftretenden Hysterese während der Rückpolarisation nicht beim Ausgangssystem $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$.

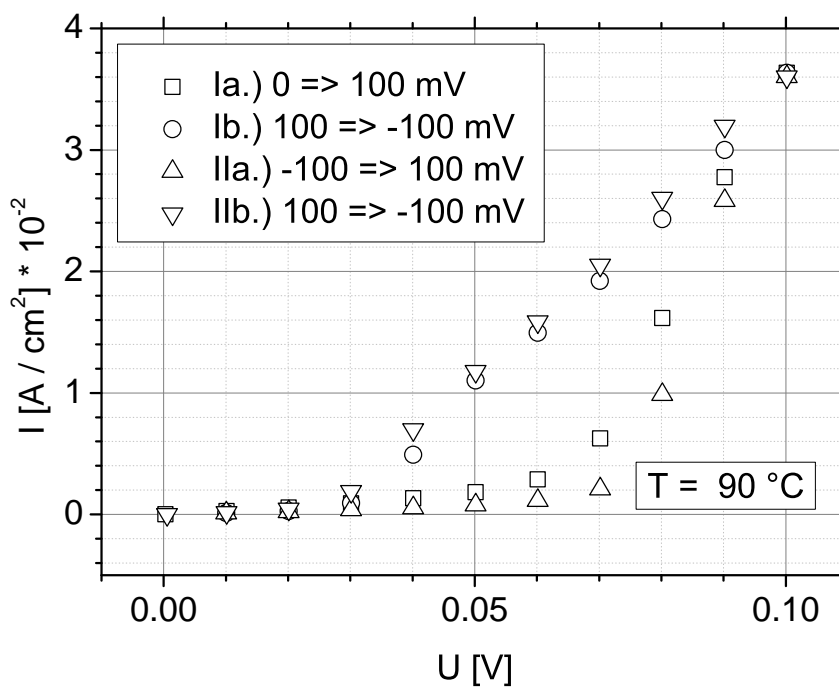


Abb. 4.20. Stationäre Polarisationssmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{10}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

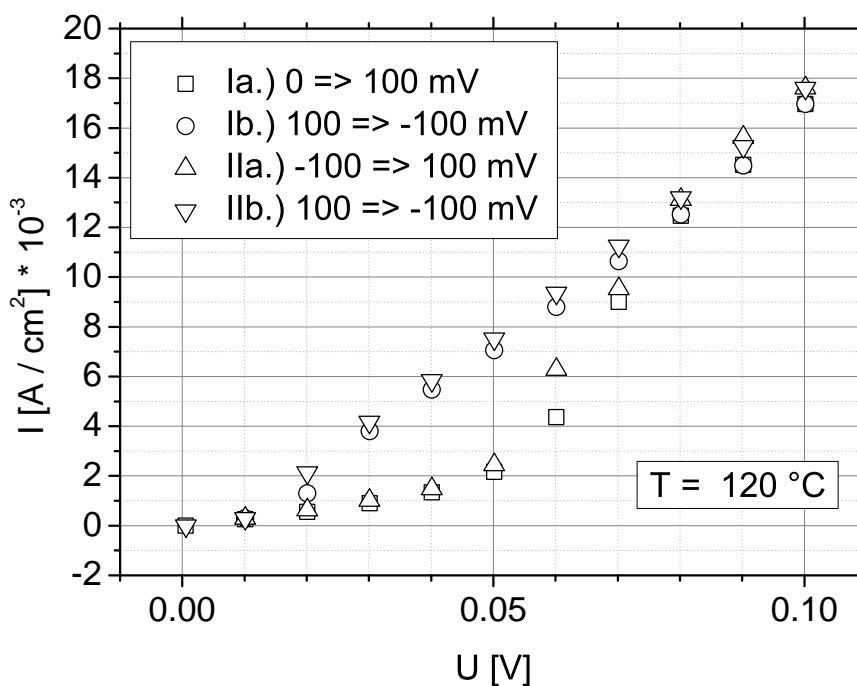


Abb. 4.21. Stationäre Polarisationssmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{10}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3 Untersuchung des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$

Die Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ ist eine chloridteilsubstituierte Variante der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$, deren elektrochemische Eigenschaften in [Jan08] publiziert wurden. Im Rahmen der Untersuchung des Einflusses der Teilsubstitution des Bromids durch Chlorid wird hier gezielt auf eine Veränderung des Temperaturbereichs des *pnp*-Wechsels geachtet. Dieser lag beim Ausgangssystem $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ bei 110 °C.

Die Wahl der gemessenen Temperaturen erfolgte hier analog zu den Untersuchungen des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$, zusätzlich wurden noch DSC Daten berücksichtigt die von der Arbeitsgruppe Nilges erfasst wurden (siehe **Abb. 4.22**) um Messungen innerhalb der Phasenübergänge zu vermeiden. Ein besonderes Augenmerk gilt

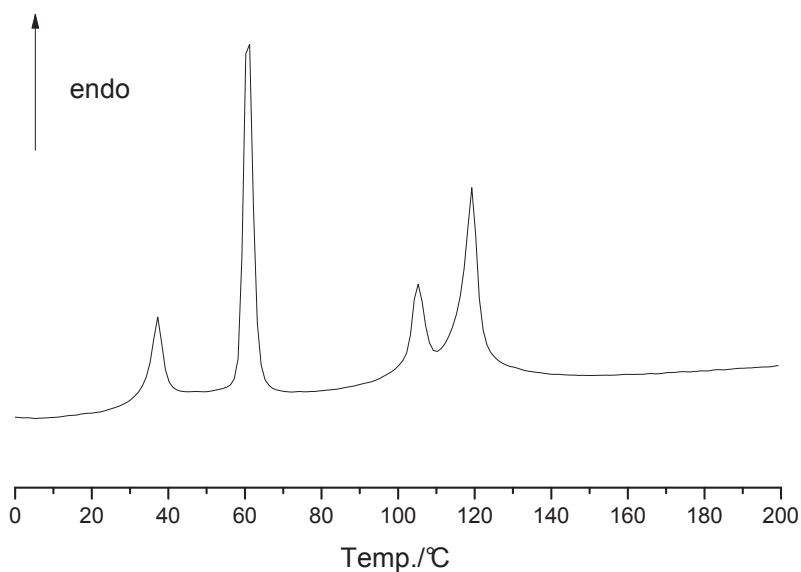


Abb. 4.22. DSC Messung der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$. Diese Grafik wurde von Malte Giller, AG Nilges zur Verfügung gestellt.

hierbei einem möglichen Wechsel der Halbleitungsart bei 110 °C, wie er für das $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ bekannt ist, und ob dieser innerhalb des schmalen Bereichs zwischen den Phasenübergängen nachweisbar ist. Die DSC Daten zeigen bei 110 °C, dass es zwei benachbarte Phasenwechsel gibt, die für das $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ nicht aufzutrennen sind, da dort der breite Phasenübergang von β - zu α - Phase stattfindet.

4.3.1 Stationäre Polarisationsmessungen

Die Verbindung zeigt während der stationären Polarisationsmessungen bei 40 °C (Abb. 4.23) Hystereseeffekte, die eine weitere Aussage erschweren. Der Verlauf

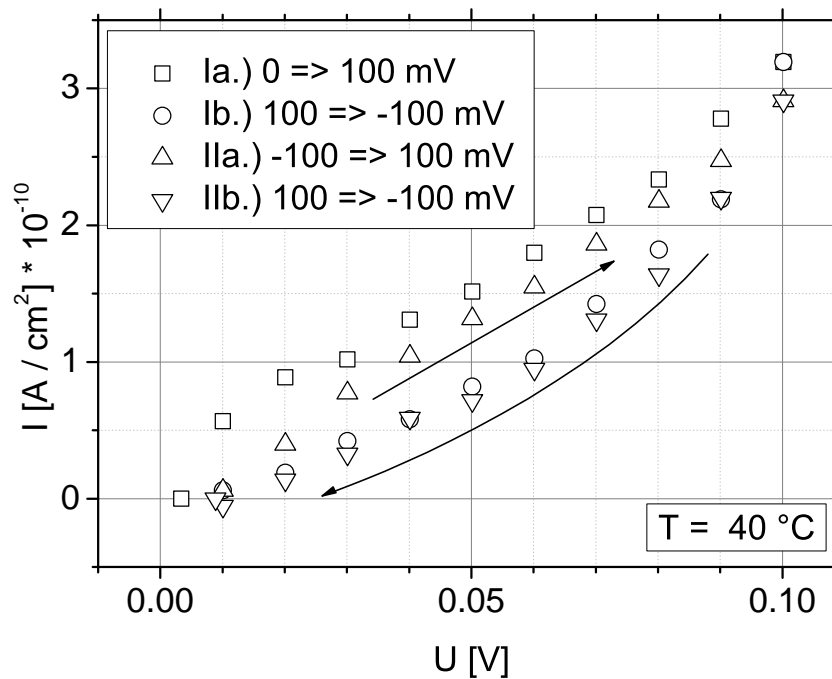


Abb. 4.23. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ bei 40 °C.

der U-I Diagramme von 70 °C (Abb. 4.24), 80 °C (Abb. 9.20) und 90 °C (Abb. 9.21) zeigen das Verhalten eines inversen Schottkykontakts mit zunehmender Hysterese. Bei 110 °C (Abb. 4.25) zeigt sich ein besonderes Verhalten, über weite Bereiche der Polarisierung hinweg ist der Strom nahezu konstant. Aus dem zugehörigen I-t Diagramm der ersten Polarisierung zeigt sich (Abb. 4.26), dass bei 80 mV ein Anstieg des Stroms stattfindet der sich durch den Phasenwechsel erklären lässt.

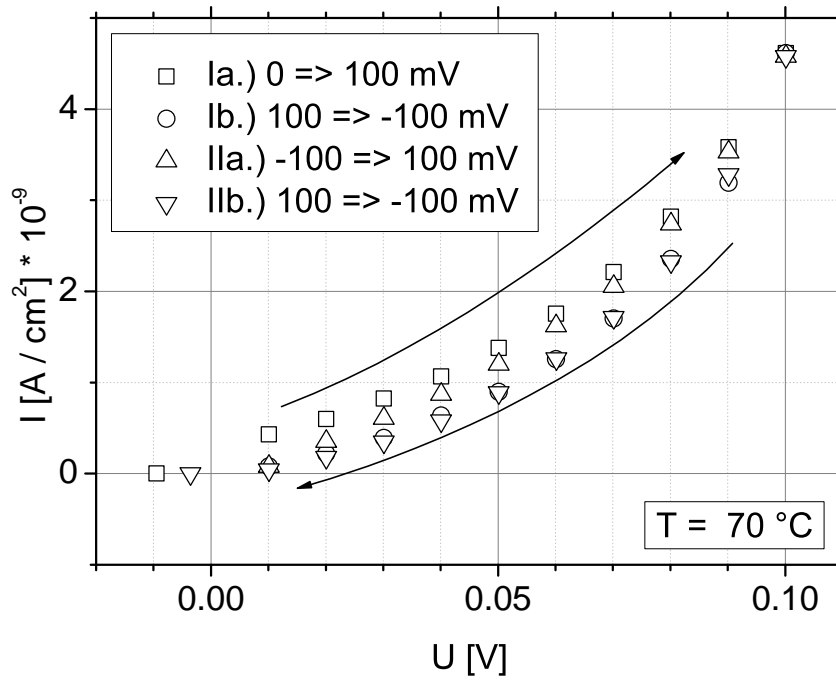


Abb. 4.24. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

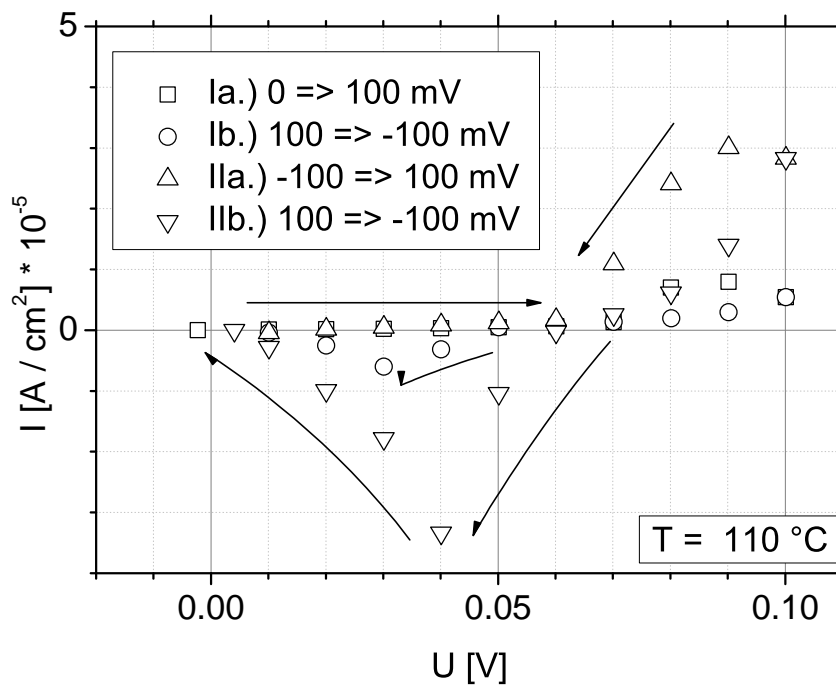


Abb. 4.25. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

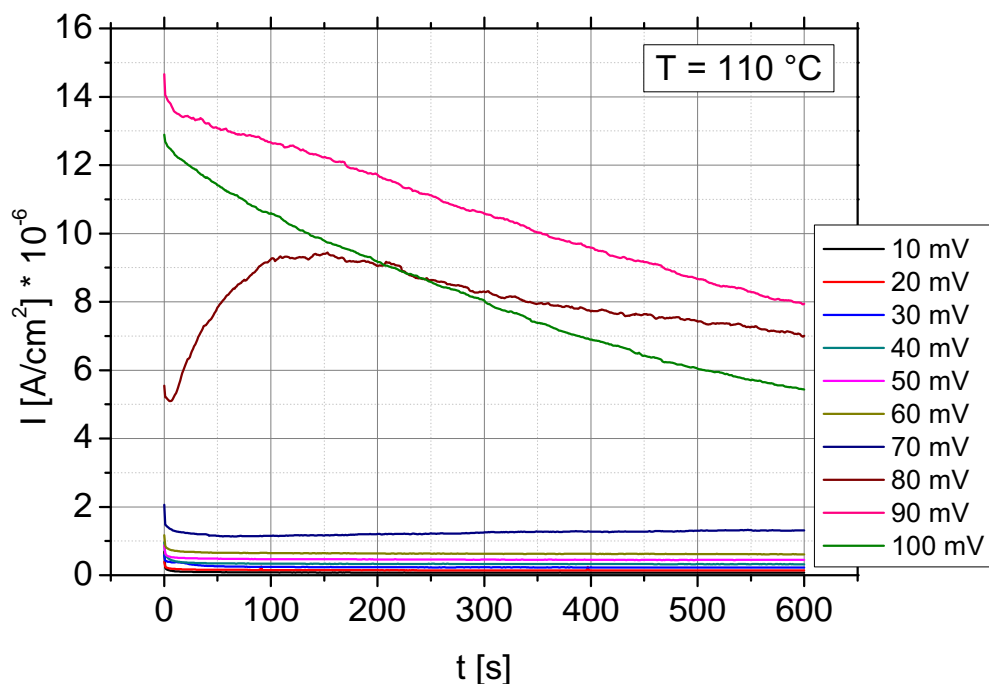


Abb. 4.26. I-t Diagramm der ersten stationären Polarisation der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ bei 110°C .

4.3.2 Betrachtung der Hysterese und der Phasenwechsel bei 110°C

Die auftretende Hysterese bei 40°C lässt sich durch die Nähe der Messtemperatur zur Phasenumwandlung erklären, während die zunehmende Hysterese von 70°C zu 90°C sich äquivalent zur Hysterese bei $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ im selben Temperaturbereich durch den Ausbau des koordinierenden Silbers zwischen den $[\text{Te}_4]$ Einheiten und den langsameren Einbau erklären lässt. Dies lässt sich, äquivalent zum $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ und $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, auf die abnehmende Silberkonzentration der $[\text{Te}_4]$ assoziierten Silberionen zurückführen. Durch den Ausbau der koordinierten Silberionen kommt es zu einer Relaxation und Reduktion der $[\text{Te}_4]$ Einheiten. Dieser reversible Prozess ist geschwindigkeitsbestimmend für den Silbereinbau der Rückpolarisation.

Innerhalb des I-t-Diagramms bei 110°C (Abb. 4.26) zeigt sich ein sprunghafter Anstieg des gemessenen Stroms ab einer Polarisationsspannung von 80 mV . Dies lässt sich unter Berücksichtigung der DSC Daten als Phasenübergang interpretieren. Eine Aussage über den Wechsel der Halbleitungsart von p - zu n -Halbleitung kann im Gegensatz zum Ausgangssystem $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ nicht getroffen werden, da durch den Phasenwechsel ein eventuell vorhandener Wechsel nicht

aus den Daten der stationären Polarisationsmessung abgeleitet werden kann. Durch den Phasenwechsel erfolgt ein kontinuierlicher Ionenstrom der einen variablen Konzentrationsgradienten verursacht. Hieraus folgt die beobachtete Varianz der Stromstärke bei angelegten Zellspannungen ab 80 mV.

Die durchgeführte Rückpolarisation zeigt ein hysteresebelastetes Verhalten, welche im zweiten Zyklus stärker als im ersten Zyklus zu beobachten ist. Während der Rückpolarisation (*Iib.*, *Abb. 4.26*) fällt die Stromstärke in den negativen Bereich ab. Dies kann auf den Phasenübergang zurück geführt werden, der bei der ersten Polarisation bereits durchlaufen wurde. Die negativen Stromstärken deuten eine Reduktion der Silberionen zu elementarem Silber an. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Silber nicht so schnell eingebaut werden kann wie es durch die stationäre Polarisationsmessung antransportiert wird. Erst mit Abschluss der Phasenumwandlung, und der damit einhergehenden Neubildung der $[Te_4]$ Einheiten, erfolgt ein Einbau des Silbers. Dies zeigt sich in der steigenden Stromstärke bei sinkender Polarisationsspannung.

4.3.3 Elektronische Leitfähigkeit

Die Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit erfolgte analog zu der in 4.1.4 beschriebenen Methode. Für 40 °C und über 90 °C war die Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeiten nicht möglich, da die Voraussetzung des stationären Zustands der $I - t$ Messungen nicht gegeben war. Die Auswertung der Steigungen aus den $U - I$ Diagrammen erwies sich ebenfalls als nicht aussagekräftig, da hier die Einflussnahme durch den Phasenübergang zu sehen war. Der Vergleich der Elektronenleitfähigkeit des $Ag_{10}Te_4Br_{2.7}Cl_{0.3}$ mit der des unsubstituierten Systems zeigte eine Verschlechterung der elektronischen Leitfähigkeit um eine Dekade. Das Verhalten im Bereich zwischen 70 und 90 °C entsprach dem eines p -Halbleiters, wie es auch für das Ausgangssystem zu beobachten war.

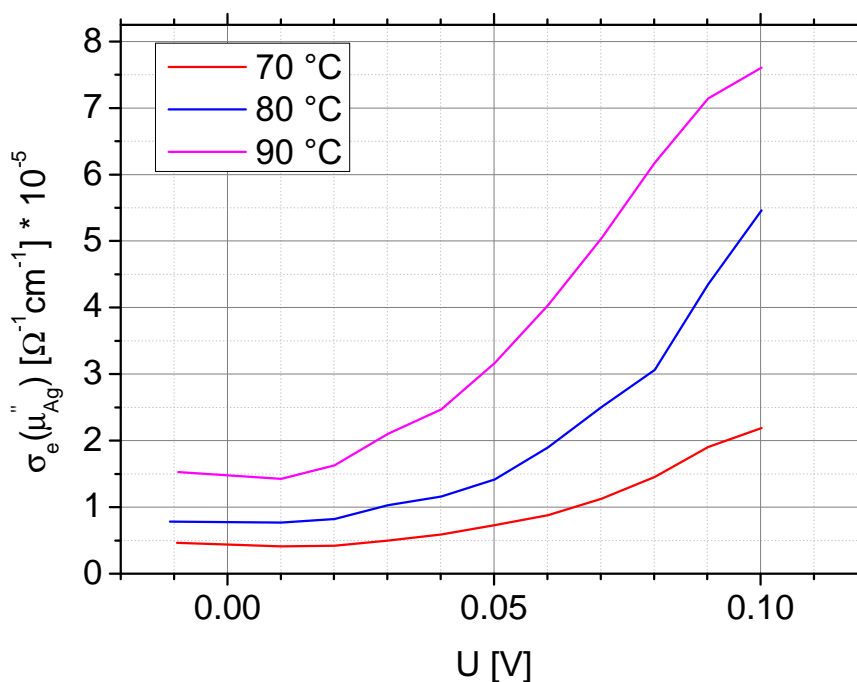


Abb. 4.27. Elektronenleitfähigkeiten der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ von 70 - 90 °C.

4.3.4 Diffusionskoeffizienten

Die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten erfolgte gemäß der Theorien für dominierende Elektronenleitfähigkeit und dominierende Ionenleitfähigkeit in Kapitel 2.4.8. Der für die Berechnung verwendete Durchmesser des Mikrokontakts betrug 75 Mikrometer. Ein Vergleich der Elektronenleitfähigkeit des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ (siehe **Abb. 2.10**) mit den elektronischen Leitfähigkeiten der substituierten Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ zeigt einen starken Einbruch der Elektronenleitfähigkeit. Es kann nicht mehr sicher davon ausgegangen werden, dass die dominierende Leitfähigkeit die Elektronenleitfähigkeit ist. Für die substituierte Verbindung liegen keine Messungen der Gesamtleitfähigkeit oder der ionischen Leitfähigkeit vor um eine eindeutige Bewertung treffen zu können. Auf Basis dieser Datenlage sollen die Diffusionskoeffizienten nach beiden Lösungsmodellen bestimmt werden. Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten, die nach den aufgeführten Lösungen ermittelt wurden, und den Abschätzungen ergeben keine sinnvolle Aussage welches Modell eine korrekte Aussage über den Diffusionskoeffizienten liefert. Die Aussage der Diffusionskoeffizienten kann ohne die Bestimmung des Majoritätsladungsträgers nicht näher beleuchtet werden.

Tab. 9. Zusammenfassung der Diffusionskoeffizienten von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ die nach den Modellen des primären Elektronenleiters ($D_{\text{elektronisch}}$ und primären Ionenleiters (D_{ionisch}) sowie nach der Näherung durch die Nernst-Einstein Beziehung ($D_{\text{Abschätzung}}$) ermittelt wurden.

Temperatur	$D_{\text{elektronisch}}$	D_{ionisch}	$D_{\text{Abschätzung}}$
40 °C	$4,00 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$3,78 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$1,13 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
70 °C	$4,22 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$1,79 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$5,63 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
80 °C	$5,80 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$8,08 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$4,50 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
90 °C	$7,95 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$1,12 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$3,75 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

4.4 Untersuchung des $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$

Die Verbindung $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ unterscheidet sich signifikant von den bisher untersuchten Systemen $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ und $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$, bzw. deren teilsubstituierten Varianten. Es findet sich keine $[\text{Te}_4]$ Einheiten in der Anionenstruktur der Verbindung [NOB10].

Zwischen 237 und 329 K zeigt die Verbindung mehrere Phasenübergänge: Unterhalb von 237 K liegt die γ -Phase, zwischen 237 und 329 K die β -Phase und überhalb von 329 K die α -Phase vor [NNP04]. Die Anionenstruktur des α - Ag_5Te_2 zeigt ein 4^4 Netz aus Chloratomen, das von einem 3^2434 Netz aus Telluratomen durchdrungen ist. Der Phasenwechsel von α - zu β -Phase führt zu einer Verformung der Tellurstruktur, während die Chlorstruktur kaum beeinflusst wird. Mit dem Wechsel von β - zu γ -Phase löst sich das 4^4 Chlornetz auf und die Verformung der Tellurstruktur wird offensichtlicher. Die Kationenstruktur zeigt einen interessanten Unterschied zwischen α - und β -Phase: Innerhalb der α -Phase lässt sich das Kationengitter als pseudo geschmolzene Phase betrachten, während innerhalb der β -Phase eine teilweise geordnete Struktur vorliegt. Eine detaillierte Beschreibung der Kationen- und Anionenstruktur findet sich in [NNP04].

Stationäre Polarisationsmessungen

Die stationäre Polarisationsmessung bei 37 °C zeigt das Verhalten eines inversen Schottkykontakts (**Abb. 9.23**), also das Verhalten eines Metalls, das in Kontakt mit einem p -Halbleiter gebracht wird. Innerhalb der Messung zeigt sich nur eine geringe Hysterese. Nahe der Phasenumwandlung bei 56 °C von β - zu α -Phase zeigt sich im ersten Polarisationszyklus der 50 °C Messung eine nicht reproduzierbare Hysterese. Innerhalb der α -Phase zeigt sich bei 90 °C (**Abb. 4.29**) nicht

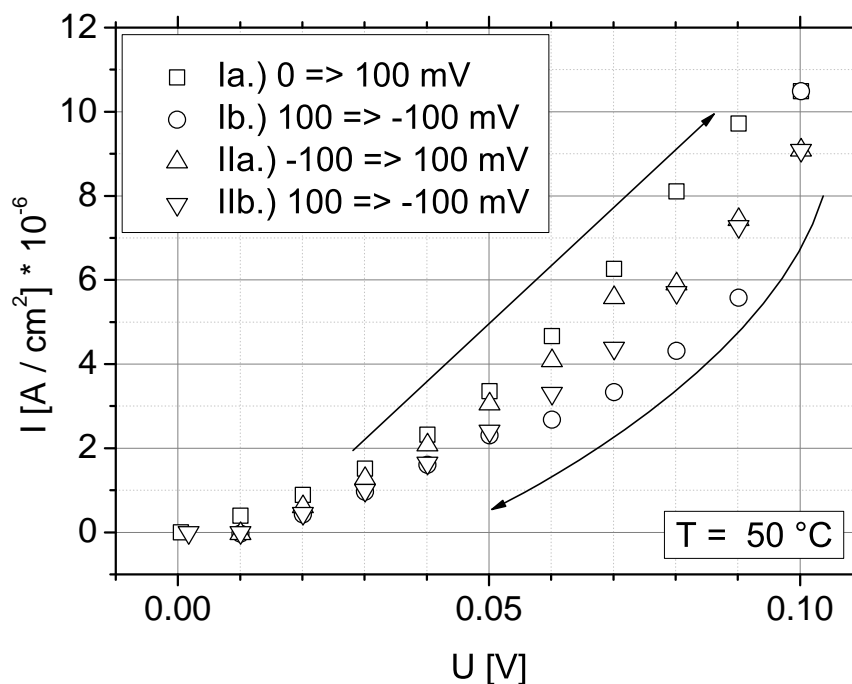


Abb. 4.28. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ bei 50 °C .

mehr das Verhalten eines p -Halbleiters. Unter Berücksichtigung des 2. Polarisationszyklus zeigt die Strom-Spannungscharakteristik den Verlauf eines ohmschen Widerstandes. Die Polarisationsmessung bei 110 °C (**Abb. 4.30**) führt zum Ausfall der Probe. Innerhalb des 2. Polarisationszyklus (nicht abgebildet) kommt es zum Kontaktabbruch. Der Verlauf des 1. Polarisationszyklus zeigt Hystereseeffekte zwischen Hin- und Rückpolarisation. Innerhalb der Rückpolarisation zeigt sich bei Unterschreiten von 20 mV ein negativer Stromwert. Dies kann auf eine Reduktion von Silber und eine evtl. Phasenumwandlung hindeuten. Eine genaue Interpretation kann allerdings nicht erfolgen, da nicht sichergestellt werden kann, dass die Probe zu diesem Zeitpunkt nicht bereits Zersetzungserscheinun-

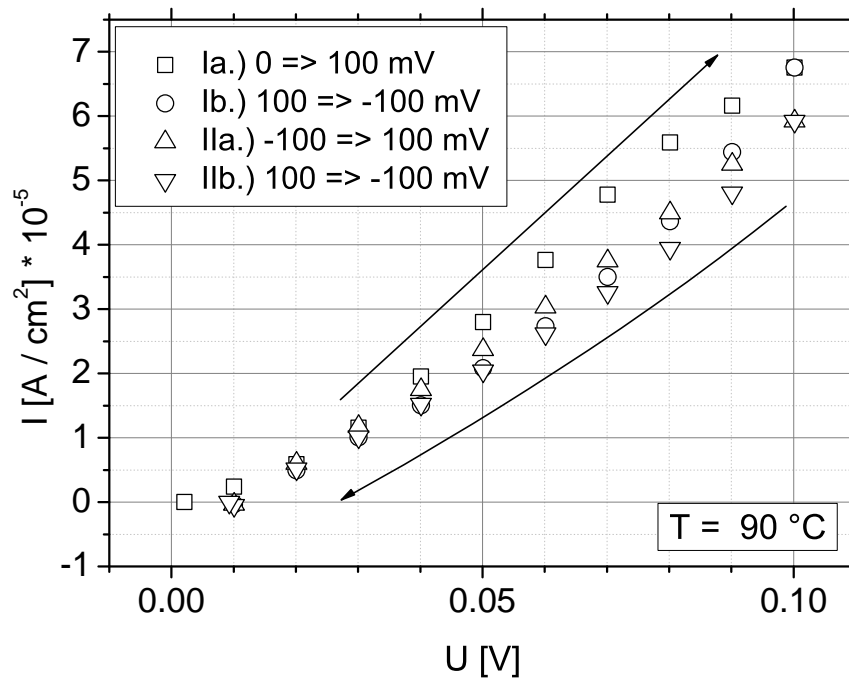


Abb. 4.29. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ bei 90°C .

gen zeigt. Die Probe zeigte unter dem Lichtmikroskop nach dem Kontaktabbruch, der während der durchgeführten stationären Polarisationsmessung auftrat, deutliche Verfärbungen entlang der Kontaktstelle des Mikrokontakts. Eine Untersuchung der Beschaffenheit der Kontaktstelle konnte auf Grund der Sprödigkeit der Probe nicht durchgeführt werden. Es liegt nahe, dass die Probe eine silberarme, isolierende Schicht ausgebildet hat.

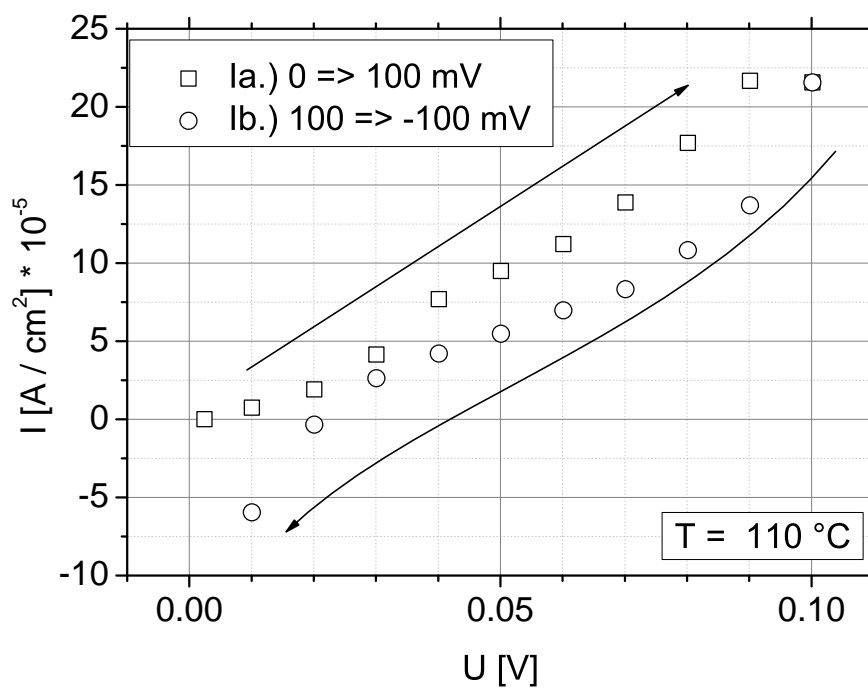


Abb. 4.30. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ bei 110°C .

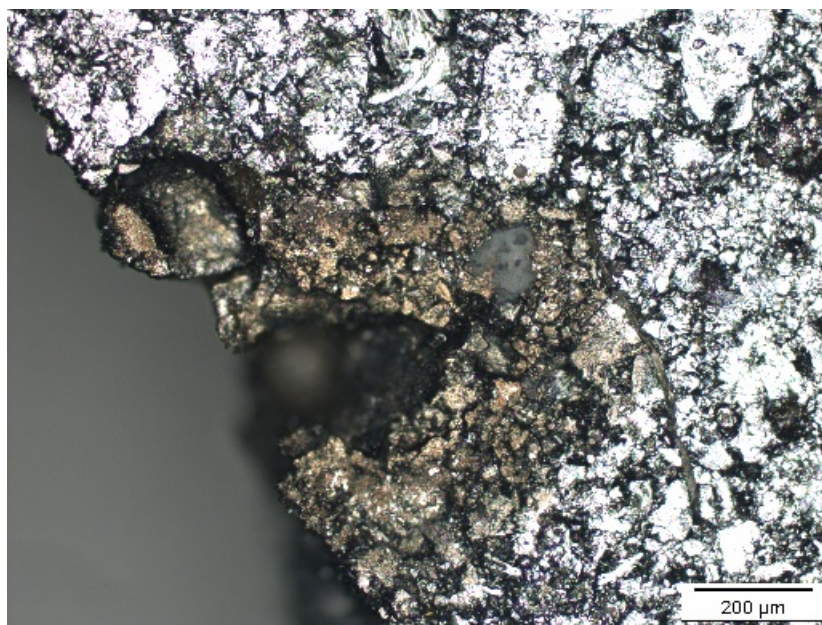


Abb. 4.31. Lichtmikroskopische Auflichtaufnahme des $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ nach durchgeführten stationären Polarisationsmessungen. Nach Kontaktabbruch während der Messung zeigt sich deutlich eine Verfärbung um die Kontaktstelle.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen eine ausführliche elektrochemische Charakterisierung der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ durchzuführen, sowie den Einfluss einer Teilsubstitution des Bromids durch Iodid und Chlorid zu überprüfen. Eine Teilsubstitution des Bromids mit Chlorid führte zu einer Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit bei Temperaturen über $50\text{ }^\circ\text{C}$. Die durch Chlorid teilsubstituierte Variante des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$, das $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$, konnte auf den Einfluss des Chlorids auf die elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. Zusätzlich war es möglich durch die stationären Polarisationsmessungen einen Einblick in das System $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ zu bekommen.

4.5.1 Vergleich der gemischtleitenden Silberpolychalkogenidhalogenide

Der Vergleich der Elektronenleitfähigkeit des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ (siehe **Abb. 4.10**) mit seiner Ionenleitfähigkeit (siehe **Abb. 2.11**) ergibt, dass das $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ ein besserer Elektronen- als Ionenleiter ist. Im Vergleich mit $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ zeigt das $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ allerdings eine bessere Elektronenleitfähigkeit, der Unterschied beträgt bei $37\text{ }^\circ\text{C}$ eine Zehnerpotenz.

Das System $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ zeigt hingegen eine wesentlich schlechtere Elektronenleitfähigkeit als das unsubstituierte Ausgangssystem $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$.

4.5.2 *pnp*-Wechsel der Halbleitung

Das $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ zeigt einen Wechsel von *p*- zu *n*- und wieder zu *p*-Halbleitung bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Polarisationsspannung von $+30$ bis $+50\text{ mV}$. Für das substituierte System $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ konnte dieser Effekt nicht nachgewiesen werden. Für diese Verbindung wäre der Temperaturbereich von $110\text{ }^\circ\text{C}$ wie beim Ausgangssystem $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ von Interesse gewesen. Durch die zwei benachbarten Phasenumwandlungen war es nicht möglich die stationären Polarisationsmessungen ohne elektrochemisch induzierten Phasenwechsel durchzuführen.

4.5.3 Schaltvorgang des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$

Die coulometrische Titration des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ zeigt bei elektrochemisch verursachter Silberübersättigung während der galvanostatischen Versuchsführung eine erhebliche Absenkung der Spannung. Diese Übersättigung findet sich an der Grenzschicht zwischen $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ und RbAg_4I_5 . Das daraus resultierende Schalten

des Widerstands kann nur bedingt auf das $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ zurückgeführt werden, sondern muss als Folge einer Reaktion zwischen dem guten Silberionenleiter RbAg_4I_5 und dem gemischten Leiter $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ betrachtet werden. Der Kontakt von gemischtem Leiter und reinem Ionenleiter und die daraus resultierende Absenkung der Spannung bei der Silberübersättigung könnte eingesetzt werden, um flüchtige Speichermedien zu generieren.

4.5.4 Ausblick

Die bisherigen Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung zeigen eine Verringerung der nötigen Temperatur für den *pnp*-Wechsel der Halbleitung bei gleichzeitiger Verbesserung der Elektronenleitfähigkeit im Vergleich zum $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$. Um weitere Aussagen über die Verwendung des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ für die Mikroelektronik treffen zu können ist es wünschenswert, Dünnschichtproben mittels Rasterkraftmikroskopie zu untersuchen. Hier besteht die Möglichkeit, sehr detaillierte, orts aufgelöste, U-I - Charakteristiken aufzunehmen. Der *pnp*- Wechsel der Halbleitung würde es ermöglichen, bei homogenen und sehr glatten Proben Mikrostrukturen nach Art einer einfachen Diode zu realisieren. Die benötigten *p*- und *n*-leitenden Areale lassen sich durch das Aufspüttern von Kontakten und mit Hilfe einer Polarisation realisieren. Mit den vorhandenen Messmethoden könnte so schnell die Funktionsfähigkeit dieser Diode ermittelt werden. Erste Versuche hierzu wurden bereits unternommen. Von weiterem Interesse ist der sprunghafte Anstieg des Stroms nach Durchlaufen des *pnp*-Wechsels bei 90 °C innerhalb eines Spannungsfensters von 20 mV. Dieses Verhalten könnte für die Realisierung gut aufgelöster Schaltflanken von Interesse sein. In der Problemstellung dieser Arbeit wurde die mögliche Verwendung des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ als Material für die Realisierung eines *Memristors* erwähnt. Das U-I Diagramm der Verbindung bei 110 °C zeigt das Verhalten, das für einen Memristor erwartet wird. Problematisch ist hierbei, dass die Frequenzabhängigkeit noch nicht untersucht wurde. Das U-I Diagramm wurde aus den stationären Polarisationsmessungen generiert. Hier sind noch weitere detaillierte Studien nötig.

5 Ergebnisse und Diskussion der dotierten Ceroxide

5.1 Vierpunktkontaktmessungen nach van der Pauw

5.1.1 Auswertung der Messdaten

Die Auswertung der durchgeführten van der Pauw - Messungen soll exemplarisch am Beispiel der 800 °C Messung der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ mit Strompulsen von 1 mA erklärt werden. Eine Beschreibung der praktischen Durchführung findet sich in 3.1.8. Gemäß der Durchführung wird das in **Abb. 5.1** gezeigte U-t-Diagramm erhalten. Zur Übersicht sind die vier angewandten Durchgänge

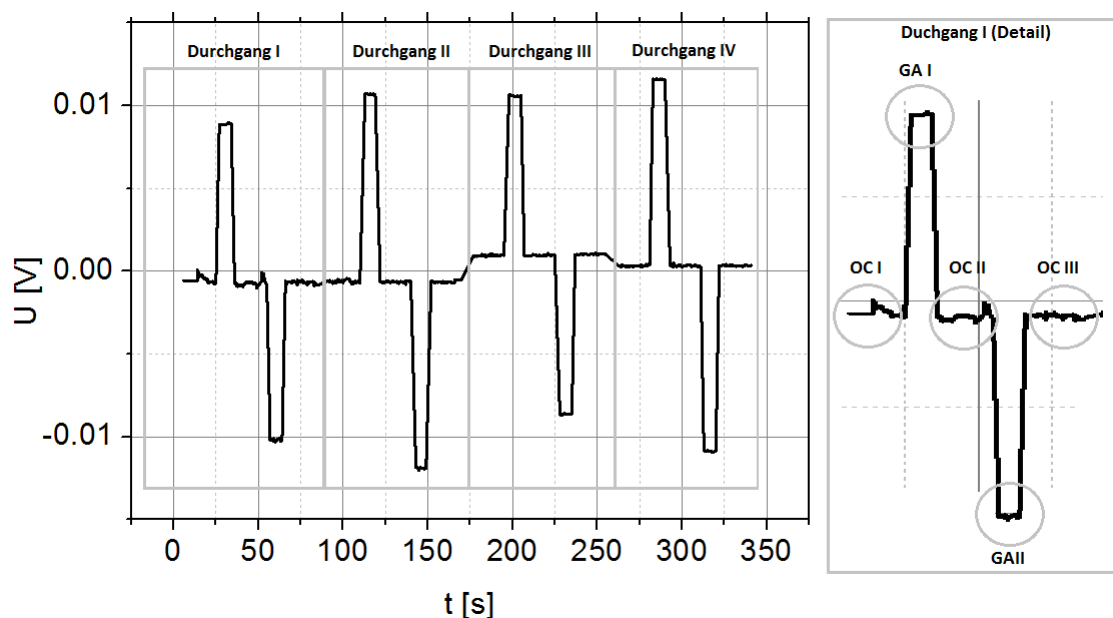


Abb. 5.1. Beispiel der erhaltenen van der Pauw Messung der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei 800 °C. Mit jeder Kontaktvertauschung beginnt ein neuer Durchgang, was einer Kontaktvertauschung entspricht (siehe 3.1.8, **Abb. 3.5**). Im rechten Bildteil sind die Phasen (siehe 3.1.8, **Abb. 3.6**) eines van der Pauw Messdurchgangs im Detail gezeigt. OCI / OCII / OCIII stehen für die Messung des Open Circuit Potentials, GAI und GAII für die galvanostatischen Applikationen. Die detaillierte Beschreibung des Inhalts der einzelnen Phasen findet sich innerhalb dieses Kapitels.

markiert. Jeder Durchgang repräsentiert die U-t - Charakteristik nach einer Vertauschung der Kontakte. Zu unterscheiden sind, chronologisch geordnet, folgende Abläufe jedes Durchgangs:

- **Open-Circuit Messung I:** Es wird die Nulllinie der Probe bestimmt. Diese ist von der Temperatur und der Homogenität der Probe zwischen den Spannungssonden abhängig. Separat hierzu und der Übersichtlichkeit halber hier nicht dargestellt, wird die OC - Spannung zwischen den stromführenden Kontakten im Ruhezustand bestimmt.
- **Galvanostatische Applikation I:** Zwischen den beiden stromführenden Kontakten wird der Strom $I = 0.001$ A appliziert. Die entsprechende Potentialdifferenz wird von den Spannungssonden erfasst.
- **Open-Circuit Messung II:** Erneute Bestimmung der Nulllinie um sicherstellen zu können, dass die Probe keiner Polarisierung unterliegt. Dies erfolgt analog zur ersten Open-Circuit Messung auch an den stromführenden Kontakten, die nun keinen Strom mehr führen.
- **Galvanostatische Applikation II:** Zwischen den beiden stromführenden Kontakten wird der Strom $I = -0.001$ A appliziert. Die entsprechende Potentialdifferenz wird von den Spannungssonden erfasst.
- **Open-Circuit Messung III:** Analog zu *Open-Circuit Messung 2*. Diese Messung geht nicht in die Auswertung des spezifischen Widerstands ein.

Es folgt anschließend die Vertauschung der Kontakte und eine Wiederholung der aufgeführten Messschritte im nächsten Messdurchgang. Die folgenden zwei Vertauschungen dienen als eine weitere von der Pauw Messung. Nach dem Originalpaper von van der Pauw [vdP58] ist eine einzige Vertauschung ausreichend um die gewünschte Bestimmung durchzuführen. Um eine erhöhte Messgenauigkeit zu gewähren wurde das hier und in 3.1.8 gewählte Verfahren durchgeführt, des weiteren dient die Applikation eines positiven und negativen Stroms (durch Verpolung) innerhalb eines Durchgangs ebenfalls der Überprüfung der Homogenität der Messung und der Eliminierung von Thermospannungen.

Für die Ermittlung des spezifischen Widerstands (siehe auch Schema **Abb. 5.2**) sind die durchgeführten galvanostatischen Applikationen grundlegend. Die vorgeschalteten Open-Circuit Messungen dienen als Korrekturterm für den Spannungswert, der in der galvanostatischen Applikation erhalten wird. Das Open-Circuit Potential sowie die galvanostatische Applikation werden für eine definierte Zeit durchgeführt, so dass der Mittelwert der erhaltenen Messdaten über diesen Zeitraum als Basis der Berechnung dient. Es gilt folgend für das Potential

$$\begin{array}{c}
 MW_{U,GAI} - MW_{U,OCI} = U_{Max} \qquad MW_{U,GAI} - MW_{U,OCII} = U_{Min} \\
 \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 \frac{U_{Max}}{1mA} = R_{Max} \qquad \qquad \frac{U_{Min}}{-1mA} = R_{Min} \\
 \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 \rho_{Max} = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot R_{Max} \cdot f \qquad \rho_{Min} = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot R_{Min} \cdot f \\
 \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\
 \rho_{Durchgang 1} = \frac{\rho_{Max} + \rho_{Min}}{2} \\
 \rho_{Durchgang 2} = \dots \\
 \downarrow \\
 \rho_{Gesamt} = \frac{\rho_{Durchgang 1} + \rho_{Durchgang 2} + \rho_{Durchgang 3} + \rho_{Durchgang 4}}{4}
 \end{array}$$

Abb. 5.2. Exemplarische Auswertung der van der Pauw Messung. Von den Mittelwerten der Spannungen der Galvanostatischen Applikationen ($MW_{U,GAI}$ und $MW_{U,GAI}$) werden die Spannungsmittelwerte der vorherigen Open Circuit Messungen abgezogen. Nach dem Ohmschen Gesetz folgen daraus bei den angelegten Strömen von 1 mA (GAI) und -1 mA (GAI) die Widerstände. Aus diesen lässt sich nach der van der Pauw Gleichung (84) der spezifische Widerstand berechnen in den folgend der Korrekturfaktor f eingerechnet wird. Aus dem Mittelwert beider spezifischen Widerstände ergibt sich der spezifische Widerstand des Durchgangs. Der spezifische Gesamtwiderstand entsprechend aus dem Mittelwert der spezifischen Widerstände der Durchgänge.

der galvanostatischen Applikation:

$$U_{\text{Galvanostatische Applikation}} - U_{\text{vorgeschaltete OC-Messung}} = U_{\text{korrigiert}} \quad (92)$$

$U_{\text{korrigiert}}$ dient in der weiteren Berechnung als ermittelte Messspannung. Gemäß dem ohmschen Gesetz erfolgt die Berechnung des Widerstands aus der Division der Messspannung durch den galvanostatisch aufgegebenen Strom (hier 1 mA). Wie oben erwähnt erfolgen pro Durchgang zwei galvanostatische Applikationen, für die je einzeln der Widerstand ermittelt wird. Aus diesen beiden Werten wird folgend das Mittel gebildet. Die so erhaltenen Widerstände dienen unter Verwen-

dung der van der Pauw Gleichung (84) und des Korrekturfaktors (85) zur Bestimmung des spezifischen Widerstands.

5.1.2 Ergebnisse der Verbindungsreihe $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$

Die durchgeführten Messungen der Verbindungsklasse $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ mit $x = 0 - 0.2$ erfolgten zwischen 400 und 800 °C bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar. Eine vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängige Messung erfolgte nicht. Eine Übersicht der Leitfähigkeiten findet sich in **Tab. 10**. Die Abbildungen **Abb. 5.3**, **Abb. 5.4**, **Abb. 5.5** und **Abb. 5.6** zeigen die Arrheniusdiagramme der dotierten Cerdioxide im Verlauf einer kontinuierlichen Substitution des Gadoliniums in 5 mol% Schritten gegen die entsprechende Menge Praseodym, beginnend mit dem Ausgangssystem $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$.

In der Auswertung wird das ganze Temperaturspektrum abgebildet, jedoch wird für die Ermittlung der Steigung innerhalb des Arrheniusdiagramms zur Berechnung der Aktivierungsenergien, der Temperaturbereich zwischen 400 und 500 °C nicht betrachtet. Dies ergibt sich aus experimentellen Gründen, da die hier ermittelten Leitfähigkeiten fehlerbehaftet sind. Die Betrachtung der zugehörigen U-t-Diagramme zeigt die kontinuierliche Degradation der Kontaktqualität eines der vier Kontakte von 500 bis 400 °C. Dieser Effekt ist reproduzierbar und unabhängig von der gewählten Probe. Eine nähere Fehlerdiskussion erfolgt in 5.5.

Durch den Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar finden die Messungen im *p*-leitenden Bereich der dotierten Ceroxide statt. Daraus folgt, dass die dominierenden Defekteinflüsse sich aus den Defektelektronen und Sauerstoffionen auf Zwischen-gitterplätzen zusammensetzen. Die Einflüsse der Dotierungen werden unter Berücksichtigung dieser Bedingung diskutiert.

Die Messung der mit Gadolinium und Praseodym dotierten Ceroxide ohne Cobaltzusatz zeigten eine Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit vom Verhältnis des Gadoliniumanteils zum Praseodymanteil. Aus diesen Auftragungen wurden die Aktivierungsenergien gemäß Gleichung (73) berechnet.

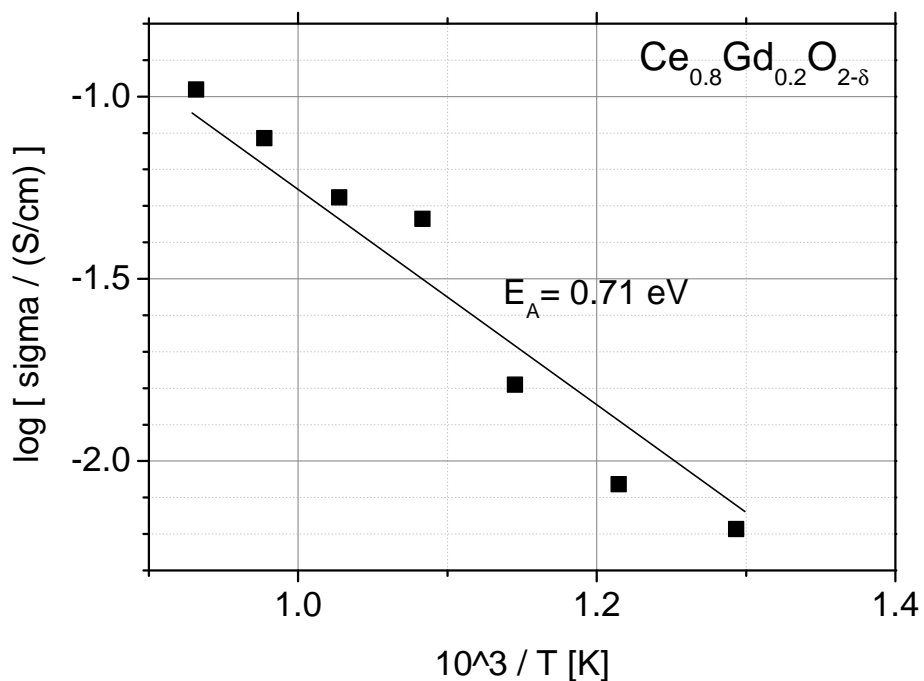


Abb. 5.3. Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

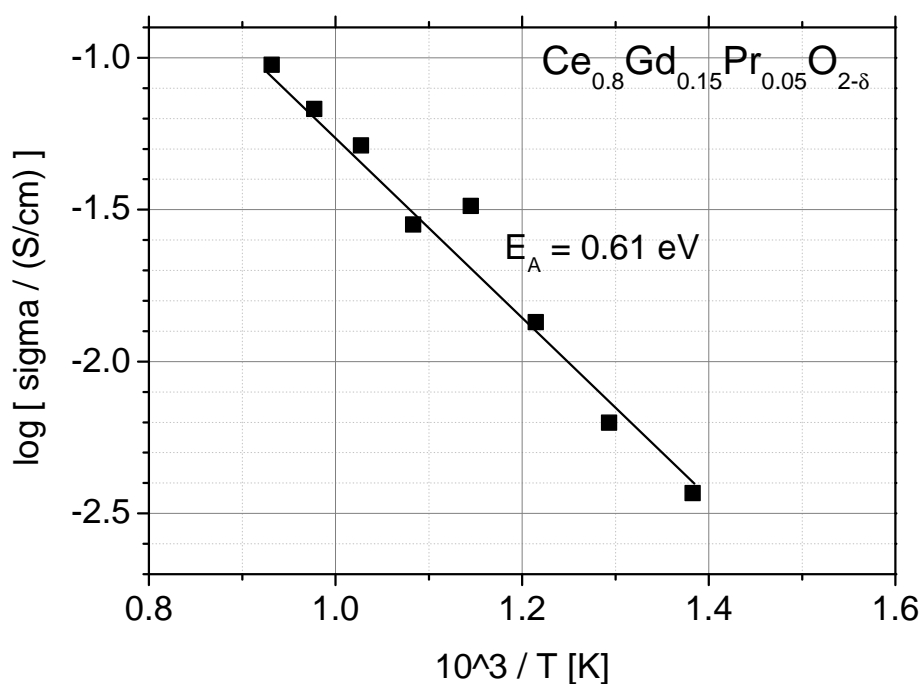


Abb. 5.4. Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

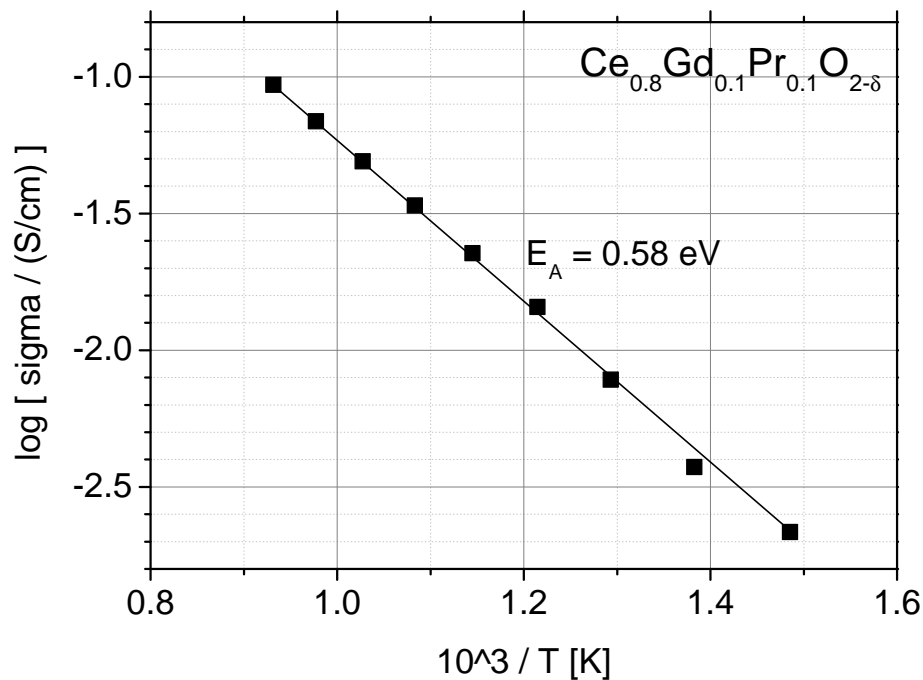


Abb. 5.5. Arrheniusdiagramm der Verbindung $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

T	Gd _{0.2}	Gd _{0.15}	Gd _{0.1}	Pr _{0.2}
°C	σ_{Ges} [S/cm]	σ_{Ges} [S/cm]	σ_{Ges} [S/cm]	σ_{Ges} [S/cm]
800	0.104	0.095	0.093	0.047
750	0.077	0.068	0.069	0.039
700	0.053	0.051	0.049	0.033
650	0.046	0.028	0.038	0.026
600	0.016	0.033	0.023	0.010
550	0.009	0.013	0.014	0.006
500	0.007	0.006	0.008	0.004

Tab. 10. Übersicht der Gesamtleitfähigkeiten der dotierten Ceroxide **ohne Cobaltzusatz**. Aus Übersichtsgründen wurde die Dotierung an Gadolinium als Bezeichnung für die komplette Verbindung verwendet. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

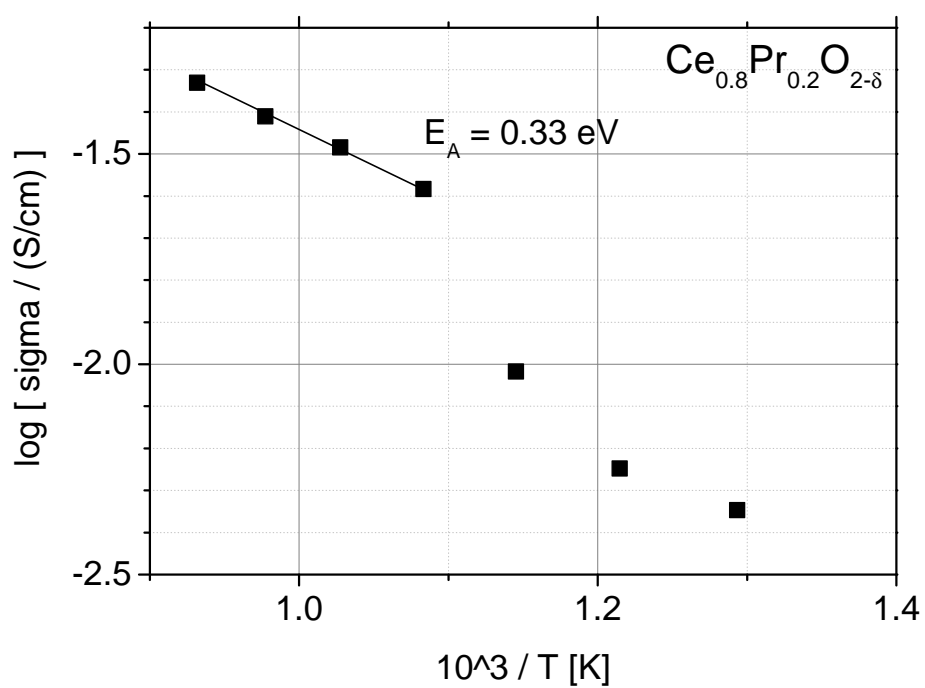


Abb. 5.6. Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

Bestimmung des Majoritätsladungsträgers

Bevor eine Diskussion der erhaltenen Daten durchgeführt wird, soll eine Abschätzung der Majoritätsladungsträger durchgeführt werden. Hierfür wird ein Vergleich der Gesamtleitfähigkeiten, die in dieser Arbeit ermittelt wurden, mit den aus der Literatur bekannten Elektronenleitfähigkeiten durchgeführt. Eine Übersicht findet sich in logarithmischer Darstellung in **Tab. 11**. Im Rahmen der

Verbindung	$\log \sigma_{\text{Gesamt}} [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$	$\log \sigma_e [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	-0.98	-3.7 [XYHS04]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	-1.02	-3.3 [SGJ ⁺ 10]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	-1.33	-2.6 [SGJ ⁺ 10]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	-	-1.4 [SGJ ⁺ 10]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	-1.33	-1.2 [Ste04]
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	-0.97	-
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	-1.05	-2.5 [SGJ ⁺ 10]
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	-1.09	-2.7 [SGJ ⁺ 10]
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	-1.10	-1.2 [SGJ ⁺ 10]
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	-0.73	-

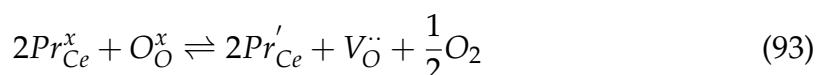
Tab. 11. Übersicht der durch van der Pauw ermittelten Gesamtleitfähigkeiten und durch Mikrokontaktverfahren ermittelten Elektronenleitfähigkeiten der dotierten Ceroxide bei 800 °C. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

Diskussion der dotierten Ceroxide mit Cobalteinfluss soll der Vergleich in diesem Kapitel nicht durchgeführt werden, sondern im nächsten Kapitel erfolgen. Der primäre Vergleich soll hier mit den Daten von Schmale et al. [SGJ⁺10] durchgeführt werden. Dies begründet sich aus der Verwendung von Proben aus denselben Chargen im Rahmen des MEM-Oxycoal Projekts.

Mit steigendem Praseodymgehalt nimmt die Elektronenleitfähigkeit zu, bis zu einer Zusammensetzung von $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ist die Ionenleitfähigkeit dominierend. Bei noch höherem Praseodymanteil und gleichbleibenden $p(\text{O}_2)$ sind Ionen- und Elektronenleitfähigkeit gleichwertig, während bei einer reinen Praseodymdotierung die Elektronenleitfähigkeit dominiert. Diese Aussagen erfolgen auf Grund der Datenlage für 800 - 700 °C. Für das $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ kann diese

Aussage auf Grund der Datenlage der Literatur [Ste04] auf bis zu 600 °C ausgedehnt werden.

Der Einfluss des Gadoliniums zeigt eine Verbesserung der Gesamtleitfähigkeit gegenüber dem undotierten Cerdioxid um rund drei Dekaden [BG95] bei 800 °C auf Grund der Zunahme an Sauerstoffleerstellen. Die zunehmende Substitution des Gadoliniums durch Praseodym führt zu einer Abnahme der Gesamtleitfähigkeit. Dies lässt sich durch den zunehmenden Einfluss des Praseodyms erklären. Fagg et al. [FKS⁺05, FMS⁺06] zeigten, dass das Praseodym innerhalb des Ceroxides an Luft als Pr³⁺ und Pr⁴⁺ vorliegt. Nach Kröger-Vink lässt sich das Gleichgewicht der beiden Oxidationsstufen und ihr Einfluss auf die Sauerstoffkonzentration im Gitter wie folgt beschreiben:



Die Lage des Gleichgewichts hängt hierbei von der Temperatur sowie der Sauerstoffaktivität ab. Mit steigender Temperatur folgt ein kontinuierlicher Ausbau des Sauerstoffs. Die mittlere Wertigkeit des Praseodyms an Luft verschiebt sich von 4+ zu 3+, zwischen 800 und 950 °C liegt diese laut Fagg et al. bei 3,2+ bis 3,3+.

Die Reduktion des Praseodyms bewirkt eine Vergrößerung der Gitterparameter auf Grund des größeren Ionenradius des Pr³⁺. So beträgt der Ionenradius des Pr⁴⁺ 0,110 nm, während hingegen das Pr³⁺ einen Ionenradius von 0,126 nm besitzt. Die Zunahme der Gitterparameter der praseodymdotierten Cerdioxide wurde in der Literatur [FKS⁺05] durch dilatometrische Messungen an Proben der Zusammensetzung Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-δ} gezeigt. Die Probenausdehnung zeigte sich hier besonders stark im Temperaturfenster von 550 - 700 °C.

Durch die Reduktion des Praseodyms erfolgt eine Aufweitung des Gitters und Vergrößerung der Gitterkonstanten. Die Energiebarriere des Sprungprozesses eines Sauerstoffanions von einer Zwischengitterleerstelle zu einer anderer fällt geringer aus, da die elektrostatische Wechselwirkung von springendem Anion mit umgebenden Anionen geringer ist.

Der Vergleich der Ionenradien von Ce⁴⁺ (0,097 nm [YEEA88]), Gd³⁺ (0,106 nm [BCFH83]), Pr³⁺ und Pr⁴⁺ zeigt, dass die Substitution des Ce⁴⁺ durch äquivalent große Kationen eine geringere Bindungsenergie zwischen Defektcluster und dotiertem Kation, sowie die Übertragung der Konfiguration auf den nächsten Gitternachbarn ergibt. So lässt sich erklären, dass gadoliniumdotierte Proben eine

höhere Leitfähigkeit besitzen als praseodymdotierte Proben.

Die besondere Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit von der Oxidationsstufe des Praseodyms zeigt sich deutlich in der Arrheniusauftragung des $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (**Abb. 5.6**). Folgende Annahme gilt für einen Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar. Es lässt sich eine Aufteilung in zwei Domänen treffen, die äquivalent zum Verlauf der chemischen Dehnung sind. Der Bereich zwischen 800 und 650 °C legt nahe, dass er durch das Pr^{3+} dominiert wird, während der Bereich unter 600 °C durch das Pr^{4+} dominiert wird. Zwischen 600 und 650 °C liegt ein Sprung der Leitfähigkeit. Dieser lässt sich durch die Verschiebung der mittleren Oxidationsstufe erklären. Gemäß Gleichung (93) zeigt sich eine Zunahme der Konzentration an Sauerstoffleerstellen ab 650 °C, die die Ionenleitung und somit die Gesamtleitfähigkeit begünstigt.

Eine Übersicht der ermittelten Aktivierungsenergien der dotierten Ceroxide findet sich in **Tab. 12**. Die berechneten Werte ergeben für einen steigenden Praseody-

Verbindung	E_A [eV]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.71
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	0.61
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	0.58
$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.33 ¹

Tab. 12. Übersicht der Aktivierungsenergien (E_A) der dotierten Ceroxide **ohne Cobaltzusatz**.

¹Die Aktivierungsenergie wurde für den Temperaturbereich 800 - 650 °C ermittelt.

manteil eine Abnahme der Aktivierungsenergie. Die Einordnung der Abnahme der Aktivierungsenergie ist hierbei schwierig, da mehrere Prozesse zur Entstehung beitragen können. Eine Möglichkeit besteht in der bereits erwähnten Gitteraufweitung die durch den zunehmenden Ionenradius des reduzierten Praseodyms im Hochtemperaturbereich induziert wird und der damit einhergehenden Verminderung der Energiebarriere für einen erfolgreichen Sprung des Sauerstoffanions.

5.1.3 Ergebnisse der Verbindungsreihe $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$

Eine Auflistung der ermittelten Gesamtleitfähigkeiten findet sich in **Tab. 13**. Die zugehörigen Arrheniusauftragungen aus denen die Aktivierungsenergien berechnet wurden finden sich in **Abb. 5.7**, **Abb. 5.10**, **Abb. 5.9**, **Abb. 5.10** sowie **Abb. 5.11**. Eine zusätzliche Dotierung mit Cobalt zur vorhandenen Gadolinium- und Praseodymdotierung zeigt für stark gadoliniumhaltige Proben im Dotierungsfenster von $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ mit $x = 0 - 0.1$ nur geringe Abweichungen in der Gesamtleitfähigkeit und den Aktivierungsenergien (siehe **Tab. 14**) zu den äquivalenten Proben ohne Cobaltzusatz. Die Aussage von Kleinogel et al. [KG00b, KG00a], dass bei einem maximalen Zusatz an Cobalt von 0,5 bis 2 mol% in reinem Cergadoliniumoxid keine Beeinträchtigung der Gesamtleitfähigkeit eintritt, können somit auch für Verbindungen dieser Arbeit bestätigt werden. Ein beson-

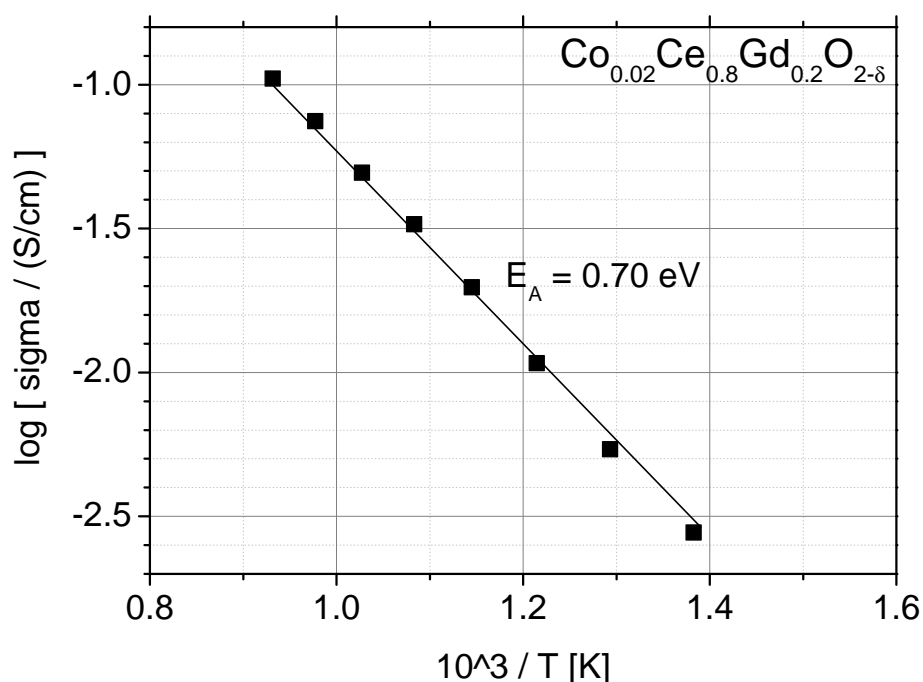


Abb. 5.7. Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

deres Augenmerk gilt hier der Probe $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Die Gesamtleitfähigkeit übertrifft die des $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ im Temperaturbereich von 600 bis 800 °C um den Faktor 2. Entsprechend **Tab. 11** kann dieser Unterschied auf die verschiedenen dominierenden Leitfähigkeiten zurückgeführt werden. Das cobaltfreie System zeigt eine dominierende Ionenleitfähigkeit, das cobalthaltige System eine do-

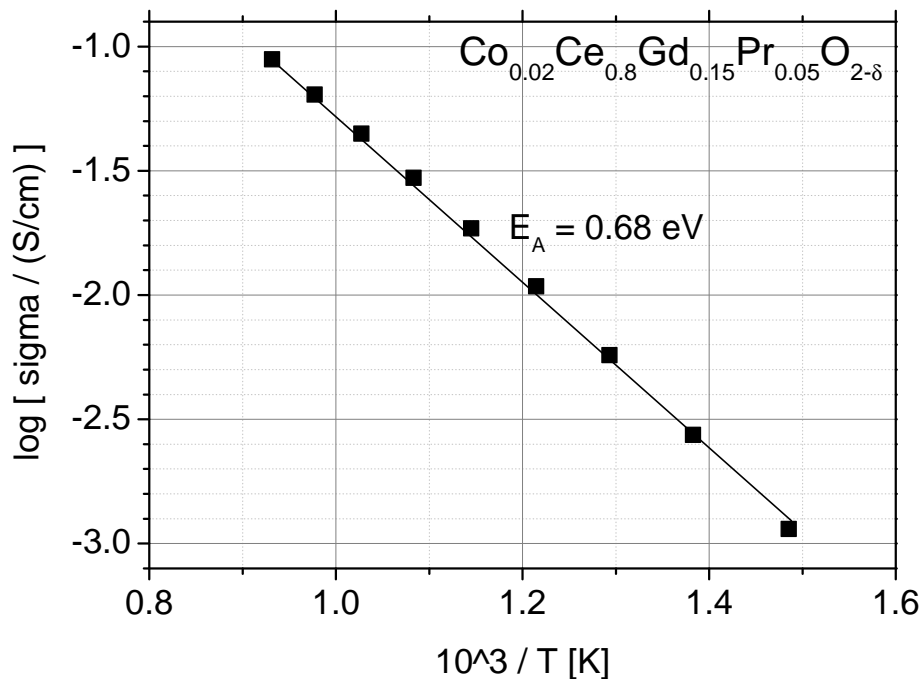


Abb. 5.8. Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

minierende Elektronenleitfähigkeit. Zwischen 400 und 600 °C finden sich hingegen äquivalente Leitfähigkeiten. Der Vergleich des $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ mit dem Messergebnis des cobaltfreien Systems zeigt eine wesentliche Verbesserung der Gesamtleitfähigkeit durch den Zusatz an Cobalt.

Ein weiterer Unterschied zwischen den cobaltdotierten und cobaltfreien Proben mit einem Praseodymanteil von $x \geq 0,1$ und mehr zeigte sich in der mechanischen Stabilität gegenüber den Temperaturgradienten innerhalb der Messreihen. Cobaltfreie Proben mit hohem Praseodymanteil zeigten ein wesentlich empfindlicheres Verhalten gegenüber schnellen Temperaturwechseln. Eine zu schnelle Aufheiz- oder Abkühlrate führte zum Zerschlagen der Probe. Dies betraf hauptsächlich den Temperaturbereich zwischen 650 und 500 °C. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Wechsel der Oxidationsstufe des Praseodyms. Cobaltenthaltige Proben zeigten diese Eigenschaft nicht. Eine ausführliche Diskussion des Temperatureinflusses auf die mechanische Stabilität und Dehnung des Systems $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ findet sich in [FMS⁺06] sowie bei Lewis et al. [LASD02] für den Einfluss einer Cobaltdotierung auf das System $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$.

Die Aktivierungsenergien der cobalthaltigen dotierten Ceroxide zeigt ein unterschiedliches Verhalten zu den cobaltfreien Systemen. Mit Abnahme der Gado-

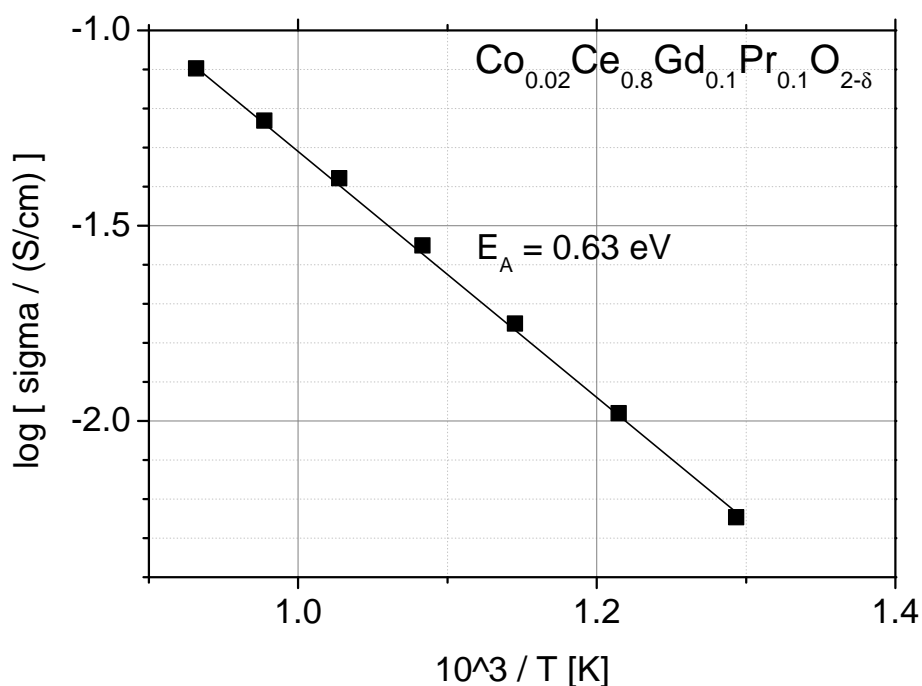


Abb. 5.9. Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

liniumdotierung geht ein Abfall der Aktivierungsenergie bis zu einem 1:1 Verhältnis von Gadolinium und Praseodym einher. Folgend steigt die Aktivierungsenergie für die Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ an. Für die Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ können zwei Aktivierungsenergien definiert werden. Dies lässt sich auf den Einfluss des $\text{Pr}^{3+}/^{4+}$ Wertigkeitswechsels zurückführen. Zwischen 800 und 700 °C dominiert der Einfluss der Pr^{3+} , während bei niedrigeren Temperaturen der Einfluss des Pr^{4+} überwiegt. Die Tendenz und Begründung ist äquivalent zu den cobaltfreien Systemen, die Aktivierungsenergie des $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ sticht hier allerdings aus der Tendenz hinaus. Eine Begründung konnte hierfür nicht gefunden werden.

Der ausführliche Vergleich der cobaltfreien und cobalthaltigen Systeme untereinander und mit der Literatur findet sich in 5.4.

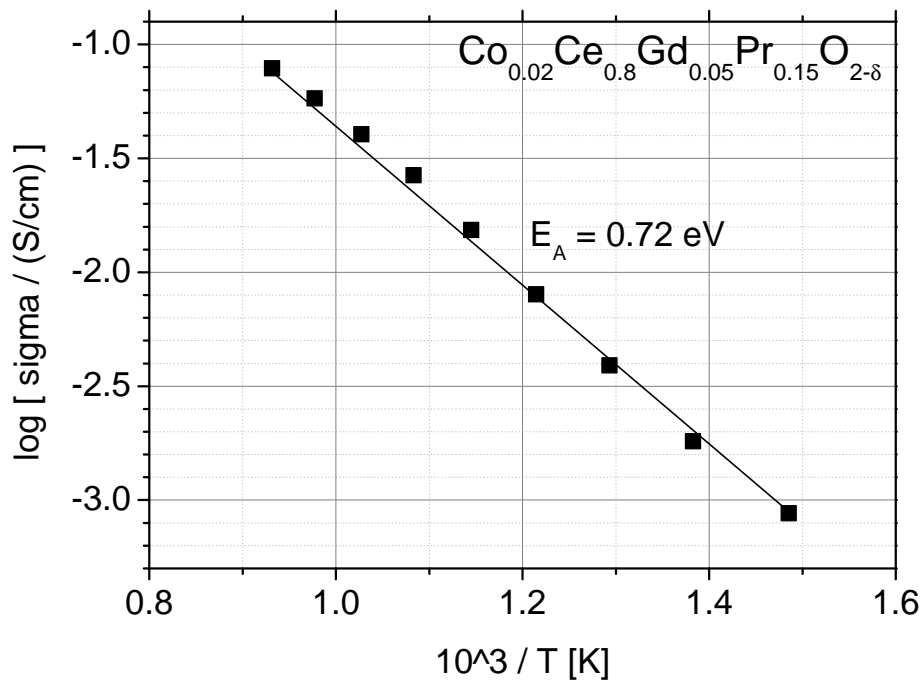


Abb. 5.10. Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

T	Gd _{0.2}	Gd _{0.15}	Gd _{0.1}	Gd _{0.05}	Pr _{0.2}
°C	σ_{Ges} [S/cm]	σ_{Ges} [S/cm]	σ_{Ges} [S/cm]	σ_{Ges} [S/cm]	σ_{Ges} [S/cm]
800	0.1050	0.0888	0.0798	0.0785	0.1852
750	0.0745	0.0641	0.0588	0.0580	0.1484
700	0.0493	0.0446	0.0418	0.0404	0.1129
650	0.0328	0.0296	0.0281	0.0266	0.0682
600	0.0198	0.0186	0.0178	0.0153	0.0245
550	0.0108	0.0108	0.0105	0.0080	0.0115
500	0.0054	0.0057	0.0057	0.0040	0.0049
450	0.0028	0.0027	-	0.0018	0.0027

Tab. 13. Übersicht der Gesamtleitfähigkeiten der dotierten Ceroxide **mit Cobaltzusatz**. Aus Übersichtsgründen wurde die Dotierung an Gadolinium als Bezeichnung für die komplette Verbindung verwendet. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

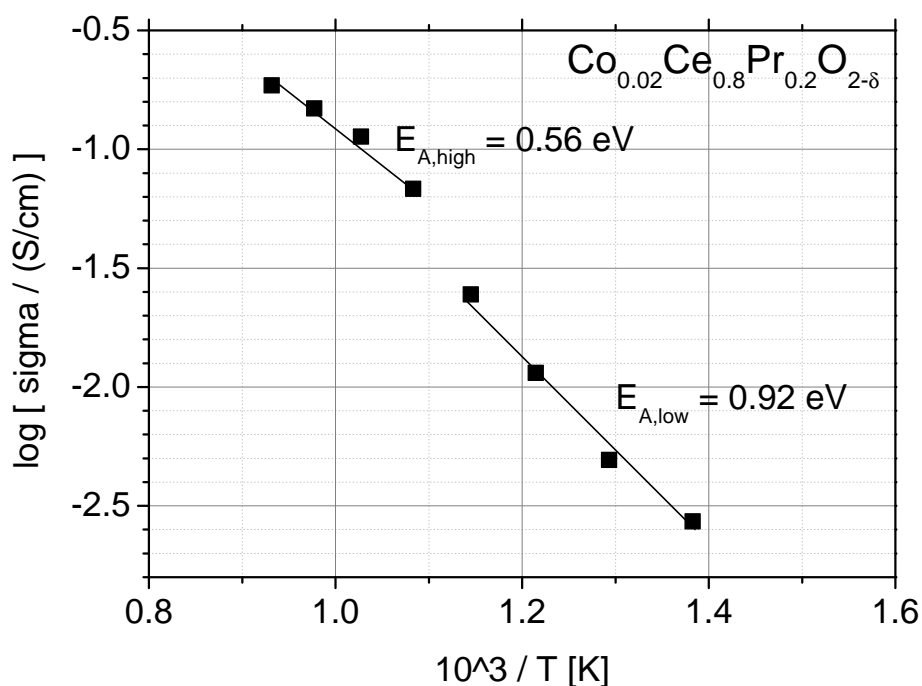


Abb. 5.11. Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.

Verbindung	E_A [eV]
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.70
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	0.68
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	0.63
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	0.72
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (high)	0.56
$\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (low)	0.92

Tab. 14. Übersicht der Aktivierungsenergien (E_A) der dotierten Ceroxide **mit Cobaltzusatz**. High bezeichnet die Auswertung für den Temperaturbereich 650 - 800 °C, low für 400 - 600 °C. Siehe hierfür auch **Abb. 5.11**.

5.2 Impedanzmessungen

Die durchgeführten Impedanzmessungen sollen die bereits durch die van der Pauw Messungen erhaltenen Gesamtleitfähigkeiten ergänzen. Eine ausführliche Übersicht der Nyquistplots aller vermessener dotierter Cerdioxide mit und ohne

Cobaltdotierung findet sich in Kapitel 9.7.

Die Auswertung der ermittelten Messdaten zeigte, dass diese für die zu untersuchenden Systeme nicht aussagekräftig sind. Dies soll durch das Beispiel der Impedanzmessung des $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ verdeutlicht werden (siehe **Abb. 5.12**). Der erhaltene Nyquistplot zeigt eine Induktivität bei hohen Frequenzen (größer

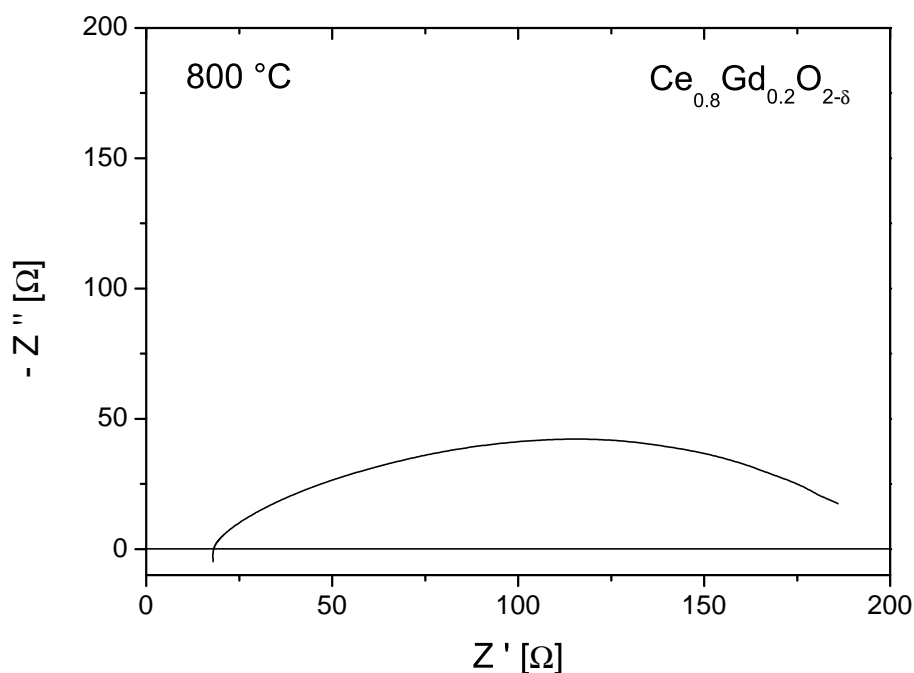


Abb. 5.12. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, gemessen zwischen 20 Hz - 2 MHz bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ und 40 mV Amplitude.

als 1 MHz) die durch die Zuleitungen entsteht. Die Halbbögen, die sich durch die theoretische Zusammensetzung aus Korngrenz-, Volumen- und Elektrodenwiderstand ergeben, überlagern sich stark. Ein vollständiges Anfitzen der erhaltenen Messdaten, sowie die Auftrennung in Zuleitungs-, Korngrenz-, Volumen- und Elektrodenwiderstand (siehe 2.7.2) war auf Grund der Überschneidung der jeweiligen Halbbögen nicht möglich. Dies steht in Einklang mit der Literatur [Lüb99]. Die Überschneidung kann auf eine ähnliche Frequenzabhängigkeit der einzelnen Komponenten zurückgeführt werden. Ein entsprechendes Verhalten zeigt sich bis $600\text{ }^\circ\text{C}$, jedoch war es nicht immer möglich den entsprechenden Gesamtwiderstand zu ermitteln, da auf Grund der Überschneidung kein Ersatzschaltbild eindeutig war.

Die durchgeführten Messungen zwischen 400 und $600\text{ }^\circ\text{C}$ zeigten eine ähnliche Problematik, obwohl bei niedrigerer Temperatur zu erwarten war, dass es zu ei-

ner verbesserten Auftrennung der beteiligten Prozesse kommen würde. Volumen- und Korngrenzleitfähigkeit differieren hier und sollten unterschiedliche Frequenzabhängigkeiten besitzen. Die durchgeführten Messungen zeigen hingegen eine Überschneidung der Halbkreise für Volumen- und Korngrenzanteil. Kharton et al. [KFN01] zeigten für $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ den Einfluss der Korngröße auf die Korngrenzleitfähigkeit und die entsprechenden Impedanzmessungen. Kleine Korngrößen (kleiner $2\text{-}3\ \mu\text{m}$) verringern hier den Korngrenzwiderstand und führen zu einer Überlappung der Halbkreise von Korngrenz- und Volumenanteil. Die Korngrößenverteilung der vermessenen Systeme zeigt einen großen Anteil von Korngrößen zwischen 1 und $2\ \mu\text{m}$. Entsprechende Einflüsse zeigten sich auch in den durchgeführten Impedanzmessungen. Die cobaltdotierten Proben zeigen in den Impedanzmessungen keinen auswertbaren Zusammenhang in der Variation der Gadolinium- und Praseodymdotierung, da die erhaltenen Spektren keine Differenzierung der einzelnen Beiträge zur Gesamtimpedanz ermöglichten. Eine theoretische Auswertung durch ein Ersatzschaltbild war bei diesen stark fehlerbehaftet und kann nicht für weitere Aussagen verwendet werden.

Neben der Betrachtung der Auswertbarkeit soll hier ein Vergleich mit einer Messung am $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ von Vera Rührup, WWU Münster, 2005, unveröffentlicht bei $800\ \text{°C}$ erfolgen. Dieser Vergleich ist als grobe Näherung zu betrachten, da Zellkonstante und Partikelmorphologie nicht bekannt sind. Der Nyquistplot (siehe **Abb. 5.13**) zeigt zwei trennbare Halbbögen im Bereich von 8 bis $20\ \text{Ohm}$. Ein Vergleich mit der eigenen Messung (**Abb. 5.12**) zeigt, dass der zu vergleichende Widerstandsbereich durch Induktivität nicht mehr aufgelöst wird. Entsprechend ist davon auszugehen, dass die vorhandenen Messungen weder eine Ermittlung des Gesamtwiderstands, noch der Widerständen der Korngrenzen, des Volumens oder der Elektrode, ermöglichen. Abgesehen von der Auswertbarkeit der Widerstände kann eine Aussage über das interpenetrierende Netzwerk gemacht werden, dass von Schmale et al. [SGJ⁺10] vorgeschlagen wurde. Für den Fall eines interpenetrierenden Netzwerks ist mit einem Kurzschlusswiderstand der Probe zu rechnen. Dieser würde sich in einem Verhalten als nahezu ohmscher Widerstand im Nyquistdiagramm verhalten, da hier primär nur noch der ohmsche Widerstand der Zuleitungen zu sehen wäre. Das Vergleich am Beispiel des $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (**Abb. 5.12**) und des cobalthaltigen Äquivalents (**Abb. 5.14**) zeigt, dass die Vermutung des interpenetrierenden Netzwerks nicht nachgewiesen werden kann.

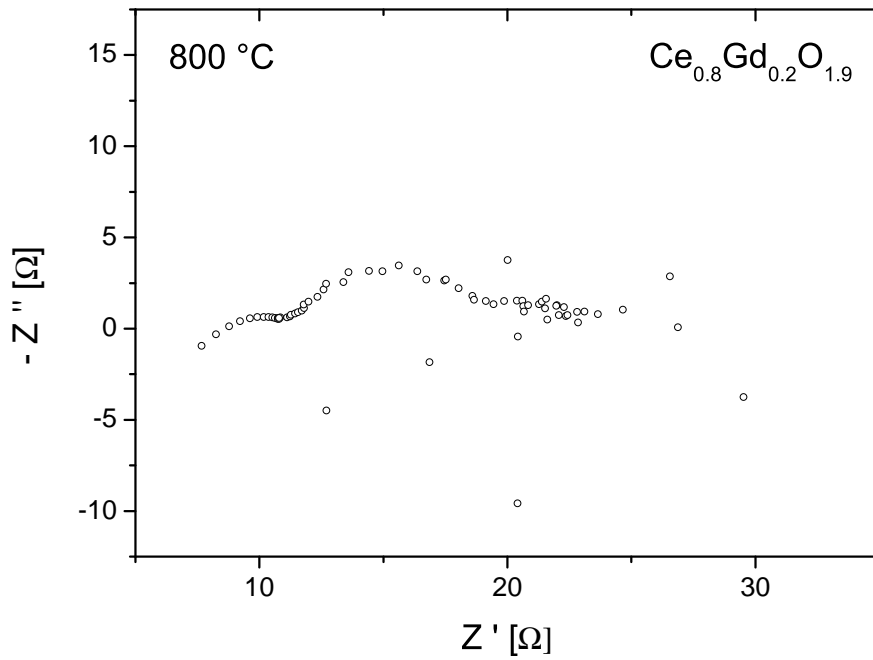


Abb. 5.13. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, gemessen von Vera Rührup, WWU Münster, 2005. Parameter der Messung: 0.1 Hz - 1 MHz bei $800\text{ }^\circ\text{C}$.

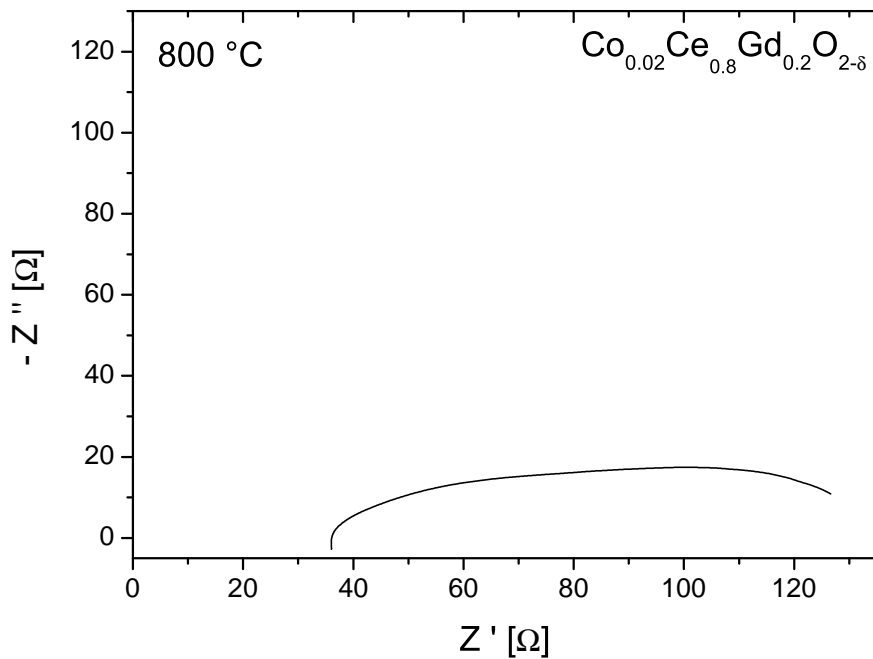


Abb. 5.14. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

5.3 Einordnung der Messergebnisse in die Literatur

Ein Vergleich der Gesamtleitfähigkeiten dieser Arbeit mit den Elektronenleitfähigkeiten aus der Literatur [SGJ⁺10] und die Feststellung des Majoritätsladungsträgers findet sich in Kapitel 5.1.2. Die ermittelten Gesamtleitfähigkeiten mit der van der Pauw Messung sollen folgend durch ein Literaturvergleich evaluiert werden. Für das System $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ sind vielfältige Daten vorhanden. So finden sich für die Gesamtleitfähigkeit bei $p(\text{O}_{2, \text{Luft}})$ bei Tianshu et al. [THHK02] ein Wert von 0,08 S/cm bei 800 °C, Kudo et al. [KO76] berichten von einer Gesamtleitfähigkeit für $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ von ungefähr 0,09 S/cm bei 800 °C und bei Inaba et al. [IT96] findet sich ein Wert von ungefähr 0,11 S/cm bei 800 °C. Diese Ergebnisse stimmen gut mit dem experimentell ermittelten Wert (0,104 S/cm) aus der van der Pauw Messung überein. Für die ionische Leitfähigkeit findet sich weiterhin bei Tianshu et al. [THHK02] ein Wert von 0,11 S/cm bei 800 °C. Unter Berücksichtigung, dass die ionische Leitfähigkeit bei $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ die dominierende Leitfähigkeit ist und die elektronische drei Dekaden [XYHS04] unter dieser liegt stimmt dieser Wert gut mit der Gesamtleitfähigkeit überein.

Für dotierte Cerdioxide mit gemischter Praseodym und Gadoliniumdotierung finden sich wenige Daten. Lübke et al. [Lüb99] publizierten die Elektronenleitfähigkeiten und Gesamtleitfähigkeiten für die Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.9}$ mit $x = 0, 0.01, 0.02$ und 0.03 . Die Gesamtleitfähigkeiten wurden in diesem Fall mittels Impedanzspektroskopie ermittelt und liegen für das System $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ bei einem Sauerstoffpartialdruck der Umgebung um den Faktor 2 - 4 niedriger als in dieser Arbeit ermittelt. Die Aktivierungsenergien liegen höher, zeigen aber die selbe Tendenz die in dieser Arbeit ebenfalls beobachtet wurde: mit steigendem Praseodymanteil sinkt die Aktivierungsenergie ab. Weitere Untersuchungen zu Praseodym und Gadoliniumcodotierten Ceroxiden stammen von Fagg et al. [FMS⁺06] zu der Verbindungsreihe $\text{Gd}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Für die Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ zeigt sich bei 800 °C eine Gesamtleitfähigkeit bei Umgebungsluft von ungefähr 0,177 S/cm die damit höher liegt als das Ergebnis dieser Arbeit (0,047 S/cm). Weitere Daten zur Gesamt- und Elektronenleitfähigkeit für $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ finden sich bei Stefanik et al. [ST04]. Für die Gesamtleitfähigkeit wird bei 700 °C und dem Sauerstoffpartialdruck der Umgebung ein Wert von ungefähr 0,039 S/cm gefunden, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit (0,033 S/cm) steht.

5.4 Betrachtung des Cobalteinflusses

Die Ergebnisse der van der Pauw Messung ergeben, dass die Gesamtleitfähigkeiten der cobaltfreien Systeme bei 800 °C von 0,104 S/cm für das rein gadoliniumdotierte System auf 0,047 S/cm für das rein praseodym-dotierte System kontinuierlich abnehmen. Die Betrachtung bei 600 - 500 °C zeigt ein anderes Bild: Die Mischsysteme $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ und $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ weisen hier bessere Gesamtleitfähigkeiten auf, als das rein gadoliniumdotierte Ausgangssystem. Dies zeigt sich ebenfalls in der höheren Aktivierungsenergie des rein gadoliniumdotierten Systems. Die reine Praseodym-dotierung zeigt hingegen über alle Temperaturbereiche hinweg eine schlechtere Gesamtleitfähigkeit als dies bei den anderen Verbindungen zu beobachten ist.

Der Vergleich der cobaltfreien mit den cobaltdotierten Systemen zeigt einige Unterschiede. Die Gesamtleitfähigkeit des $\text{Co}_{0,02}\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ ist mit 0,105 S/cm bei 800 °C nahezu identisch mit der Gesamtleitfähigkeit des cobaltfreien Systems. Zusätzlich zeichnet sich die Tendenz, dass die Gesamtleitfähigkeit mit abnehmender Gadoliniumdotierung ebenfalls abnimmt auch hier ab. Ausnahme bleibt allerdings das rein praseodym-dotierte System mit Cobaltzusatz. Dieses bietet zwischen 800 und 700 °C die beste Gesamtleitfähigkeit der vermessenen Systeme und übersteigt die des cobaltfreien Äquivalents um den Faktor 4. Eine Betrachtung der Temperaturbereiche zwischen 600 und 500 °C zeigt eine leichte Einflussnahme des Cobaltzusatzes. Die dotierten Systeme $\text{Co}_{0,02}\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ und $\text{Co}_{0,02}\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ zeigen erst unter 550 °C eine höhere Gesamtleitfähigkeit als das rein gadoliniumdotierte System. Dies bedeutet eine Verbesserung der Gesamtleitfähigkeit durch einen Cobaltzusatz im mittleren Temperaturbereich.

Gewichtung des Dotierungseinflusses

Aus den ermittelten Daten zeigt sich, dass die Gesamtleitfähigkeit mit zunehmenden Praseodymanteil, also abnehmenden Gadoliniumanteil bei den cobaltfreien Proben verringert. Gleichzeitig zeigt sich in der Literatur [SGJ⁺10] für die cobaltfreien Systeme ein Zuwachs der Elektronenleitfähigkeit mit Abnahme der Gesamtleitfähigkeit. Unter Berücksichtigung der Feststellung der Majoritätsladungsträger in Kapitel 5.1.2 kann die Aussage getroffen werden, dass die Ionenleitfähigkeit als Majoritätsladungsträger im *p*-leitenden Bereich, also bei dem Sauerstoffpartialdruck der Umgebung, mit sinkendem Gadoliniumgehalt abnimmt. Eine äquivalente Betrachtung kann für die cobalthaltigen dotierten Ceroxide ge-

troffen werden. Die Ionenleitfähigkeit sinkt, während die Elektronenleitfähigkeit stark ansteigt. Hieraus lässt sich aus der Tendenz heraus vermuten, dass die Elektronenleitfähigkeit bei rein mit Praseodym dotierten Proben die Ionenleitfähigkeit als Majoritätsladungsträger ablöst.

5.5 Fehlerbetrachtung

Die durchgeführten Messungen müssen im Rahmen ihrer Genauigkeit sowie Messproblematik betrachtet werden. Eine Fehlerbetrachtung der Impedanzmessungen wurde bereits im vorhergehenden Kapitel begonnen und soll hier fortgeführt werden.

Ein Problem besteht in der technischen Limitierung der verwendeten Impedanzanlage, so trägt der Einfluss von Induktivitäten im Frequenzbereich ab 1 MHz stark zur mangelnden Auswertbarkeit der komplexen Gesamtwiderstände bei. Die zweite Problematik liegt in der Natur der Probe selbst, so führen die Überlappungen der frequenzabhängigen Beiträge des Korngrenz-, Volumen-, und Elektrodenwiderstands zu einem nicht interpretierbaren Spektrum. Ein drittes Problem liegt in der Möglichkeit, dass der ermittelte Gesamtwiderstand zusätzlich zum Probenwiderstand zusätzlich den Widerstand der Zuleitung beinhalten kann. Die Problematik der van der Pauw Messungen stellt sich anders da. Der große und variable thermische Ausdehnungskoeffizient der Proben mit steigendem Praseodymgehalt im gemessenen Temperaturbereich führt zu einer mechanischen Belastung der Kontaktstellen. Dies zeigt sich besonders stark innerhalb des Messfensters von 500 - 400 °C. Hier zeigt sich regelmäßig die Verschlechterung einer der Kontaktstellen die zu einem erhöhten Durchtrittswiderstand führt. Cobaltdotierte Proben zeigten diese Problematik nicht, dies belegt den ausgleichenden Einfluss des Cobalts auf die thermische Expansion durch Verminderung des Sauerstoffausbaus während der Reduktion des Praseodyms.

In den durchgeführten Messungen konnten keine aussagekräftigen Ergebnisse für die Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ erhalten werden. Es ist nicht klar, ob es sich hier um ein Problem der Messmethodik oder der Proben gehandelt hat.

5.6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen eine Übersicht der Gesamtleitfähigkeiten verschieden dotierter Ceroxide der Systematik $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ und $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ mit $x = 0 - 0.2$ in Abhängigkeit von der Temperatur

zu erstellen. In Bezug auf die Anwendung dotierter Ceroxide im Rahmen des MEM-OXYCOAL Prozesses zeigt sich, dass ein wichtiges Kriterium die Betriebstemperatur ist und anhand dieser mitunter die Auswahl des Membranmaterials erfolgen muss. Problematisch ist, dass die ermittelten Gesamtleitfähigkeiten für die Verwendung als Membranmaterials nicht hoch genug sind. Trotz dieser Einschränkung zeigt sich, dass zwischen 800 und 600 °C die Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ die beste Gesamtleitfähigkeit aufzeigt. Im Fenster von 600 bis 500 °C ist keine große Differenz der cobaltdotierten Systeme untereinander mehr zu erkennen.

Ein Aspekt, der in dieser Arbeit keine Berücksichtigung fand, ist die Messung der Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Dies ist eine weitere wichtige Eigenschaft in der möglichen Anwendung der dotierten Ceroxide.

6 Literatur

- [AS97] ANDREAUS, R. und W. SITTE: *Transport Properties of Mixed Conductors: Application of AC and DC Methods to Silver Telluride*. J. Electrochem. Soc., 144, No.3, 1997.
- [Baw10] BAWOHL, M.: *Mineralisatorgesteuerte Synthese und Charakterisierung polyanionischer Verbindungen des Tellurs und des Phosphors - Thermoelektrika, Ionenleiter und Halbleiter*. Doktorarbeit, WWU Münster, 2010.
- [BCFH83] BUTLER, V., C.R.A. CATLOW, B.E.F. FENDER und J.H. HARDING: *Dopant ion radius and ionic conductivity in cerium dioxide*. Solid State Ionics, 8:109, 1983.
- [BD85] BLACHNIK, R. und H.A. DREISBACH: *The phase diagrams of Ag_2X-AgY ($X = S, Se, Te; Y = Cl, Br, I$): Mixtures and the structure of Ag_5Te_2Cl* . J. Solid State Chem., 60:115–122, 1985.
- [Bew48] BEWLEY, L.V.: *Two-dimensional fields in electrical engineering*. The Mac Millan Company, 1948.
- [BG67] BRADLEY, J.N. und P.D. GREENE: *Solids with high ionic conductivity in group 1 halide systems*. Trans. Faraday Soc., 63:424–430, 1967.
- [BG95] BALASZ, G.B. und R.S. GLASS: *ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria*. Solid State Ionics, 76:155–162, 1995.
- [BJ60] BIERMANN, W. und W. JOST. Z. Phys. Chem. N. F., 25:139, 1960.
- [BK73] BLACHNIK, R. und G. KUDERMANN. Z. Naturforsch., 28b:1–4, 1973.
- [BMAR73] BONTSCHewa-MLADENOWA, Z., N. ARAMOV und D.Z. RAJKOWA: *Untersuchung des Systems Silbertellurid-Silberchlorid*. Z. Anorg. Allg. Chem., 402:306–312, 1973.
- [BRS71] BURKE, L.D., H. RICKERT und R. STEINER: *Elektrochemische Untersuchungen zur Teilleitfähigkeit, Beweglichkeit und Konzentration der Elektronen und Defektelektronen in dotiertem Zirkondioxid und Thoriumdioxid*. Z.Phys. Chem. NF, 74:146, 1971.
-

- [BS01] BÜRGERMEISTER, A. und W. SITTE: *Chemical diffusion in β - Ag_2Te* . *Solid State Ionics*, 141-142:331–334, 2001.
- [Cal11] CALLUX: *Callux - Praxistest Brennstoffzellen fürs Eigenheim: Das Nationale Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie*. <http://www.callux.net/home.Innovationsprogramm.html>, Stand 14.03.2011, 2011.
- [Chu71] CHUA, L.O. *IEEE Trans. Circuit Theory*, 18:707, 1971.
- [CK76] CHUA, L.O. und S.M. KANG. *Proc. IEEE*, 64:209, 1976.
- [Dec07] DECKWART, J. M.: *Impedanzspektroskopie bei schneller Korngrenzdiffusion am Beispiel des Silbertellurids*. Doktorarbeit, WWU Münster, 2007.
- [EKA86] EGUCHI, K., T. KUNISAKI und H. ARAI: *Effect of microstructure on the ionic conductivity of ceria-calcia oxides*. *Comm. of Am. Ceram. Soc.*, 69, 1986.
- [Far39] FARADAY, M.: *Experimental Research in Electricity*. London: Taylor & Francis, Seite 1339, 1839.
- [FKF02] FAGG, D.P., V.V. KHARTON und J.R. FRADE: *P-Type Electronic Transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$: The Effect of Transition Metal Oxide Sintering Aids*. *Journal of Electroceramics*, 9:199–207, 2002.
- [FKS⁺05] FAGG, D.P., V.V. KHARTON, A. SHAULA, I.P. MAROZAU und J.R. FRADE: *Mixed conductivity, thermal expansion, and oxygen permeability of $\text{Ce}(\text{Pr},\text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$* . *Solid State Ionics*, 176:1723–1730, 2005.
- [FMS⁺06] FAGG, D.P., I.P. MAROZAU, A. SHAULA, V.V. KHARTON und J.R. FRADE: *Oxygen permeability, thermal expansion and mixed conductivity of $\text{Gd}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $x=0, 0.15, 0.2$* . *Journal of Solid State Chemistry*, 179:3347–3356, 2006.
- [GAN81] GERHARDT-ANDERSON, R. und A.S. NOWICK: *Ionic Conductivity of CeO_2 with trivalent Dopants of different Ionic Radii*. *Solid State Ionics*, 5:547–550, 1981.
-

-
- [GN86] GERHARDT, R. und A.S. NOWICK: *Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations: I, Electrical Measurements*. Journal of the American Ceramic Society, 69:641–646, 1986.
- [GRW⁺04] GOUBIN, F., X. ROCQUEFELTE, M.-H. WHANGBO, Y. MONTARDI, R. BREC und S. JOBIC: *Experimental and Theoretical Characterization of the Optical Properties of CeO₂, SrCeO₃, and Sr₂CeO₄ Containing Ce⁴⁺ (f⁰) Ions*. Chem. Mat., 16:662, 2004.
- [Heb52] HEBB, M.H. *J.Chem.Phys.*, 20:185–190, 1952.
- [HLM99] HWANG, J.-H., D.S. MC LACHLAN und T.O. MASON: *Brick Layer Model Analysis of Nanoscale-to-Microscale Cerium Dioxide*. Journal of Electroceramics, 3:7–16, 1999.
- [HRS76] HARTMANN, B., H. RICKERT und W. SCHENDLER: *Messungen des chemischen Diffusionskoeffizienten in α - Silbersulfid und α - Silbersele-
nid als Funktion der Stöchiometrie*. Electrochimica Acta, 21:319–323, 1976.
- [IT96] INABA, N. und H. TAGAWA: *Ceria-based solid electrolytes Review*. Solid State Ionics, 83, 1, 1996.
- [Jan08] JANSSEN, M.: *Elektrochemische Charakterisierung des Systems Ag₁₀Te₄Br₃*. Diplomarbeit, Universität Münster, 2008.
- [JHC02] JUNG, G.-B., T.-J. HUANG und C.-L. CHANG: *Effect of temperature and dopant concentration on the conductivity of samaria-doped ceria electrolyte*. Journal of Solid State Electrochemistry, 6:225–230, 2002.
- [Jur01] JURADO, J.R.: *Present several items on ceria-based ceramic electrolytes: synthesis, additive effects, reactivity and electrochemical behaviour*. Journal of Materials Science, 36:1133–1139, 2001.
- [JZSG06] JUD, E., Z. ZHANG, W. SIGLE und L.J. GAUCKLER: *Fabrication, sintering and electrical properties of cobalt oxide doped Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2- δ}* . J. Electroceramics, 16:191, 2006.
- [KFN01] KHARTON, V.V., F.M. FIGUEIREDO und L. NAVARRO: *Ceria-based materials for solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Science, 36:1105–1117, 2001.
-

- [KG00a] KLEINLOGEL, C. und L.J. GAUCKLER: *Mixed Electronic-Ionic Conductivity of Cobalt Doped Cerium Gadolinium Oxide*. J. Electroceramics, 5:231, 2000.
- [KG00b] KLEINLOGEL, C. und L.J. GAUCKLER: *Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions*. Solid State Ionics, 135:567–573, 2000.
- [KG01] KLEINLOGEL, C. und L.J. GAUCKLER: *Sintering of Nanocrystalline CeO₂ Ceramics*. Adv. Materials, 13:1081–1085, 2001.
- [KO76] KUDO, T. und H. OBAYASHI: *Mixed Electrical Conduction in the Fluorite-Type Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}*. J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and technology, 123, No.3:415–419, 1976.
- [Koh82] KOHLRAUSCH, W.: *Das elektrische Leitungsvermögen von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber*. Annalen der Physik, N.F. 17, 12, 1882.
- [KPA00] KOSACKI, I., V. PETROVSKY und H.U. ANDERSON: *Modeling an characterization of electrical transport in oxygen conducting solid electrolytes*. Journal of Electroceramics, 4:243–249, 2000.
- [KW88] KLEINFELD, M. und H.-D. WIEMHÖFER: *Chemical diffusion coefficients and stability of CuInS₂ and CuInSe₂ from polarization measurements with point electrodes*. Solid State Ionics, 28-30:1111–1115, 1988.
- [LASD02] LEWIS, G.S., A. ATKINSON, B.C.H. STEELE und J. DRENNAN: *Effect of Co addition on the lattice parameter, electrical conductivity and sintering of gadolinia-doped ceria*. Solid State Ionics, 152-153:567–573, 2002.
- [Lüb99] LÜBKE, S.: *Sauerstoffionenleitendes Cerdioxid als gemischter Leiter: Einflüsse der Dotierung auf die Elektronenleitfähigkeit*. Doktorarbeit, WWU Münster, 1999.
- [LBN08] LANGE, S., M. BAWOHL und T. NILGES: *Crystal Structures and Thermal and Electrical Properties of the New Silver (poly)Chalcogenide Halides Ag₂₃Te₁₂Cl and Ag₂₃Te₁₂Br*. Inorg. Chem., Seiten 2625–2633, 2008.
- [LBY10] LI, ZHIYONG, ALEXANDRE M. BRATOVSKI und JIANHU YANG: *Patentnummer: US2009/000070*, 2010.
-

-
- [LN06] LANGE, S. und T. NILGES: *Ag₁₀Te₄Br₃: A New Silver(I)-(poly)Chalcogenide Halide Solid Electrolyte*. Chem. Mater., 18:2538–2544, 2006.
- [Loh80] LOHMAR, J.: *Polarisationsmessungen mit Spitzenelektriden zur Bestimmung der Teilleitfähigkeiten und Diffusionskoeffizienten in stabilisiertem Zirkondioxid*. Doktorarbeit, Universität Dortmund, 1980.
- [LW99] LÜBKE, S. und H.-D. WIEMHÖFER: *Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping*. Solid State Ionics, 117:229–243, 1999.
- [LX10] LI, H. und Y. XIA: *Memristive behaviour of LiNbO₃ ferroelectric diodes*. Applied Physics Letters, 97, 2010.
- [MGK99] MILLIKEN, C., S. GURUSWAMY und A. KHANDKAR: *Evaluation of Ceria Electrolytes in Solid Oxide Fuel Cells Electric Power Generation*. Journal of The Electrochemical Society, 146:872–882, 1999.
- [MK75] MIZUAKI, J. und F. KAZUO: *An Investigation of the Hebb-Wagner's d-c Polarization Technique I. Steady-State Chemical Potential Profiles in Solid Electrolytes*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 48(2):428–431, 1975.
- [MMWvR10] MORALES-MASÍS, WIEMHÖFER und VAN RUITENBEEK: *Towards a Quantitative Description of Solid Electrolyte Conductance Switches, Condensed Matter - Materials Science*. online publication, 2010.
- [MSK92] MARICLE, D.L., T.E. SWARR und S. KRAVOLIS: *Enhanced ceria - a low temperature SOFC electrolyte*. Solid State Ionics, 52:173, 1992.
- [MSTN90] MULDER, W.H., J.H. SLUYTERS, T.PAJKOSSY und L. NYIKOS: *Tafel current at fractal electrodes: Connection with admittance spectra*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1-2:103–115, 1990.
- [Mua55] MUATANI, S. *J. Phys. Soc., Japan*, 10:786, 1955.
- [Nil10] NILGES, T.: *mündliche Mitteilung*. 2010.
-

- [NLB09] NILGES, T., S. LANGE und M. BAWOHL: *Reversible switching between p- and n-type conduction in the semiconductor $Ag_{10}Te_4B_3$* . Nature Mater., 8:101–108, 2009.
- [NMF97] NAVARRO, L., F. MARQUES und J. FRADE: *N-type conductivity in gadolina doped ceria*. J. Electrochem. Society, 144:267, 1997.
- [NNP04] NILGES, T., S. NILGES und A. PFITZNER: *Structure-Property Relations and Diffusion Pathways of the Silver Ion Conductor Ag_5Te_2Cl* . Chem. Mater., 16:806–812, 2004.
- [NOB10] NILGES, T., O. OSTERS und M. BAWOHL: *Reversible Property Switching, Thermoelectric Performance, and d^{10} - d^{10} Interactions in Ag_5Te_2Cl* . Chem. Mater., 22:2946–2954, 2010.
- [NOW⁺] NILGES, T., O. OSTERS, H.-D. WIEMHÖFER, M. JANSSEN, B. CHEVALIER, R. DECOURT, J.-L. BOBET und R. WEIHRICH: *Electrochemical manipulation of Peierls distorted Te chains for reversible resistivity and pnp switching in $Ag_{23}Te_{12}Br$* . unveröffentlicht.
- [ON10] OSTERS, O. und T. NILGES: *Partial Anion Exchange in $Ag_{23}Te_{12}X$: The Solid Solutions $Ag_{23}Te_{12}Cl_{1-x}Br_x$, $Ag_{23}Te_{12}Br_{1-y}I_y$ and $Ag_{23}Te_{12}Cl_{1-z}I_z$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 636:297–304, 2010.
- [Rüh05] RÜHRUP, V.: *Einfluss des Zirkonium-gehalts auf die Leitfähigkeitseigenschaften dotierter Cerdioxid-Zirkondioxidssysteme*. Doktorarbeit, WWU Münster, 2005.
- [RS97] ROM, I. und W. SITTE: *Composition dependent ionic and electronic conductivities and chemical diffusion coefficient of silver selenide at 160 °C*. Solid State Ionics, 101-103:381–386, 1997.
- [Sch95] SCHNIEDERS, F. Doktorarbeit, Universität Düsseldorf, 1995.
- [SGJ⁺10] SCHMALE, K., M. GRÜNEBAUM, M. JANSSEN, S. BAUMANN, F. SCHULZE-KÜPPERS und H.-D. WIEMHÖFER: *Electronic conductivity of $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Pr_xO_{2-\delta}$ and influence of added CoO*. Phys. Status Solidi B, Seiten 1–9, 2010.
- [Sni05] SNIDER, GREG: *Patentnummer: US2005258872 (A1)*, 2005.
-

-
- [ST04] STEFANIK, T.S. und H.L. TULLER: *Praseodymium-Cerium Oxide as a Surface-Effect Gas Sensor*. *Journal of Electroceramics*, 13:771–774, 2004.
- [Ste04] STEFANIK, T. S.: *Electrical Properties and Defect Structure of Praseodymium-Cerium Oxide Solid Solutions*. Doktorarbeit, Massachusetts Institute of Technology, 2004.
- [THHK02] TIANSHU, Z., P. HING, H. HUANG und J. KILNER: *Ionic conductivity in the CeO₂-Gd₂O₃ system ($0.05 \leq Gd/Ce \leq 0.4$) prepared by oxalate coprecipitation*. *Solid State Ionics*, 148:567–573, 2002.
- [TL14] TUBANDT, C. und E. LORENTZ. *Z. Phys. Chem.*, 87:513, 1914.
- [vdP58] PAUW, L.J. VAN DER: *A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape*. *Philips Research Reports*, 13:1–9, 1958.
- [Wag33] WAGNER, C. *Zeitung für Physikalische Chemie*, 25, 1933.
- [Wag53] WAGNER, C. *J. chem. Phys.*, 21, 1953.
- [Wag71] WAGNER, C.: *The Determination of Small Derivations from the Ideal Stoichiometric Composition of Ionic Crystals an Other Binary Compounds*. *Progress in Solid State Chemistry*, 9:1, 1971.
- [Wie79] WIEDER, H.H.: *Laboratory Notes on electrical and galvanmagnetic measurements*. Elsevier, 1979.
- [Wie82] WIEMHÖFER, H.D.: *Application of Point Electrodes on the Measurement of the Chemical Diffusion in Mixed Conductors on the Example of Cuprous Sulfide*. Doktorarbeit, Universität Dortmund, 1982.
- [Wie91] WIEMHÖFER, H.D.: *Electrodes in Solid State Electrochemistry: Interfaces, Potentials and Measurement of Transport Properties*. Doktorarbeit, Universität Tübingen, 1991.
- [XYHS04] XIONG, Y., K. YAMAJI, T. HORITA und N. SAKAI: *Hole and Electron Conductivities of 20 mol Doped CeO₂ (RE = Yb, Y, Gd, Sm, Nd, La)*. *Journal of the Electrochemical Society*, 151:A407–A412, 2004.
-

- [YEEA88] YAHIRO, H., Y. EGUCHI, K. EGUCHI und H. ARAI: *Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluoride structure*. J. of Appl. Electrochem., 18:527, 1988.
-

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

2.1	Beispiel der <i>p</i> - und <i>n</i> -Halbleitung	10
2.2	Schematische Punktdefektdarstellung	11
2.3	Schema des Bricklayer Modells	13
2.4	Übersicht der Silberverteilung innerhalb von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$	16
2.5	Aufbau der Tellureinheiten	17
2.6	U-I Diagramm der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ bei 110 °C	18
2.7	Ternäres Phasendiagramm der Silberionenleiter	19
2.8	Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ und $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}$. . .	20
2.9	Gesamtleitfähigkeit der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$	21
2.10	Elektronenleitfähigkeit der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$	22
2.11	Ionenleitfähigkeit der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	23
2.12	Schematischer Aufbau einer Mikrokontaktmessung.	24
2.13	Schematische Darstellung von Kontaktierungsmodi	29
2.14	Kristallstruktur des Cerdioxids	34
2.15	Vereinfachte Darstellung des Bandschemas des Cerdioxids	37
2.16	Schematisches Brouwerdiagramm, 2% und 20 % Me^{3+} -Dotierung . .	41
2.17	Beispielhafte Darstellung eines Nyquistplots und des Bodediagramms	43
2.18	Simulierter Nyquistplot auf Grundlage eines Ersatzschaltbildes . .	45
2.19	Schema des zu erwartenden Nyquistplots für Cerdioxide	46
2.20	Schema der linearen Vierpunktkontaktierung.	49
2.21	Kontakierung einer unregelmäßigen Probe nach van der Pauw. . .	50
2.22	Modellansatz der van der Pauw Theorie - Abschnitt 1	51
2.23	Modellansatz der van der Pauw Theorie - Abschnitt 2	52
2.24	Beispielhafte SubVI Darstellung	55
2.25	Beispiel eines SCPI Befehls	55
2.26	LabView Sourcecode Beispiel	57
3.1	Schema der Messanlage für die stationären Polarisationsmessungen	61
3.2	I-t Diagrammbsp. der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei 37 °C und 10 mV Polarisationsspannung	62
3.3	Schema der Messapparatur für die coulometrischen Titration	63
3.4	Schema der van der Pauw Messanlage	66
3.5	Schema des van der Pauw Messablaufs	67

3.6	Messvorgang van der Pauw Messung	68
3.7	Schema der Impedanzanlage	70
4.1	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 37 °C	72
4.2	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 70 °C	73
4.3	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 90 °C	73
4.4	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 110°C	74
4.5	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 120°C	74
4.6	I-t Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 70°C	76
4.7	I-t Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 90°C	77
4.8	I-t Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 110°C	78
4.9	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 90°C, erweitert	79
4.10	Leitfähigkeit, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 37-70°C	80
4.11	Steigungsverlauf, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 90-120°C	81
4.12	U-t Diagramm der CT (Rücktitration), $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 50 °C	82
4.13	OC Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 50 °C	83
4.14	$\Delta\delta$ -U Diagramm der CT, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 50 °C	84
4.15	Schema der Silberreduktion des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	86
4.16	Anpassung der CT	88
4.17	Silberaktivität, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	90
4.18	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 37 °C	91
4.19	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{10}\text{Br}_{0,8}\text{I}_{0,2}$, 37 °C	94
4.20	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{10}\text{Br}_{0,8}\text{Cl}_{0,2}$, 90 °C	95
4.21	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{10}\text{Br}_{0,8}\text{Cl}_{0,2}$, 120 °C	95
4.22	DSC Messung der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$	96
4.23	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$, 40 °C	97
4.24	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$, 70 °C	98
4.25	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$, 100 °C	98
4.26	I-t Diagramm, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$, 110 °C	99
4.27	Leitfähigkeit, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$, 70-90°C	101
4.28	U-I Diagramm, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$, 50 °C	103
4.29	U-I Diagramm, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$, 90 °C	104
4.30	U-I Diagramm, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$, 110 °C	105
4.31	Lichtmikroskopaufnahme des $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ nach Kontaktverlust	105
5.1	U-t Beispiel der vdp - Messung	109
5.2	Auswerteschema der vdp - Messung	111
5.3	Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	113

5.4	Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.	113
5.5	Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.	114
5.6	Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.	115
5.7	Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.	119
5.8	Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.	120
5.9	Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.	121
5.10	Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.	122
5.11	Arrheniusdiagramm der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 0,21 bar.	123
5.12	Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei 800 °C	124
5.13	Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei 800 °C	126
5.14	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 800 °C	126
9.1	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, 50 °C	145
9.2	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$, 37 °C	146
9.3	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$, 50 °C	146
9.4	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$, 70 °C	147
9.5	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$, 90 °C	147
9.6	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$, 110 °C	148
9.7	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$, 120 °C	148
9.8	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$, 37 °C	149
9.9	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$, 50 °C	149
9.10	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$, 70 °C	150
9.11	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$, 90 °C	150
9.12	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$, 110 °C	151
9.13	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$, 120 °C	151
9.14	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$, 37 °C	152
9.15	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$, 50 °C	152
9.16	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$, 70 °C	153
9.17	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$, 90 °C	153

9.18	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$, 110 °C	154
9.19	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$, 120 °C	154
9.20	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$, 80 °C	155
9.21	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$, 90 °C	155
9.22	U-I Diagramm, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$, 130 °C	156
9.23	U-I Diagramm, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$, 37 °C	156
9.24	U-I Diagramm, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$, 70 °C	157
9.25	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 800 °C	159
9.26	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 750 °C	159
9.27	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 700 °C	160
9.28	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 650 °C	160
9.29	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 600 °C	160
9.30	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 800 °C	161
9.31	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 750 °C	161
9.32	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 700 °C	162
9.33	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 650 °C	162
9.34	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 600 °C	162
9.35	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, 800 °C	163
9.36	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, 750 °C	163
9.37	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, 700 °C	164
9.38	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, 650 °C	164
9.39	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, 600 °C	164
9.40	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 800 °C	165
9.41	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 750 °C	165
9.42	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 700 °C	166
9.43	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 650 °C	166
9.44	Nyquistplot, $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 600 °C	166
9.45	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 750 °C	167
9.46	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 700 °C	167
9.47	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 650 °C	168
9.48	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 600 °C	168
9.49	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 800 °C	168
9.50	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 750 °C	169
9.51	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 700 °C	169
9.52	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 650 °C	169
9.53	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 600 °C	170

9.54	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, 800 °C	171
9.55	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, 750 °C	171
9.56	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, 700 °C	172
9.57	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, 650 °C	172
9.58	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, 600 °C	172
9.59	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, 800 °C	173
9.60	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, 750 °C	173
9.61	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, 700 °C	174
9.62	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, 650 °C	174
9.63	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, 600 °C	174
9.64	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 800 °C	175
9.65	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 750 °C	175
9.66	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 700 °C	176
9.67	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 650 °C	176
9.68	Nyquistplot, $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 600 °C	176

8 Tabellenverzeichnis

Tabellenverzeichnis

1	Übersicht der Elemente des Ersatzschaltbildes	44
2	Übersicht der untersuchten Silberionenleiter	59
3	Übersicht der OC-T Versuche des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	64
4	Übersicht der untersuchten dotierten Cerdioxide.	65
5	Übersicht des vdp - Phasenablaufs	68
6	Mittlere Oxidationsstufe des Tellurs innerhalb der untersuchten Silberionenleiter	71
7	Diffusionskoeffizienten des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	92
8	Auflistung der substituierten $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ Verbindungen	93
9	Diffusionskoeffizienten des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$	102
10	σ_{Ges} der Ceroxide ohne Cobaltzusatz	114
11	σ_{Ges} und σ_e der dotierten Ceroxide bei 800 °C (vdp und Mikrokontaktmessungen)	116
12	E_A der Ceroxide ohne Cobaltzusatz	118
13	σ_{Ges} der Ceroxide mit Cobaltzusatz	122
14	E_A der Ceroxide mit Cobaltzusatz	123

9 Anhang

9.1 Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$

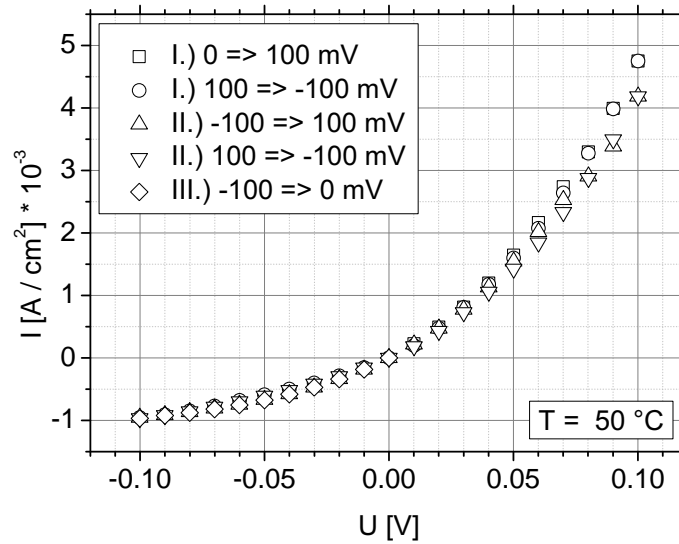


Abb. 9.1. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ bei 50 °C .

9.2 Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$

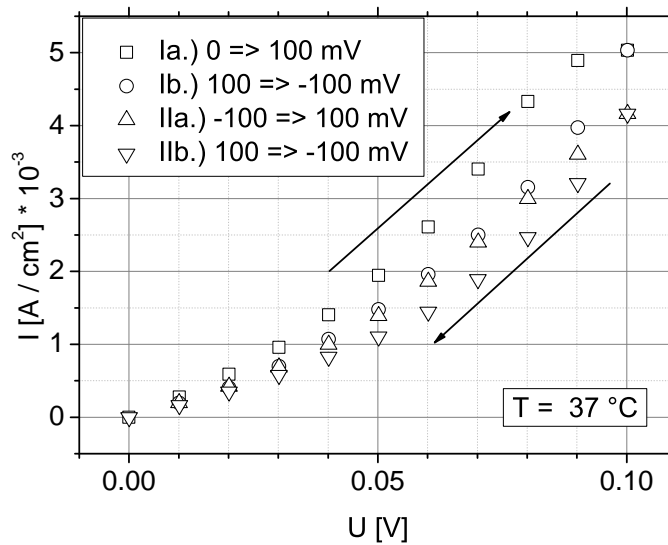


Abb. 9.2. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$ bei 37°C .

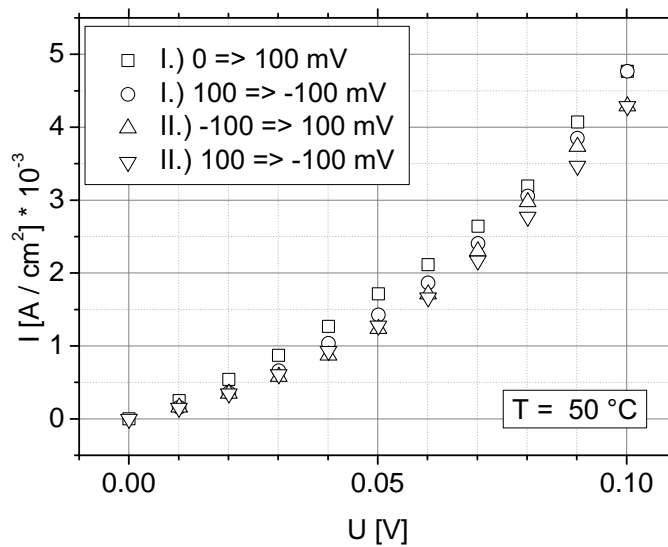


Abb. 9.3. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$ bei 50°C .

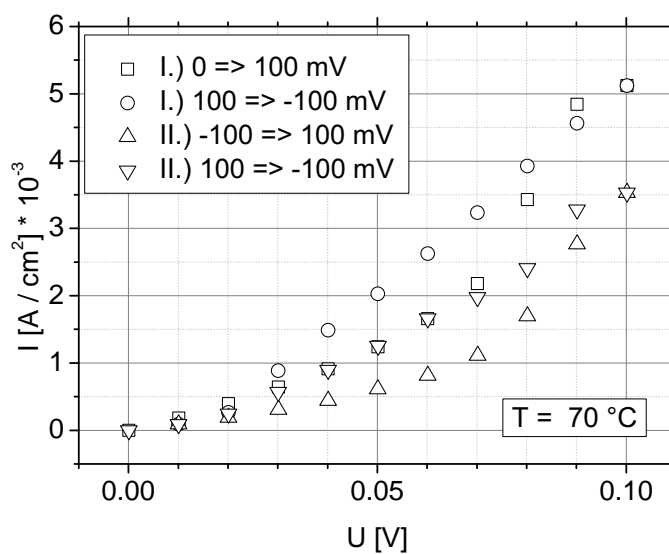


Abb. 9.4. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$ bei 70°C .

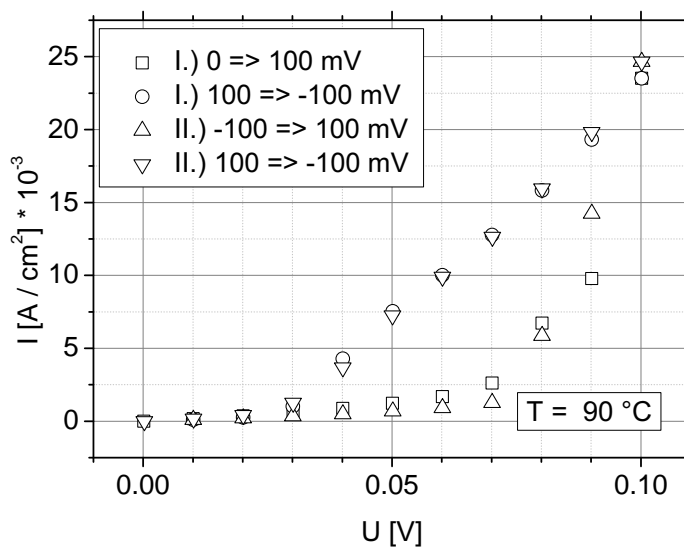


Abb. 9.5. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$ bei 90°C .

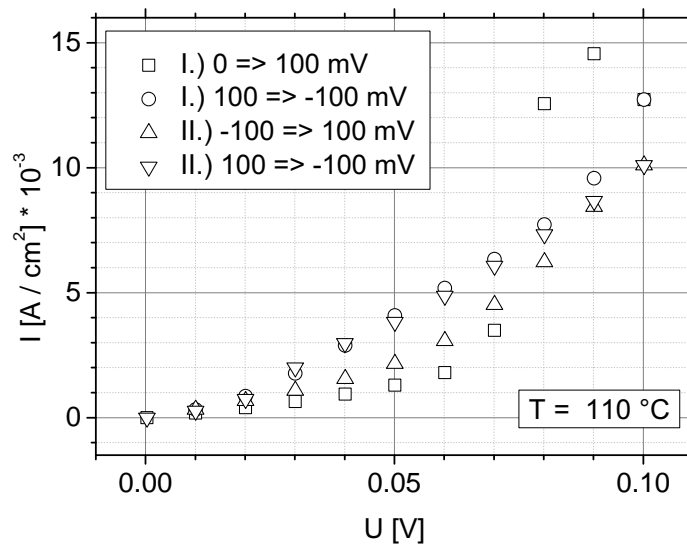


Abb. 9.6. Stationäre Polarisationssmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$ bei 110°C .

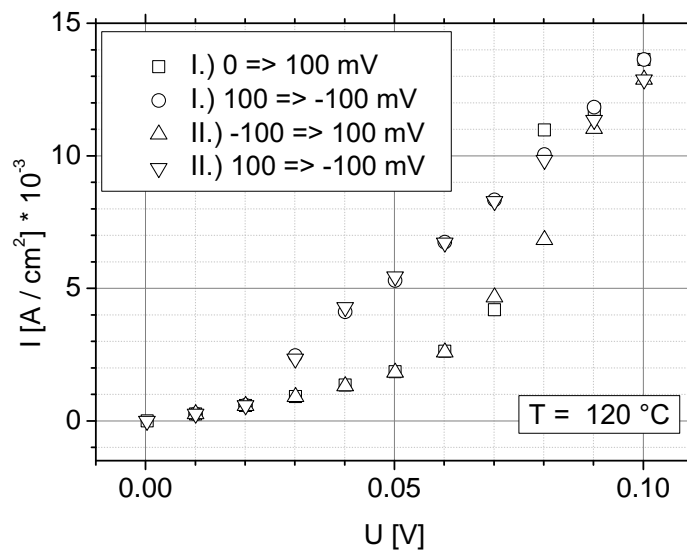


Abb. 9.7. Stationäre Polarisationssmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.2}$ bei 120°C .

9.3 Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$

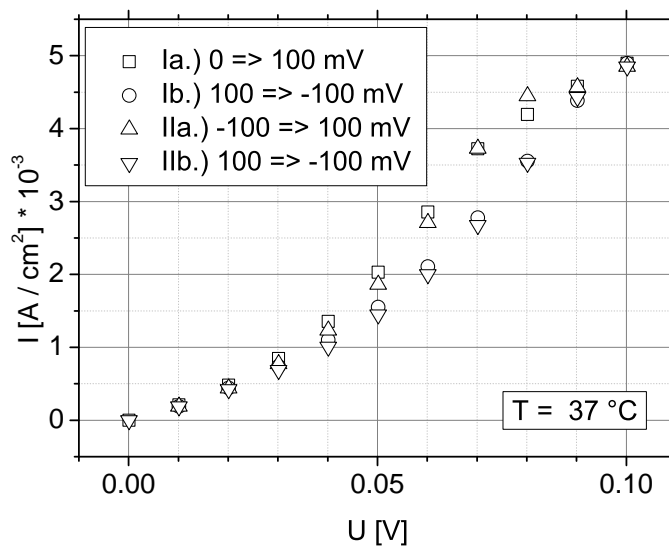


Abb. 9.8. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ bei 37 °C .

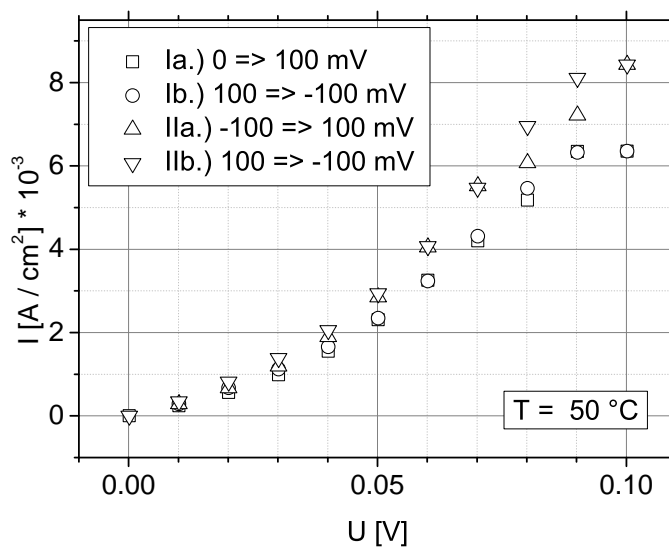


Abb. 9.9. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ bei 50 °C .

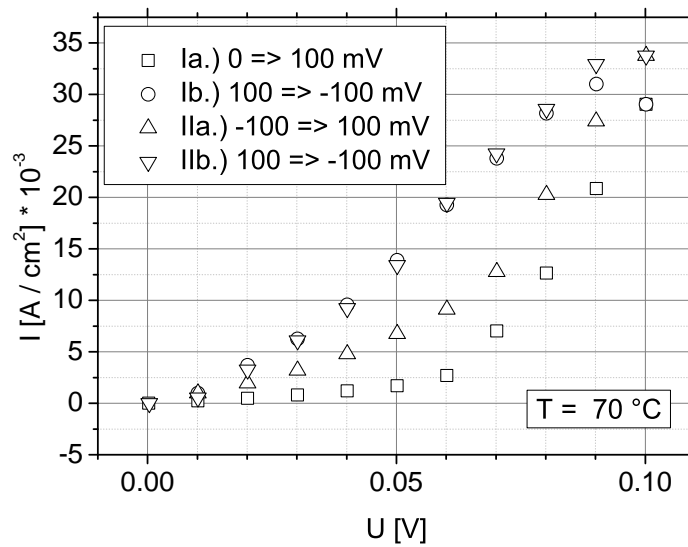


Abb. 9.10. Stationäre Polarisationssmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0,9}\text{Cl}_{0,1}$ bei 70°C .

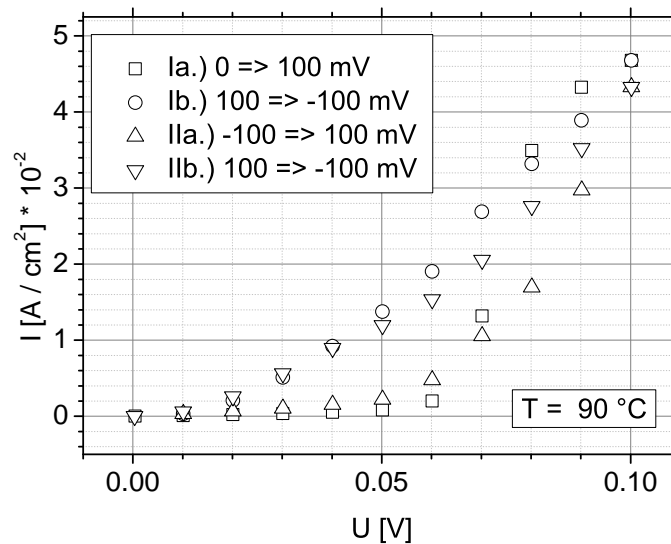


Abb. 9.11. Stationäre Polarisationssmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0,9}\text{Cl}_{0,1}$ bei 90°C .

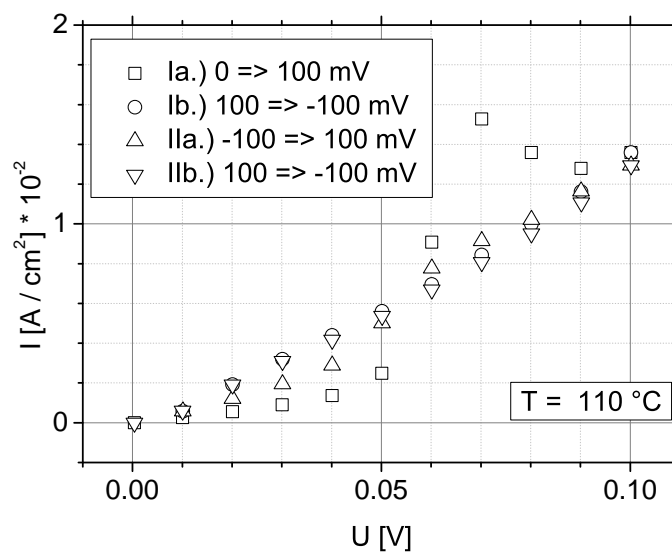


Abb. 9.12. Stationäre Polarisationssmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ bei 110°C .

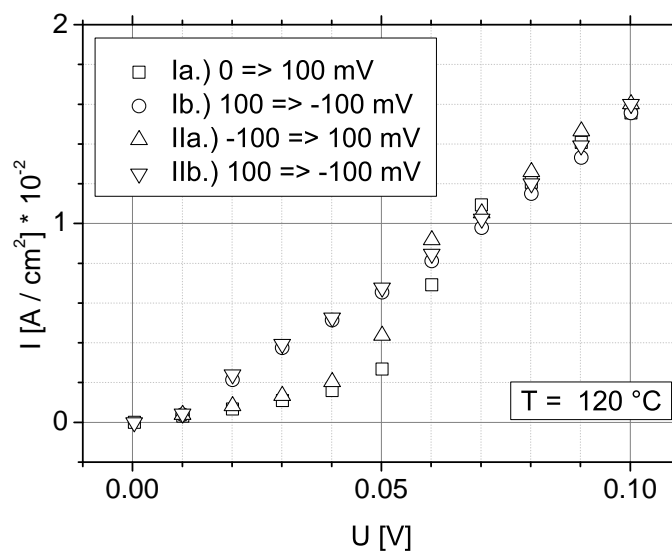


Abb. 9.13. Stationäre Polarisationssmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ bei 120°C .

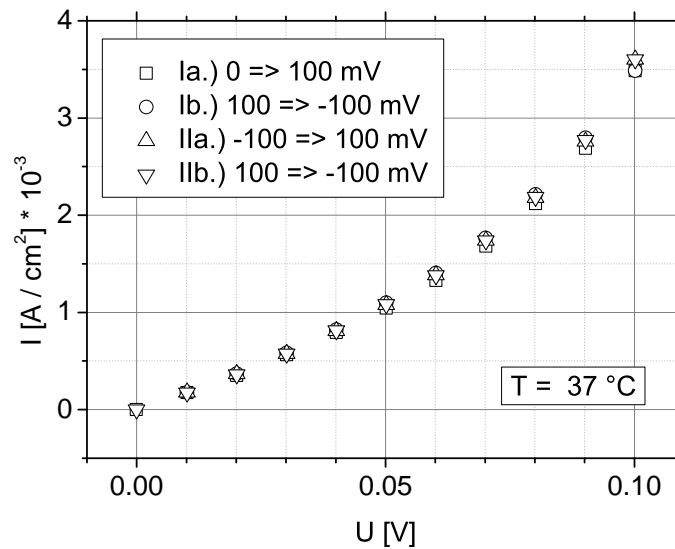
9.4 Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ 

Abb. 9.14. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ bei 37°C .

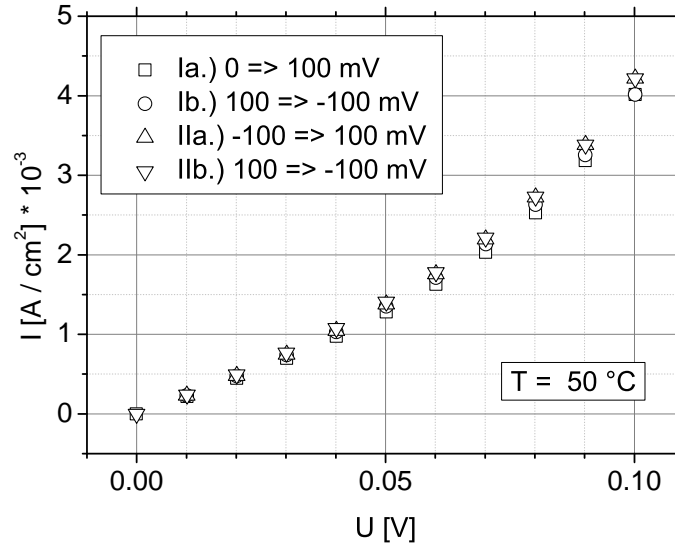


Abb. 9.15. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ bei 50°C .

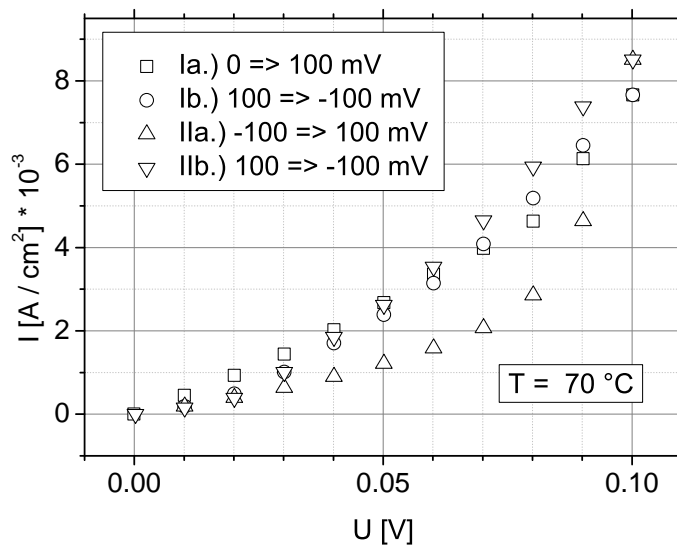


Abb. 9.16. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ bei 70°C .

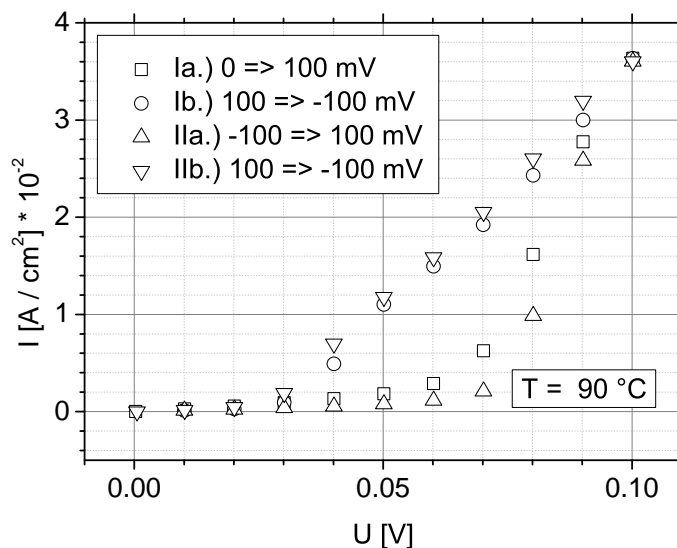


Abb. 9.17. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ bei 90°C .

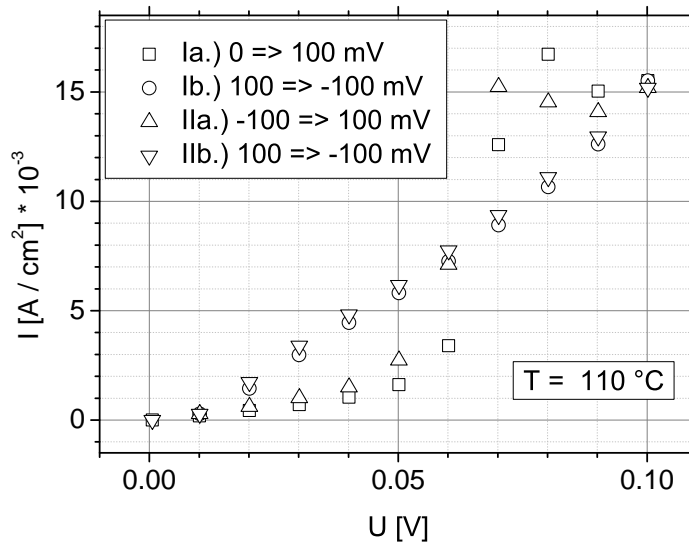


Abb. 9.18. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ bei 110°C .

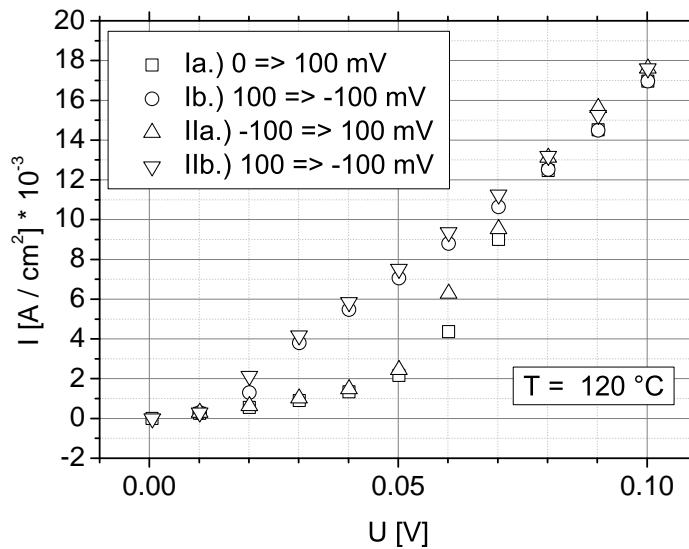


Abb. 9.19. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ bei 120°C .

9.5 Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$

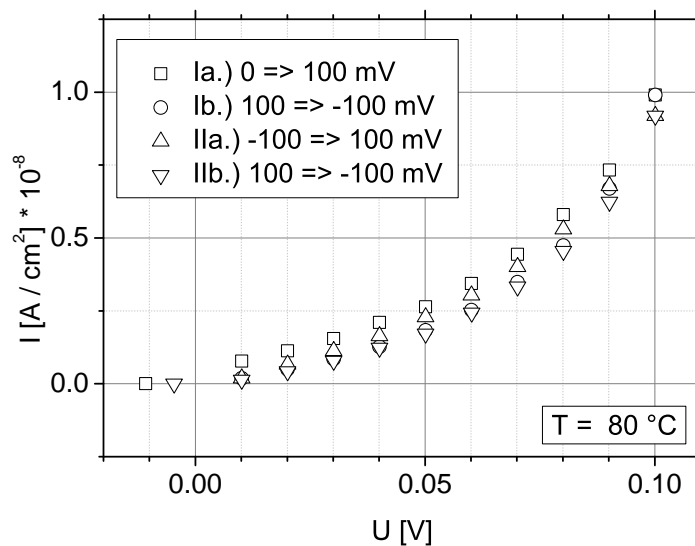


Abb. 9.20. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

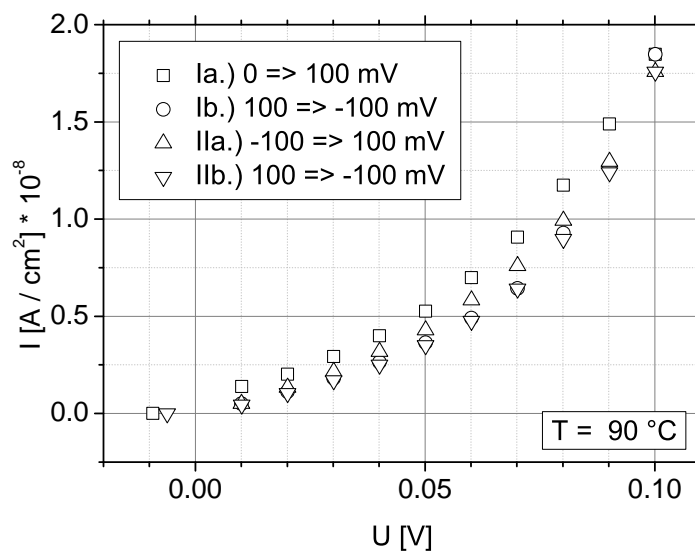


Abb. 9.21. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

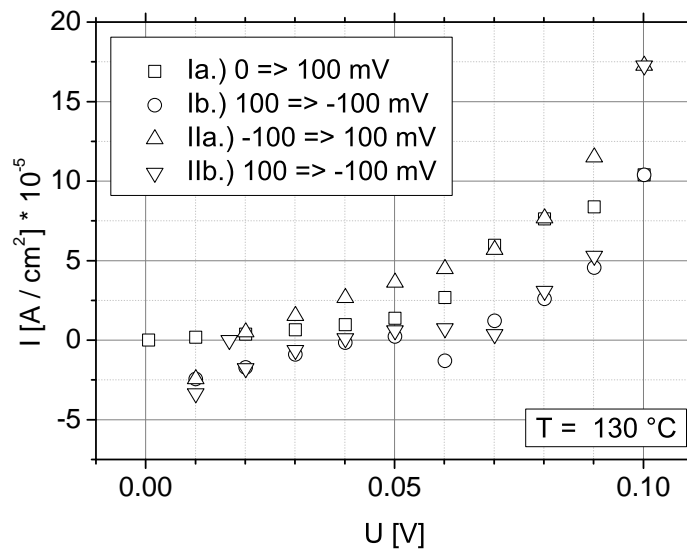


Abb. 9.22. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ bei 130°C .

9.6 Stationäre Polarisationsmessungen des $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}_2$

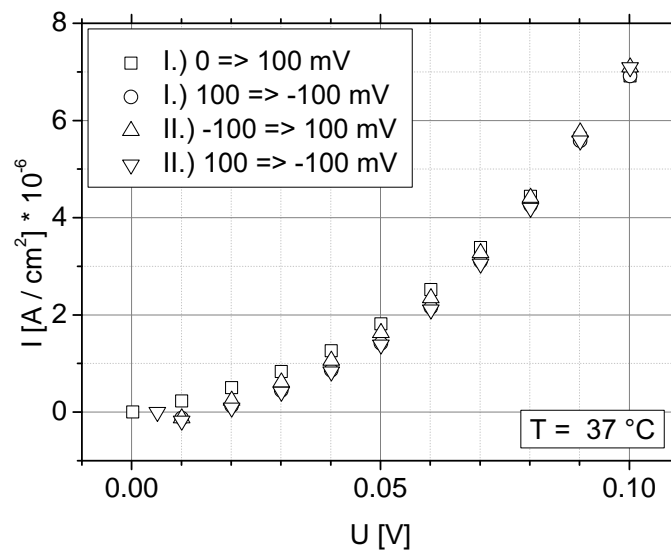


Abb. 9.23. Stationäre Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ bei 37°C .

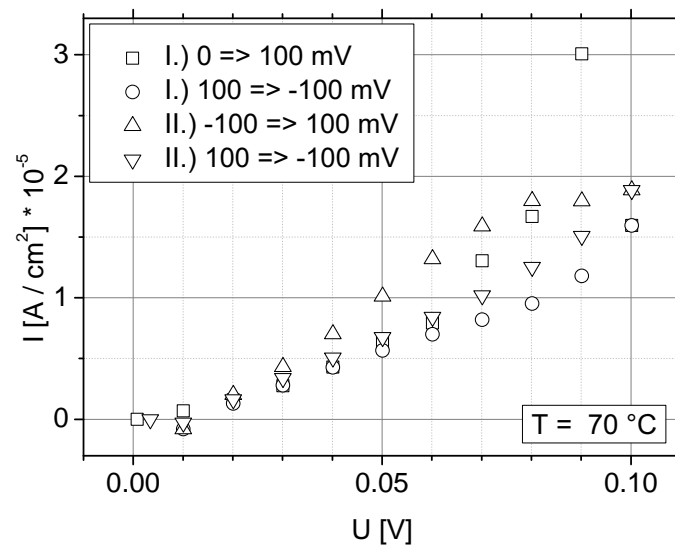


Abb. 9.24. Stationäre Polarisationsschritte nach Hebb-Wagner der Verbindung $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ bei 70°C .

9.7 Nyquistplots der cobaltfreien dotierten Ceroxide

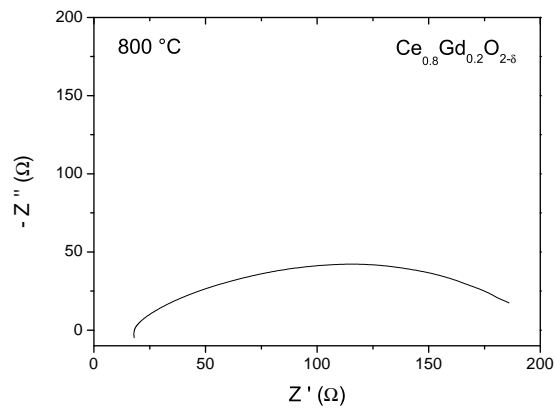


Abb. 9.25. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

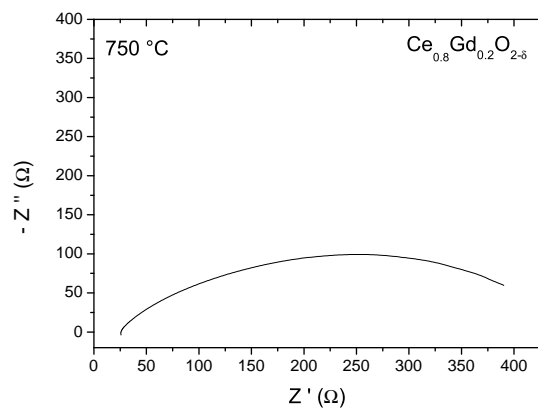


Abb. 9.26. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $750\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

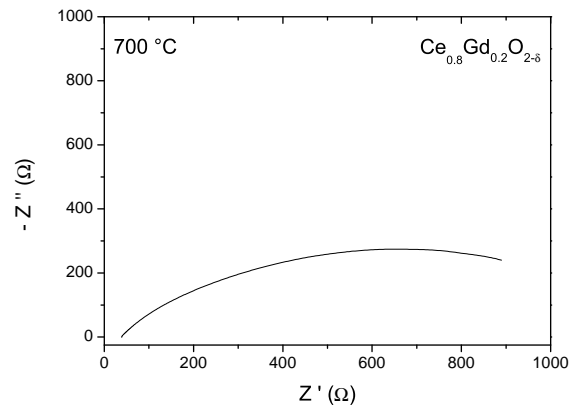


Abb. 9.27. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

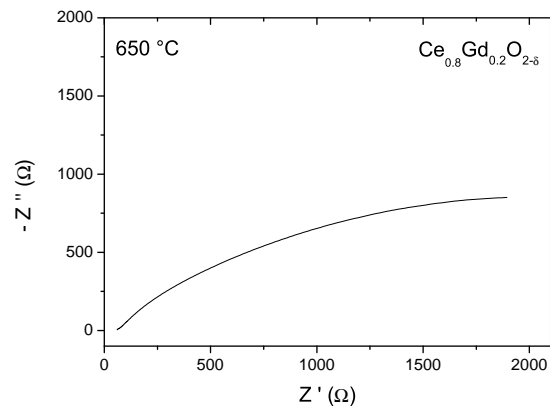


Abb. 9.28. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $650\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

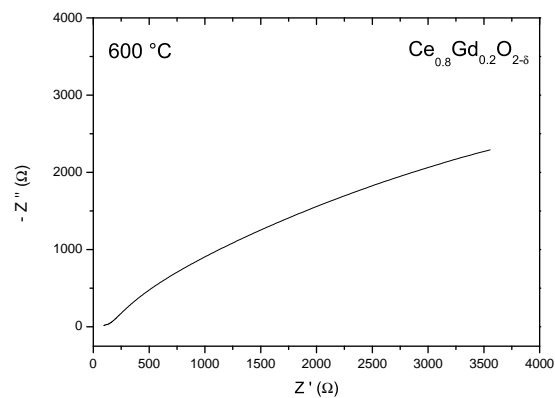


Abb. 9.29. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

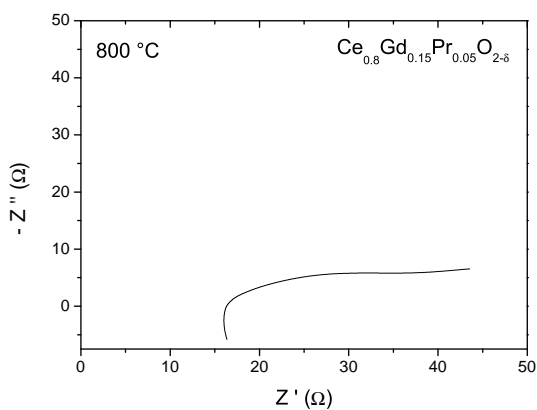


Abb. 9.30. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

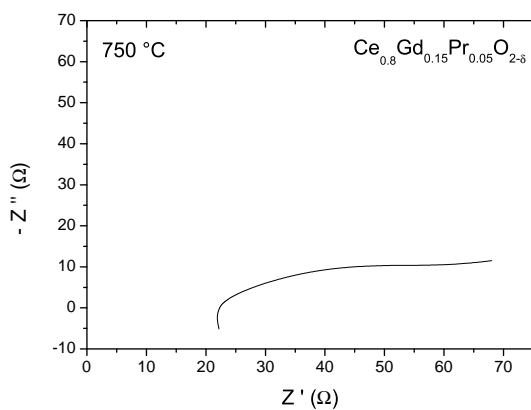


Abb. 9.31. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ bei $750\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

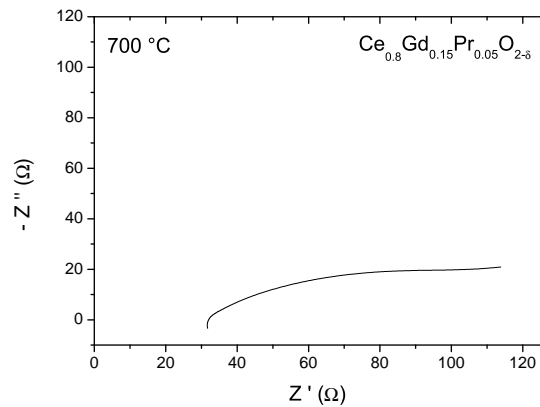


Abb. 9.32. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

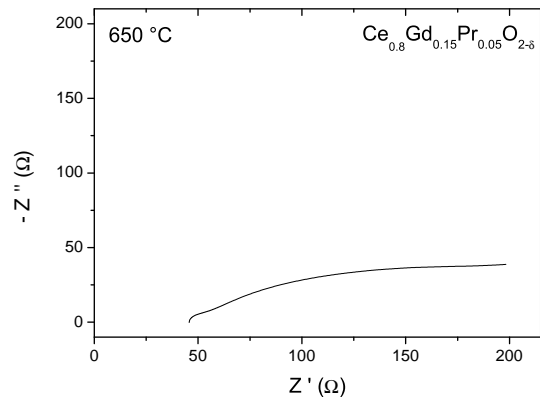


Abb. 9.33. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ bei $650\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

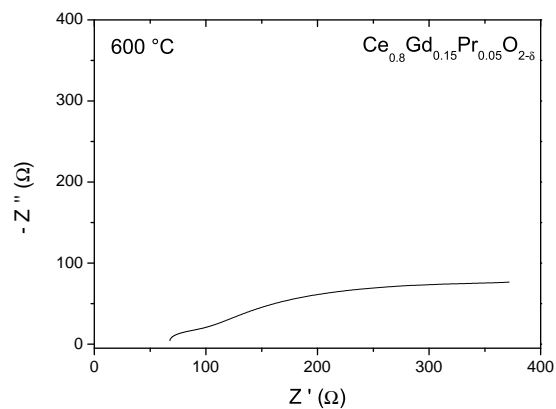


Abb. 9.34. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

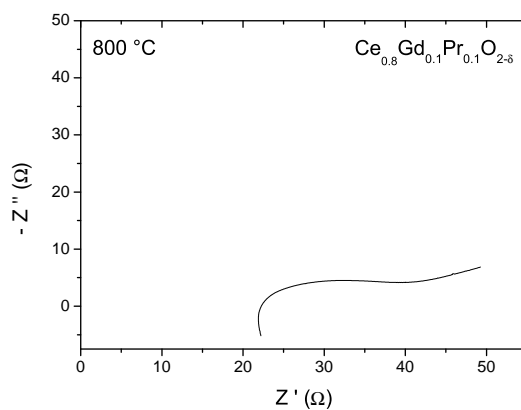


Abb. 9.35. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

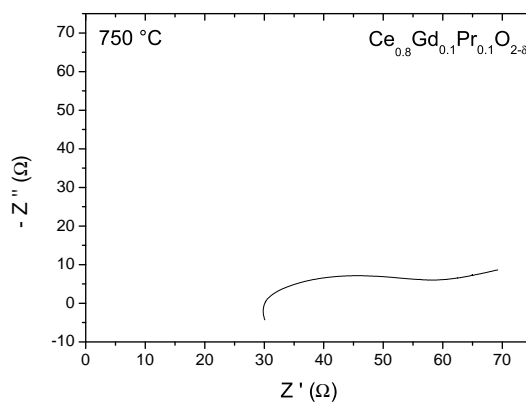


Abb. 9.36. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ bei $750\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

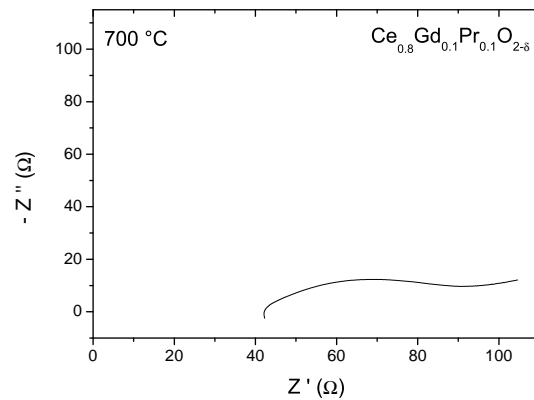


Abb. 9.37. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

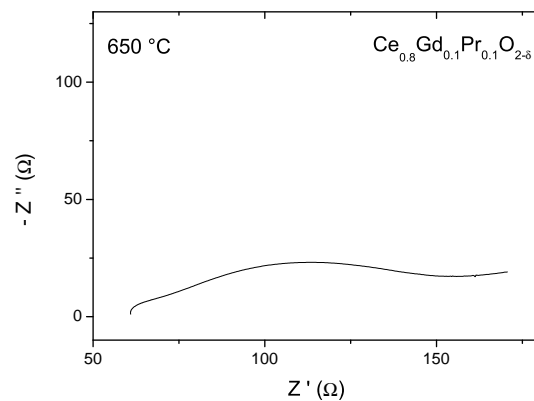


Abb. 9.38. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ bei $650\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

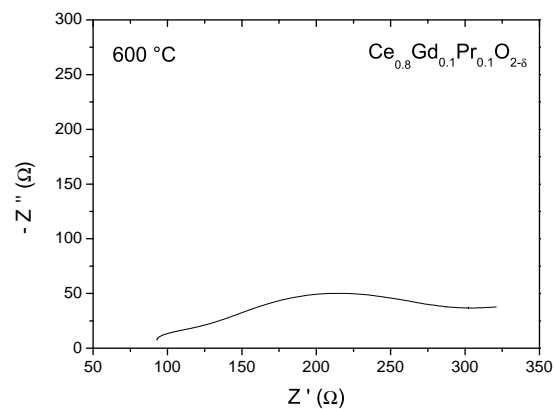


Abb. 9.39. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

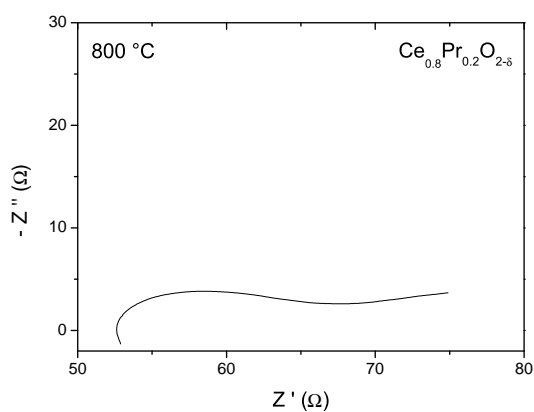


Abb. 9.40. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

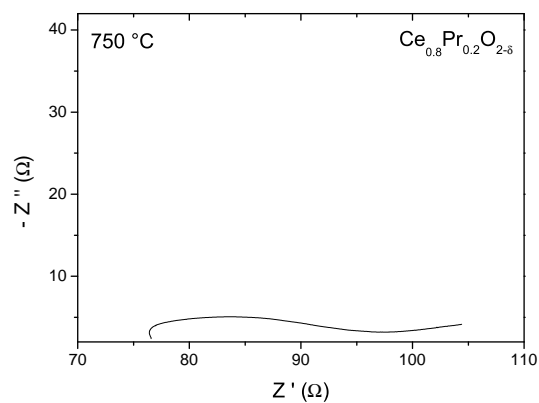


Abb. 9.41. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $750\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

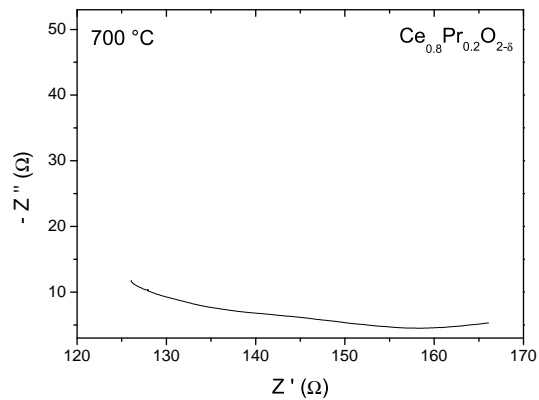


Abb. 9.42. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

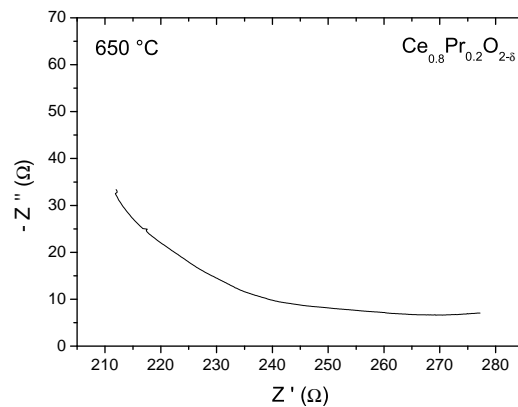


Abb. 9.43. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $650\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

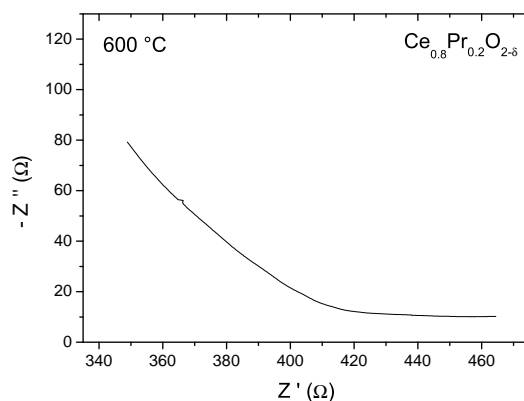


Abb. 9.44. Nyquistplot der Verbindung $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

9.8 Nyquistplots der cobalthaltigen dotierten Ceroxide

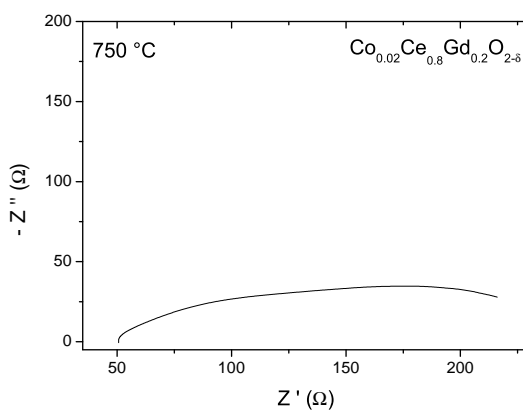


Abb. 9.45. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $750\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

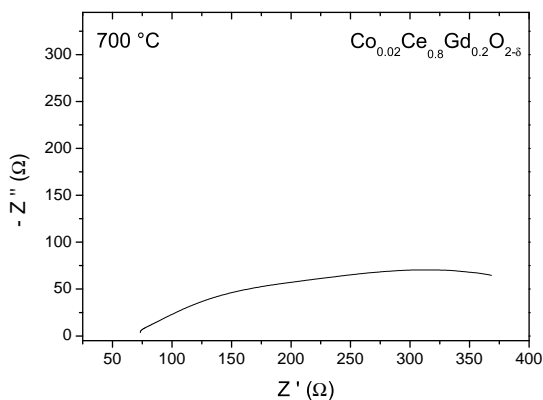


Abb. 9.46. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

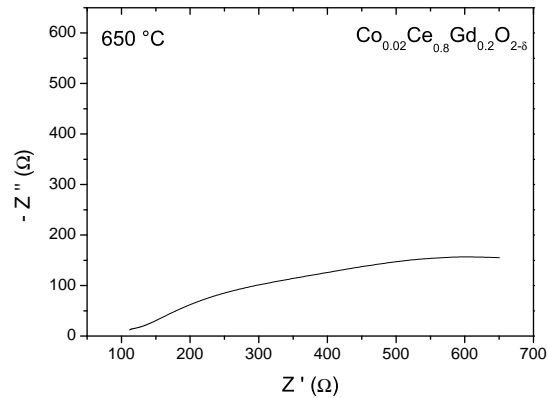


Abb. 9.47. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei 650 °C, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

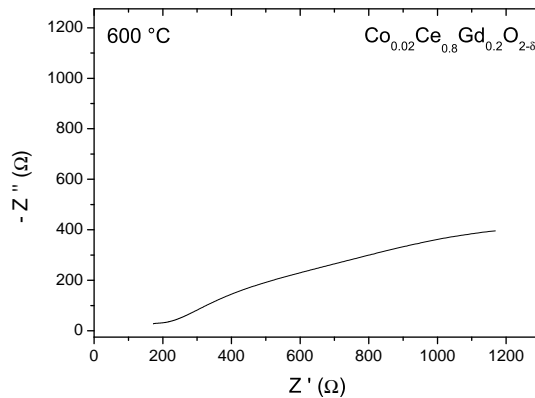


Abb. 9.48. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei 600 °C, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

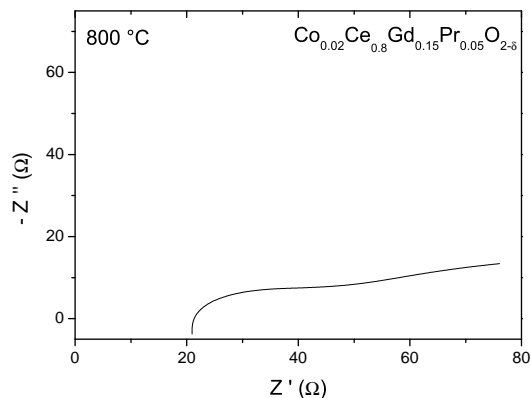


Abb. 9.49. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ bei 800 °C, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

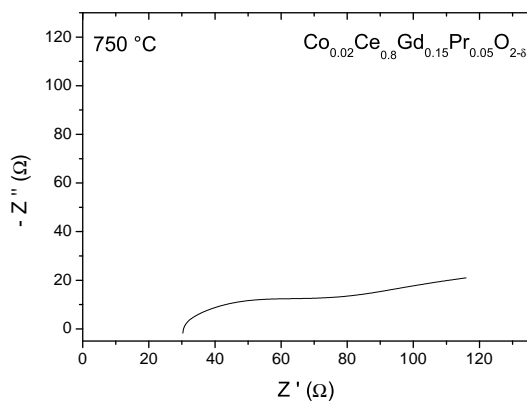


Abb. 9.50. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ bei $750\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

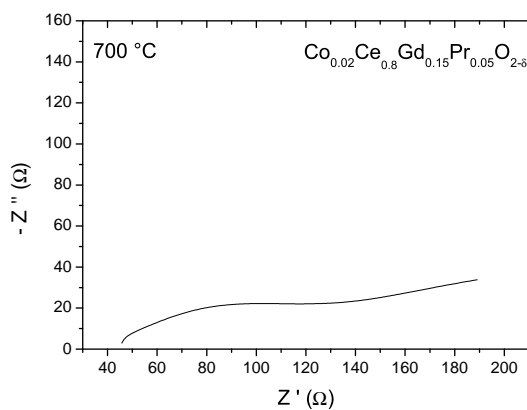


Abb. 9.51. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

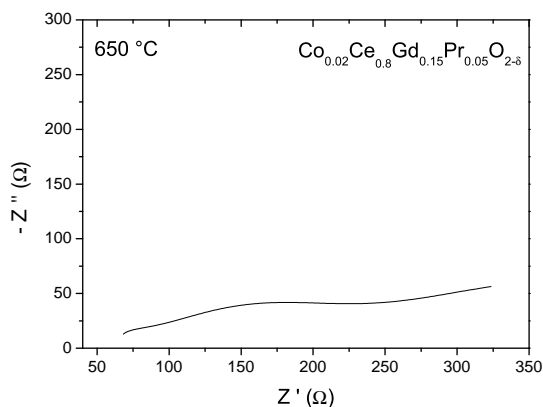


Abb. 9.52. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ bei $650\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

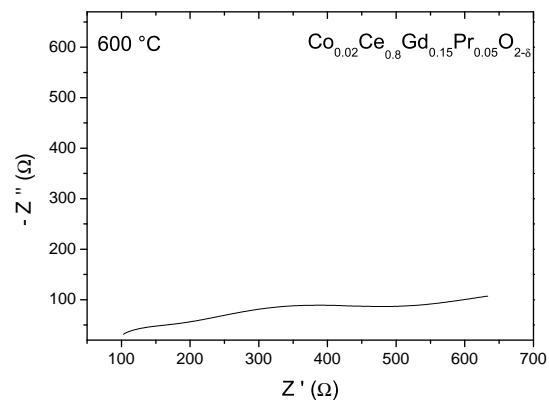


Abb. 9.53. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ bei 600 °C, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

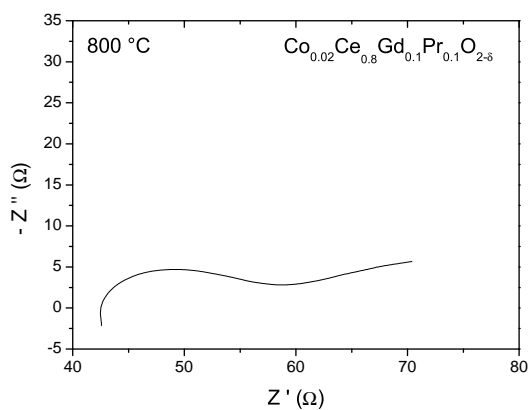


Abb. 9.54. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ Hz} - 2\text{ MHz}$, Amplitude: 40 mV .

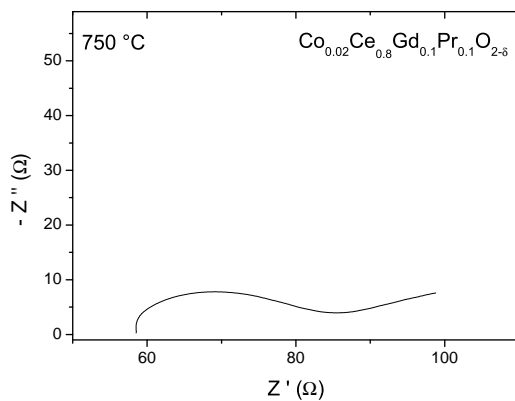


Abb. 9.55. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ bei $750\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ Hz} - 2\text{ MHz}$, Amplitude: 40 mV .

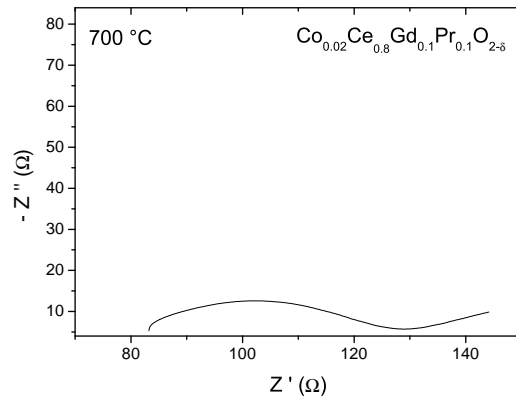


Abb. 9.56. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

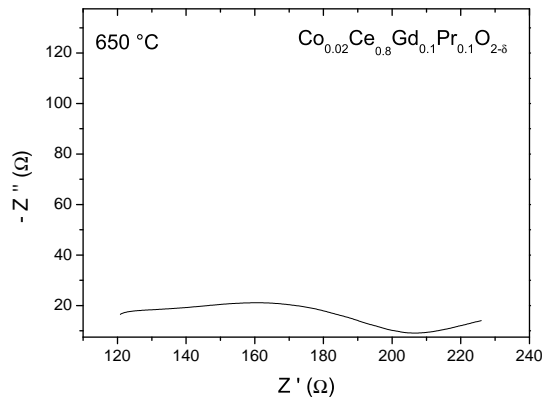


Abb. 9.57. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ bei $650\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

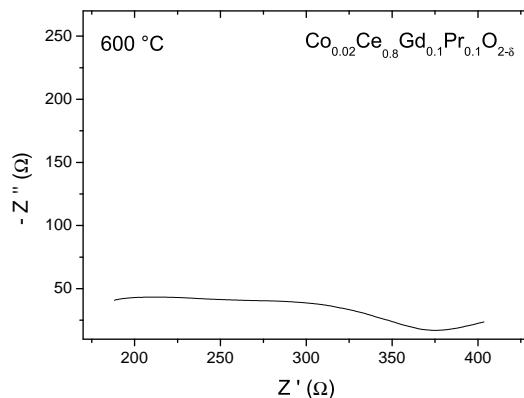


Abb. 9.58. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

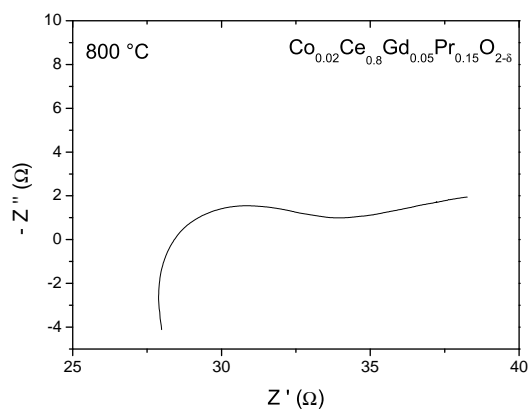


Abb. 9.59. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 800 °C, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

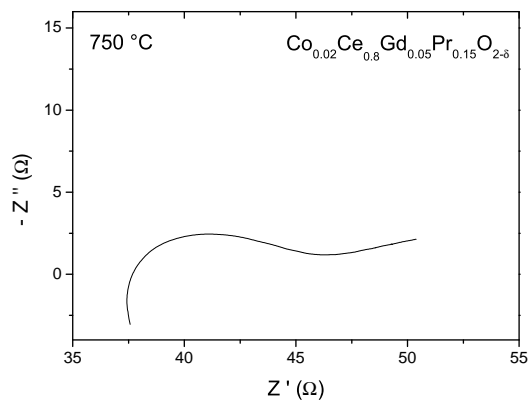


Abb. 9.60. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 750 °C, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

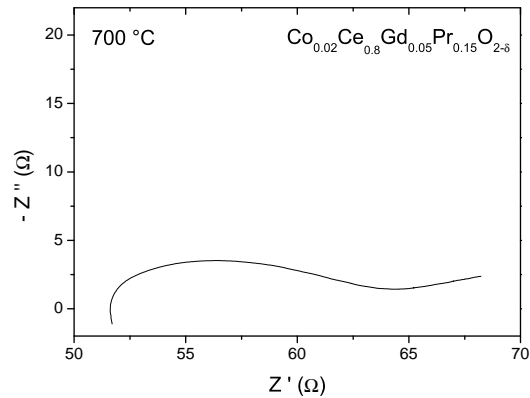


Abb. 9.61. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

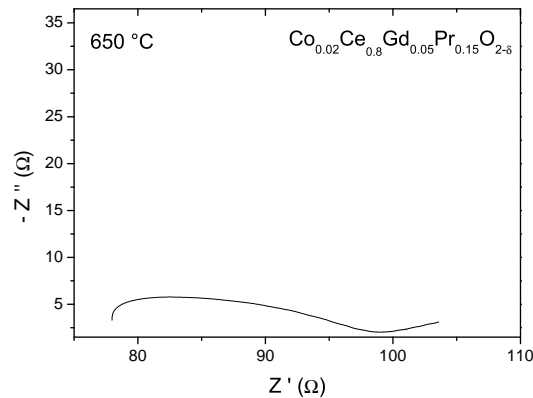


Abb. 9.62. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $650\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

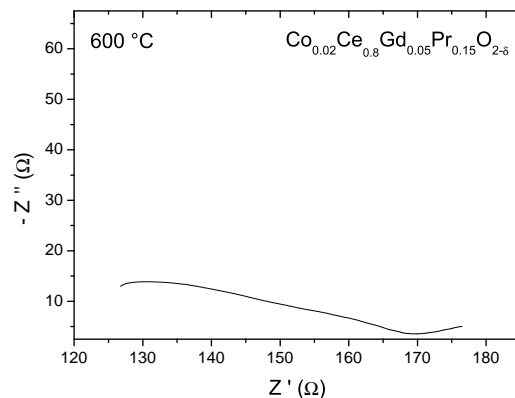


Abb. 9.63. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

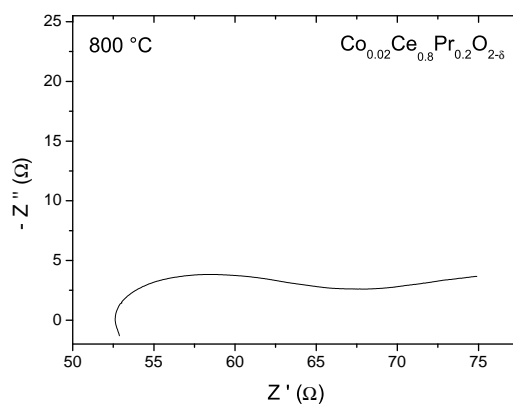


Abb. 9.64. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

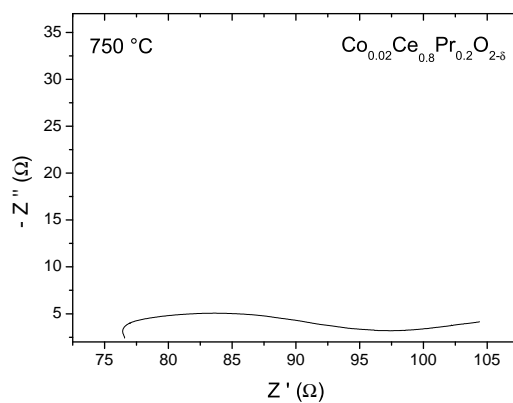


Abb. 9.65. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $750\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

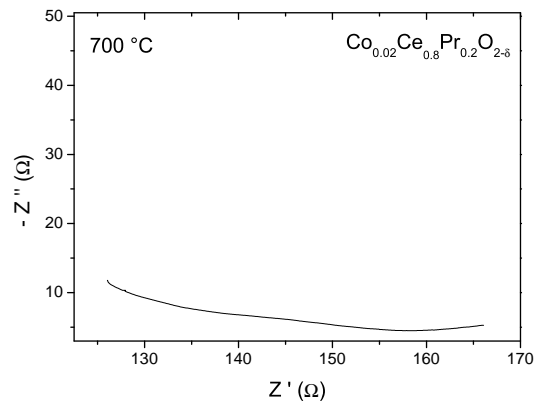


Abb. 9.66. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

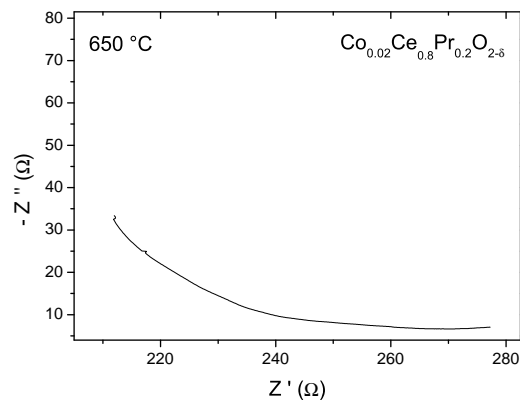


Abb. 9.67. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $650\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

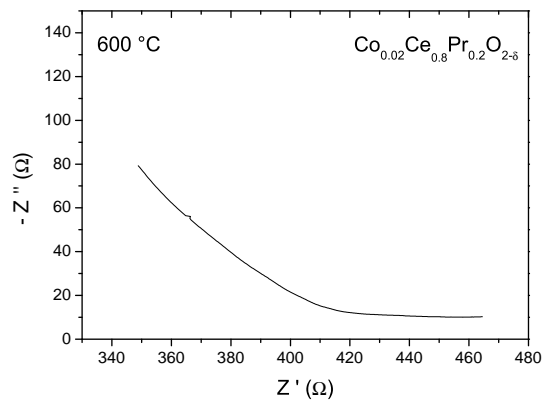


Abb. 9.68. Nyquistplot der Verbindung $\text{Co}_{0.02}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$, 20 Hz - 2 MHz, Amplitude: 40 mV.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Martin Janssen
Geburtsdatum	11.08.1981
Geburtsort	Aurich
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

1988 - 1992	Grundschule Georgsheil
1992 - 1994	Haupt- und Realschule Moorhusen, Orientierungsstufe
1994 - 2000	Gymnasium Ulricianum Aurich

Zivildienst

2000 - 2001	Kreiskrankenhaus Aurich, OP-Hilfe
-------------	-----------------------------------

Hochschulstudium und Promotion

2001 - 2004	Grundstudium an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
2004 - 2008	Hauptstudium an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
06/2008 - 11/2008	Aufnahme der Diplomarbeit an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Betreuer: Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer, Thema: <i>Elektrochemische Charakterisierung der Verbindung $Ag_{10}Te_4Br_3$.</i>
12/2008 - dato	Promotion an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Betreuer: Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer, Thema: <i>Elektrochemische Charakterisierung von gemischtleitenden Silberpolychalkogenidhalogeniden und dotierten Ceroxiden.</i>

DANKSAGUNG

Im Laufe der Promotion wurde mir von vielen Seiten auf unterschiedlichste Art und Weise geholfen. Für diese Hilfe möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Herrn Prof. Dr. Tom Nilges für die fachlichen Diskussionen und Hilfestellung auch auf Distanz.

Frau Dr. Melanie Bawohl, Herrn Dipl. Chem. Oliver Osters und Herrn Dipl. Chem. Malte Giller für die Synthese der Silberionenleiter.

Herrn Falk Schulze-Küppers für die gute Zusammenarbeit im MEM-OXYCOAL Projekt.

Herrn Dipl. Chem. Maximilian Daniels, Frau Dr. Anke Hoffmann-zu Höne und Frau Dr. Monika Mutke für das Korrekturlesen der Arbeit.

Dem *Festkörperbereich* des AKs für die Diskussionen und wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Jens Markus Deckwart für seine LabView Programme von denen ich viel lernen konnte.

Dem Arbeitskreis für das gute Klima.

Herrn Krause und der Werkstatt für die tolle Zusammenarbeit und den Ideenreichtum bzgl. der Messanlagen.

Herrn Daniel Juhnke für sein DataRoundup Programm, das mir unzählige Stunden Arbeit erspart hat.

Meiner Verlobten Evgeniya für ihre Unterstützung, Liebe und den ruhigen Hafen wenn die See stürmisch wird.

Meinen Eltern die mich immer unterstützt haben. Danke.
