

Jens Markus Deckwart

Impedanzspektroskopie bei schneller
Korngrenzdiffusion am Beispiel des
Silbertellurids

– 2007 –

Anorganische Chemie

**Impedanzspektroskopie bei schneller
Korngrenzdiffusion am Beispiel des
Silbertellurids**

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

vorgelegt von
Jens Markus Deckwart
aus Hildesheim

– 2007 –

Dekan:Prof. Dr. F. Ekkehardt Hahn
Erster Gutachter:Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer
Zweiter Gutachter:PD. Dr. Tom Nilges
Tag der mündlichen Prüfung: 23., 24., 25.10.2007
Tag der Promotion:25.10.2007

Diese Schrift steht unter der Creative Commons Lizenz „Namensnennung – Nicht Kommerziell – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland“

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>)

Die Ergebnisse dieser Arbeit dürfen nicht für militärische Zwecke oder für Vorgänge, die mit Handlungen gegen die Menschlichkeit, die Menschenrechte oder die Menschenwürde verbunden sind, genutzt und/oder verwendet werden. Keinesfalls darf die Nutzung der Ergebnisse dieser Schrift der belebten und/oder unbelebten Natur oder dem Menschen zum Schaden gereichen.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	2
2	Grundlagen	7
2.1	Ladungstransport in Feststoffen	7
2.1.1	Ionenleitung	8
2.2	Elektrochemische Messmethoden	13
2.2.1	Elektroden und Zellen	13
2.2.2	Polarisationsmessungen	16
2.2.3	Impedanzspektroskopie	19
2.2.3.1	Theorie	19
2.2.3.2	Messung	21
2.2.3.3	Darstellung und Auswertung	22
2.2.3.4	Warburg-Impedanz	26
2.2.3.5	Eine modifizierte Warburg-Impedanz	31
2.3	Eigenschaften von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	39
2.3.1	Phasen, Strukturen und Bindungen	39
2.3.2	Ladungstransport	42
3	Experimenteller Teil	47
3.1	Darstellung der Proben	47
3.1.1	Synthese der Substanzen	47
3.1.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	47
3.1.1.2	Verwendete Chemikalien	47
3.1.1.3	Synthesevorschrift 1: SV 1	48
3.1.1.4	Synthesevorschrift 2: SV 2	48
3.1.1.5	Synthesevorschrift 3: SV 3	49
3.1.2	Präparation der Proben und Elektroden	49

3.1.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	49
3.1.2.2	Herstellung der Proben aus nach SV 1 und 3 synthetisierten Substanzen	49
3.1.2.3	Herstellung der Proben aus nach SV 2 synthetisierten Substanzen	49
3.1.2.4	Herstellung der Elektroden	50
3.2	Röntgenographische Untersuchung	50
3.3	SEM- und EDAX-Untersuchung	50
3.4	DSC-Untersuchung	51
3.5	Elektrochemische Untersuchungen	52
3.5.1	Aufbau der Messapparatur	52
3.5.2	Polarisations- und Impedanz-Untersuchungen	53
3.6	Thermodynamische Berechnungen	54
3.7	Simulationen	54
4	Ergebnisse und Diskussion	57
4.1	Ergebnisse der Präparation	57
4.1.1	Röntgenographische Untersuchungen	58
4.1.2	SEM Untersuchungen	59
4.1.3	EDAX Untersuchungen	61
4.1.4	DSC Untersuchungen	62
4.1.4.1	Thermodynamische Berechnungen	64
4.2	Ergebnisse der Polarisationsuntersuchungen	65
4.3	Ergebnisse der Impedanzuntersuchungen	67
4.4	Diskussion des Polarisationsrückkehrverhaltens	68
4.4.1	Phasengrenzreaktions-Hypothese	69
4.4.2	Zwei-Phasen-Hypothese	72
4.5	Diskussion des Phasenwinkelphänomens	74
4.5.1	Phasengrenzreaktions-Hypothese	75
4.5.2	Mischphasen-Hypothese	76
4.5.3	Korngrenzeffekt-Hypothese mit Korngrößeneinfluss	77
4.5.4	Schlussfolgerung	78
4.6	Modellierung des Phasenwinkels	79
4.6.1	Konzentrationsprofile	86
4.7	Ausblick	89

5 Zusammenfassung	91
Literaturverzeichnis	93
Abkürzungsverzeichnis & Liste der verwendeten Symbole	103
Danksagung	107
Anhang	109
A Simulation der Modelle A und B	109
B Guinieraufnahmen	113
C SEM-Aufnahmen	117
D DSC-Messungen	125
E Polarisations-Messungen	127
F Impedanz-Messungen	129
G verwendete Software	135
H Parameter der Scribner-Software	137
H.1 Coreware	137
H.2 ZPlot	138

Abbildungsverzeichnis

2.1	Defekte in einem realen Kristall	9
2.2	Die Hauptmechanismen des Ionentransports: Leerstellen- und Zwischen- gittermechanismus	10
2.3	Reversible und blockierende Elektroden	14
2.4	Schematische Ansicht der verwendeten Messzelle	16
2.5	Titrationsskurve von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	18
2.6	Impedanzspektrum eines Widerstands ($R = 1 \text{ k}\Omega$) in Serie (parallel) zu einer Kapazität ($C = 1 \text{ }\mu\text{F}$); links: Ortskurve, rechts Bode-Diagramm	22
2.7	Ersatzschaltbild für ein Festelektrolytsystem	25
2.8	Skizze einer elektrochemischen Zelle	27
2.9	Warburg-Impedanz: C-Typ (W_o) und R-Typ (W_s)	30
2.10	Modell A für Korngrenzen: parallele Streifen, getrennt durch Korngren- zen (vereinfachtes Fisher-Modell [fis51, kau89])	32
2.11	Modell B für Korngrenzen: kubische Körner, getrennt von Korngren- zen. Die Diffusion in das kubische Korn ist durch Eindiffusion in ein sphärisches Korn von gleichem Volumen (Radius r_0) angenähert.	32
2.12	berechnetes Bode-Diagramm der reduzierten Korngrenzimpedanz	35
2.13	Parallelschaltung von Korngrenzimpedanz und Impedanz des Korns	36
2.14	berechnetes Bode-Diagramm einer Parallelschaltung von $Z_{\text{red,b}}$ und $Z_{\text{red,gb}}$ – berechnet nach Glg. 2.47	38
2.15	Phasendiagramm des binären Systems $\text{Ag} - \text{Te}$	40
2.16	Kristallstruktur von $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	41
3.1	Skizze des Messaufbaus mit Messzelle	52
4.1	Diffraktogramme des Gemisches $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te} - \text{RbAg}_4\text{I}_5$ bei 24, 150, 300°C und zum Vergleich denkbare Produkte: AgITe , AgITe_3 und $\text{Ag}_{22}(\text{Te}, \text{I})_{12}$	71

4.2	Phasenwinkel der Parallelschaltung der reduzierten Impedanzen von Korn und Korngrenze nach Modell A und B und der Messung der Probe ag2te-s1_p03 bei 100°C zum Vergleich (vergl. Abb. F.3).	80
4.3	Simulation des Modells B: Variation der Korngröße d	82
4.4	Simulation des Modells B: Variation des Diffusionskoeffizienten der Körner \tilde{D}_b	83
4.5	Simulation des Modells B: Variation des Diffusionskoeffizienten der Korngrenzen \tilde{D}_{gb}	83
4.6	Simulation des Modells B: Variation des Parameters q	84
4.7	Modell der Probe für die Berechnung der Konzentrationsprofile	87
4.8	Konzentrationsprofile für zylinderförmige Körner	88
Simulation der Modelle A und B		
A.1	$Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 0,2 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$	110
A.2	$Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 20 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$	110
A.3	$Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 0,2 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$	110
A.4	$Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 20 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$	110
A.5	$Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 0,2 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$	110
A.6	$Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 20 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$	110
A.7	$Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 500 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$	111
A.8	$Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 500 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$	111
A.9	$Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 500 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$	111
Guinieraufnahmen		
B.1	RbAg ₄ I ₅ (oben) im Vergleich mit ICDD 24-968 (unten)	113
B.2	ag2te-s1 (Ag _{2+δ} Te, oben) im Vergleich mit theo. Berechnetem aus ICSD (unten)	114
B.3	ag2te-s2 (Ag _{2+δ} Te, oben) im Vergleich mit theo. Berechnetem aus ICSD (unten)	114
B.4	ag2te-s3 (Gemisch aus Ag _{2+δ} Te und Ag _{5+δ} Te ₃ , oben) im Vergleich mit theo. Berechneten aus ICSD (unten)	115
B.5	ag5te3-s1 (Ag _{5+δ} Te ₃ , oben) im Vergleich mit theo. Berechneten aus ICSD (unten) s.a.[pet96]	115
SEM-Aufnahmen		
C.1	Probe ag2te-s2_p01: Aufnahme einer Abbruchkante	117
C.2	Probe ag2te-s1_p03: Aufnahme einer Abbruchkante	118

C.3	Probe ag2te-s2_p01: Aufnahme einer Abbruchkante: anderer Blickwinkel	118
C.4	Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche x400	119
C.5	Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche x400	119
C.6	Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche x800	120
C.7	Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche x800	120
C.8	Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche x1600	121
C.9	Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche x1600	121
C.10	Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche x3200	122
C.11	Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche x3200	122
C.12	Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche x6400	123
C.13	Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche x6400	123
C.14	Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche x13000	124
C.15	Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche x13000	124

DSC-Messungen

D.1	Basislinie: Aufheizen und abkühlen. Die Akühlkurve ist der Übersichtlichkeit halber um 0.3 Einheiten gegenüber der Korrigierten dargestellt	125
D.2	DSC-Messung der Substanz ag2te-s1	125
D.3	DSC-Messung der Substanz ag2te-s2	126
D.4	DSC-Messung der Substanz ag2te-s3	126
D.5	DSC-Messung der Substanz ag5te3-s1	126
D.6	DSC-Messung eines 2:1 Gemisches der Substanzen ag2te-s2 und ag5te3-s1	126

Polarisations-Messungen

E.1	Probe ag2te-s1_p02: U-t-Graphen nach Impedanzmessung mit $U_{\text{Bias}} = (170, 130, 90, 50)$ mV ohne Vorpolarisation	127
E.2	Probe ag2te-s1_p03: U-t-Graphen nach Polarisation	128
E.3	Probe ag2te-s1_p03: I-t-Graphen während Polarisation	128
E.4	Probe ag2te-s2_p01: U-t-Graphen nach Polarisation	128
E.5	Probe ag2te-s2_p01: I-t-Graphen während Polarisation	128
E.6	Probe ag2te-s3_p01: ausgewählte U-t-Graphen nach Polarisation	128
E.7	Probe ag2te-s3_p01: ausgewählte I-t-Graphen während Polarisation	128

Impedanz-Messungen

F.1	Probe ag2te-s1_p02: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (170, 130, 90, 50)$ mV, $T = 100^\circ\text{C}$ - mit Vorpolarisation ($t_{\text{pol}} = 2$ h)	129
-----	---	-----

F.2	Probe ag2te-s1_p02: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (170, 130, 90, 50)$ mV, $T = 100^\circ\text{C}$ - ohne Vorpolarisation	130
F.3	Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = 50$ mV (1 h vorpolarisiert) $T=100^\circ\text{C}$	130
F.4	Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = 163$ mV, $T = (116, 98, 80, 61)^\circ\text{C}$	131
F.5	Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = 130$ mV, $T = (116, 98, 80, 61)^\circ\text{C}$	131
F.6	Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = 90$ mV, $T = (116, 98, 80, 61)^\circ\text{C}$	131
F.7	Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = 50$ mV, $T = (116, 98, 80, 61)^\circ\text{C}$	131
F.8	Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (163, 130, 90, 50)$ mV, $T = 116^\circ\text{C}$	132
F.9	Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (163, 130, 90, 50)$ mV, $T = 98^\circ\text{C}$	132
F.10	Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (163, 130, 90, 50)$ mV, $T = 80^\circ\text{C}$	132
F.11	Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (163, 130, 90, 50)$ mV, $T = 61^\circ\text{C}$	132
F.12	Probe ag2te-s2_p01: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (130, 170)$ mV, $T = 100^\circ\text{C}$ - mit und ohne Vorpolarisation	133
F.13	Probe ag2te-s3_p01: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (170, 150, 130, 90)$ mV, $T = 100^\circ\text{C}$ - mit Vorpolarisation	133

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Leitfähigkeiten von Festkörpern.	7
2.2	Physikalische Gleichungen von Impedanz-Schaltkreiselementen	24
2.3	Unterscheidbare Kapazitäten im Ionenleiter.	26
2.4	Leitfähigkeiten von α - und β - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	43
3.1	Verwendete Chemikalien	48
4.1	Übersicht der dargestellten Substanzen, Proben und ihre Bezeichnungen	58
4.2	EDAX-Analysen der Substanzen ag2te-s1, -s2, -s3 und RbAg_4I_5	61
4.3	$\Delta_r G(T)$ für Reaktion III (berechnet)	66
4.4	Übersicht über das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{\text{gb}}/\tilde{D}_{\text{b}}$	85

1 Einleitung

In unserer heutigen hochtechnisierten Welt sind gezielt optimierte Materialien von entscheidender Bedeutung. Deren Neuentwicklung, Synthese, Charakterisierung und Optimierung ist die Hauptaufgabe der Materialwissenschaft, die fachübergreifend zwischen den klassischen Disziplinen Chemie, Physik und Ingenieurwesen angesiedelt ist. Um eine Eigenschaft eines Materials optimieren zu können, muss bekannt sein, worauf diese Eigenschaft im Aufbau des Materials beruht. Deshalb untersucht die Materialwissenschaft diese Beziehungen zwischen dem Aufbau der Materie, ihren physikalischen Eigenschaften und der Funktionsweise der Materialien in ihren Anwendungen.

All diesen Überlegungen und Untersuchungen zum Aufbau der Materialien und der sich daraus ableitenden Eigenschaften, liegt der Versuch des Begreifens und Verstehens von Vorgängen zugrunde, die nicht unmittelbar und direkt zu erfassen sind. Deshalb spielen bei der Beschreibung des Aufbaus der Materialien und der Vorgänge in ihnen theoretische Konzepte und mathematische Modelle eine überragende Rolle. Diese sind nicht statisch gültig, sondern einer kontinuierlichen Anpassung an neue Erkenntnisse unterlegen, was letztlich zu ihrer Ersetzung durch neue Modelle führen kann.

Eine der vielen interessanten Materialeigenschaften, die durch Zusammensetzung und Struktur fester Stoffe beeinflusst wird, ist der Transport von Ionen. Diese Eigenschaft wird durch den Begriff Ionenleitfähigkeit quantitativ beschrieben. Die Ionenleitung in flüssigen, insbesondere wässrigen Lösungen ist schon lange bekannt. Der Nachweis der Existenz von Festelektrolyten erfolgte erstmals durch FARADAY im Jahr 1833, der eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Silbersulfid fand [far39]. 1882 untersuchte KOHLRAUSCH die Leitfähigkeit von Silberhalogeniden [koh82]. 1914 entdeckten Tubandt und Lorenz die sprunghafte Erhöhung der Silberionenleitfähigkeit von festem Silberiodid um mehrere Größenordnungen bei einer Temperatur von 147°C.

Anfangs fanden sich aufgrund niedriger Werte von bis dahin bekannten Ionenleitfähig-

keiten fester Stoffe keine Anwendungsmöglichkeiten bei Raumtemperatur. Im Laufe der Zeit und durch Entdeckung immer neuer Materialien, unter anderem solchen, die auch schon bei Raumtemperatur gute Ionenleitfähigkeiten aufweisen (z.B. RbAg_4I_5 mit $0,26 \text{ S/cm}$), entwickelten sich allmählich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für feste Ionenleiter in den Bereichen Energiespeicherung und -umwandlung (z.B. Batterien, Akkumulatoren, Brennstoffzellen), Sensorik, Membranen oder Elektrokatalyse. Ein sehr junges Anwendungsfeld für Silberionenleiter liegt im Bereich der hochbeständigen Speichermedien, sogenannten PMCs (programmable metallization cell memory devices) [koz03]. Die Einsatzbereiche von Festelektrolytsystemen erstrecken sich mittlerweile über ein weites Feld: Von der Medizin- über die Energie- und Sensor- bis hin zur Weltraumtechnik.

Bei der Beobachtung der elektrochemisch induzierten Diffusion von Ionen an Elektrodengrenzflächen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie berichtete WARBURG schon 1899 über einen Phasenwinkel von -45° , der über einen größeren Frequenzbereich annähernd konstant blieb [war99]. Der diffusionsbedingte Impedanzbeitrag wird seitdem in der Literatur als Warburg-Impedanz bezeichnet. Im Gegensatz dazu wurden jedoch bei Untersuchungen an der Tieftemperaturphase des Silbertellurids ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$) von WIEMHÖFER und STROETMANN für den Diffusionsbeitrag ein konstanter Phasenwinkel von $22,5^\circ$ gefunden. Dieser Wert entspricht genau der Hälfte im Vergleich zur klassischen Warburg-Impedanz [wie91]. Es blieben aber noch Fragen bei dem zur Erklärung vorgeschlagenen Modell offen. In der vorliegenden Arbeit wird dieses von der Warburg-Impedanz abweichende Verhalten im Detail experimentell analysiert und über Modellrechnungen mit einem Korngrenzmodell erklärt. Letzteres geht von einem schnellen Transport über Korngrenzen und einem langsamer Transport in das Innere der Körner aus.

Bei neueren Impedanz-Untersuchungen wird ein ähnliches Verhalten des Phasenwinkels, wie das in dieser Arbeit diskutierte durchaus häufiger gefunden, z.B. an ionenleitenden Gassensoren, bei denen nanokristalline Materialien eingesetzt wurden [sne07].

1.1 Problemstellung

Zur Bestimmung der Ionenleitung in gemischten Leitern stehen verschiedene Methoden zur Verfügung (stationäre und quasistationäre). Eine der quasistationären Me-

thoden ist die frequenzabhängige Impedanzspektroskopie. Ihr Vorteil ist, dass sie es ermöglicht, verschiedene Impedanzbeiträge über ihre Frequenzabhängigkeit gut zu separieren. Zusätzlich können über den Einsatz blockierender Elektroden (ionen- oder elektronen blockierend) sowohl die Gesamtleitfähigkeit als auch ionische bzw. elektronische Teilleitfähigkeiten einer Probe bestimmt werden. Ist diese Probe ionen- und elektronenleitend (= gemischtleitend), so findet bei der Verwendung von ionenleitenden Elektroden eine Änderung der Zusammensetzung in der Probe statt. In der Probe wird parallel zur lokalen Änderung der Ionenkonzentration eine Änderung der Elektronenkonzentration stattfinden. Effektiv ändert sich bei einem silberionenleitenden System wie $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ der Silbergehalt. Der zugehörige Transportvorgang (= chemische Diffusion von Silber) zeigt in der Impedanzspektroskopie für geeignete blockierende Elektroden bei hohen Frequenzen einen konstanten Phasenwinkel von $\theta = -45^\circ$ für den Diffusionsbeitrag zur Impedanz. Dieses Impedanz-Verhalten wird auch als Warburg-Impedanz bezeichnet [war99].

Bei impedanzspektroskopischen Untersuchungen an der gemischtleitenden Verbindung $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ mit Hilfe der galvanischen Kette $\text{Ag} \mid \text{RbAg}_4\text{I}_5 \mid \alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te} \mid \text{Pt}$ wurde jedoch in einer früheren Arbeit kein Phasenwinkel von 45° , sondern über einen ungewöhnlich weiten Frequenzbereich von 5 Dekaden ein fast konstanter Phasenwinkel von $22,5^\circ$ gefunden [wie91]. Ein erster Erklärungsansatz für dieses ungewöhnliche **Phasenwinkelphänomen** wurde von WIEMHÖFER, HAUBER und STROETMANN vorgeschlagen. Die Autoren machen dafür einen schnellen Silbertransport entlang der Korngrenzen oder Oberflächen der Körner bei vergleichsweise langsamer Eindiffusion in das Innere der Körner hinein und kleiner Korngröße ($d \approx 10^{-4}$ m) verantwortlich [wie97].

In dieser Arbeit soll geprüft werden, ob eine schnelle Korngrenzdiffusion für das beobachtete Verhalten allein verantwortlich ist, oder ob andere Phänomene zusätzlich oder maßgeblich bestimmend sind. Als mögliche Einflüsse werden neben der bei Korngrenzdiffusion immer wichtigen Korngröße (Korngrößeneinfluss) die unten aufgeführten Hypothesen diskutiert und anhand geeigneter Experimente und theoretischer Betrachtungen auf ihre Gültigkeit geprüft.

Während der Untersuchungen an der dargestellten Substanz $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ wurde bei den Impedanz-Experimenten ein zusätzlich aufzuklärendes Verhalten beobachtet:

Es ist bekannt, dass in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ der Silberanteil in einem gewissen Bereich (von $-11,3 \cdot 10^{-4}$ bis $1,8 \cdot 10^{-4}$) variabel ist [val70] und durch coulometrische Titration in einer galvanischen Kette ($\text{Ag} \mid \text{RbAg}_4\text{I}_5 \mid \text{Ag}_{2+\delta}\text{Te} \mid \text{Pt}$) eingestellt werden kann:

Wird eine Probe in einer solchen Zelle mit einer bestimmten Polarisationsspannung (U_{pol}) solange polarisiert, bis der Polarisationsstrom (I_{pol}) Null geworden ist, so verharrt die Spannung dieser Zelle (U_{Zelle}) nach Beendigung der Polarisation und Gleichgewichtseinstellung (Der Konzentrationsgradient muss sich erst wieder abbauen.) bei der neuen Polarisationsspannung. Die Abweichung δ von der idealen Zusammensetzung in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ hat sich dabei um den Betrag $\Delta\delta = \frac{\int I dt}{F \cdot n_{\text{Te}}}$ geändert: von δ_0 nach $\delta_1 = \delta_0 + \Delta\delta$. Die Zellspannung U_{Zelle} ist eine eindeutige Funktion von δ ($U_{\text{Zelle}} = f(\delta)$), allerdings nur, wenn die Probe einphasig ist.

Einige der in früheren Untersuchungen dargestellten $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ -Proben zeigten jedoch nicht dieses Verhalten, sondern die Spannung der Kette kehrte nach der Polarisation immer wieder zu einem bestimmten Spannungswert von $U_{\text{Zelle}} \approx 180 \text{ mV}$ zurück. Dieses Verhalten wird in dieser Arbeit als **Polarisationsrückkehrverhalten** bezeichnet. Die einzig mögliche Erklärung für dieses Verhalten stellt die Anwesenheit mehrerer Phasen in der Probe dar. Diese können z.B. durch Reaktion von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ mit der Umgebung (Elektroden) oder durch Übersättigung des $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ während der Präparation entstanden sein.

Im einzelnen waren in dieser Arbeit die folgenden möglichen Hypothesen zu überprüfen, um die beobachteten Phänomene zu erklären:

Phasengrenzreaktions-Hypothese An der Grenzfläche der reinphasigen Probe zur Elektrode findet eine chemische Reaktion unter Bildung einer neuen Phase statt. Diese neue Phase könnte einen von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ deutlich verschieden schnellen Diffusionspfad für den Transport der Silberionen aufweisen. Das Phasenwinkelphänomen und das Auftreten einer schnellen Korngrenzdiffusion würde dann auf eine solche chemische Reaktion zurückzuführen sein.

Mischphasen-Hypothese Zwei verschieden schnelle Diffusionspfade können in einer Probe vorliegen, wenn diese aus zwei verschiedenen Phasen besteht, die stark unterschiedliche Diffusionskoeffizienten aufweisen. Das Phasenwinkelphänomen kann auf die Anwesenheit einer zweiten Phase (an den Kornoberflächen) mit einem deutlich höheren oder niedrigeren Diffusionskoeffizienten zurückgeführt werden.

Korngrenzeffekt-Hypothese mit Korngrößeneinfluss In einer reinphasigen Probe existieren mindestens zwei verschiedene Wege für die Diffusion der Ag^+ -Ionen: Ein schneller entlang der Korngrenzen und ein langsamer, in die Körner hinein (Korngrenzeffekt). Die Diffusion der Ionen erfolgt demnach schneller

entlang der Korngrenzen als durch die Körner hindurch [fis51]. Zusätzlich zum Korngrenzeffekt ist die Beobachtung des Phasenwinkelphänomens von der Korngröße als weiterem Faktor abhängig, da die Diffusion des Silbers in die Körner der einphasigen Probe hinein langsam erfolgt. Je größer das Korn ist, desto längere Polarisationszeiten werden benötigt (niedrigere Frequenz), um den Silbergehalt im gesamten Korn zu erhöhen. Für kleine Körner ist dies schon bei kürzeren Polarisationszeiten (hohe Frequenz) erreicht, da hier aufgrund der schnellen Korngrenzdifffusion das Korn schneller von allen Seiten gleichzeitig aufgefüllt werden kann. Die beobachtete Frequenzabhängigkeit der Impedanz sollte also von der Korngröße abhängen.

2 Grundlagen

2.1 Ladungstransport in Feststoffen

Der Transport von Ladungen in Stoffen, die keine Isolatoren darstellen, beruht grundsätzlich auf elektronischer und/oder ionischer Leitfähigkeit (σ). Sind in einer Substanz als Ladungsträger sowohl Ionen als auch Elektronen beweglich, so handelt es sich um einen gemischten Leiter. Der gesamte Strom (I_{ges}) durch eine Probe besteht dann aus der Summe aller Ionenströme (I_{ion}) und dem Elektronenstrom (I_e):

$$I_{\text{ges}} = I_{\text{ion1}} + I_{\text{ion2}} + I_{\text{ion3}} + \dots + I_{\text{ion}n} + I_e \quad (2.1)$$

Wenn eine der Teilleitfähigkeiten die andere um Größenordnungen übertrifft, spricht man von einem elektronischen bzw. einem ionischen Leiter.

Substanzen, deren ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\text{ion}} > 10^{-4} \text{ S/cm}$ übersteigt, werden im allgemeinen als Festelektrolyte bezeichnet. Typische Leitfähigkeitswerte für Festkörper sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tab. 2.1: Typische Leitfähigkeiten von Festkörpern bei Raumtemperatur [agr99]

Material		Leitfähigkeit / $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
elektronische Leiter	Metalle	$< 10^5$
	Halbleiter	$10^{-5} - 10^0$
Ionenleiter	Superionenleiter	$> 10^{-4}$
	normale Ionenleiter	$10^{-10} - 10^{-5}$
	schlechte Ionenleiter	$< 10^{-10}$

Die spezifische Leitfähigkeit ist eine stoffspezifische Eigenschaft, die aus den Bindungsverhältnissen, der Struktur und der Zusammensetzung resultiert. Sie ist aber auch

durch äußere Einflüsse (z.B. Dotierung, Temperatur, Druck, Nichtstöchiometrie, Herstellungsbedingungen) in gewissen Grenzen gezielt beeinflussbar.

Die Einzelleitfähigkeiten σ_i sind abhängig von der Teilchendichte N_i der jeweiligen beweglichen Ladungsträger (Elektronen oder Ionen) sowie von deren Ladung $z_i \cdot e$ und deren Beweglichkeit u_i [ric82]:

$$\sigma_i = N_i \cdot z_i \cdot e \cdot u_i \quad \text{mit: } i = e^-, \text{ion}, \text{Ag}^+ \quad (2.2)$$

Dabei ist die Beweglichkeit von Ionen aufgrund ihrer Größe und Bindungseigenschaften meist um einige Zehnerpotenzen geringer als die von Elektronen in einem metallischen Leiter. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Substanz, $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$, handelt es sich um einen gemischten Leiter, bei dem die Elektronenleitung die Ionenleitung um Zehnerpotenzen übertrifft (vergl. Tab. 2.4). Da für das in dieser Arbeit untersuchte Problem die ionische Leitfähigkeit der Substanz im Vordergrund steht, werden im Folgenden nur die Prinzipien der Ionenleitung kurz vorgestellt. Auf die Grundlagen der Elektronenleitung wird nicht weiter eingegangen.

2.1.1 Ionenleitung

Anders als Flüssigkeiten und amorphe Festkörper zeichnen sich kristalline Systeme durch ihre Fernordnung aus. Die Elementarzelle stellt hierbei die kleinste Baueinheit dar, die in alle Raumrichtungen wiederholt wird. Im Gegensatz zu einem idealen Kristall finden sich in einem realen Kristall oberhalb des absoluten Nullpunktes der Temperatur jedoch sogenannte Gitter- oder Kristallbaufehler. Dies ist aus thermodynamischen Gründen (Minimum der Gibbs-Energie) zwingend, da die Anwesenheit von Defekten bei kleiner Konzentration die Entropie erhöht (Entropie gleich Null für idealen Kristall bei $T \rightarrow 0 \text{ K}$). Diese, als intrinsische Defekte oder Eigendefekte bezeichnet, sind für den Ionentransport essentiell. Durch die Anwesenheit zusätzlicher extrinsischer Defekte (auch: Fremddefekte oder Dotierung), die bei Verbindungen auch aus einer Nichtstöchiometrie resultieren können, kann die Konzentration von Defekten deutlich beeinflusst werden (erhöht oder erniedrigt). In einem realen Kristall mögliche vorkommende Defekte sind in Abb. 2.1 dargestellt. Um diese Gitterbaufehler relativ zum Idealkristall mit einer erweiterten chemischen Symbolik beschreiben zu können, wurde von Kröger und Vink eine spezielle Schreibweise eingeführt [kro56], mit der Gitterpositionen und (Fehl-)Besetzungen eindeutig in Analogie zu chemischen Teilchen bezeichnet und in chemischen Reaktionen und Gleichgewichten benutzt werden

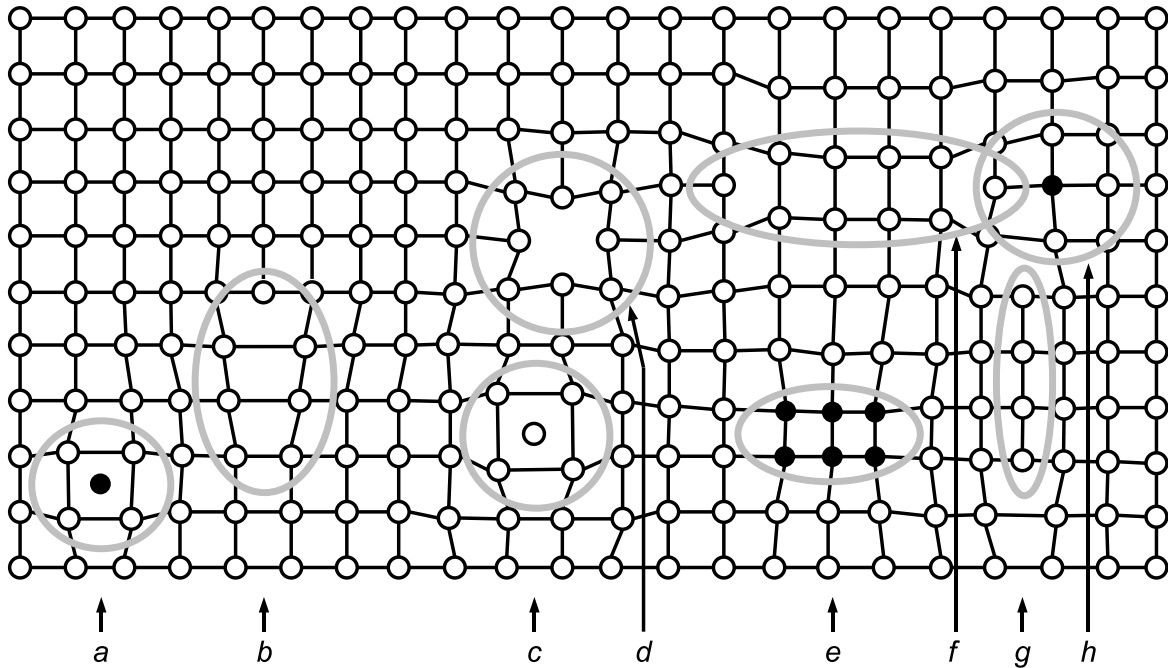


Abb. 2.1: Defekte im realen Kristall. a) Zwischengitter-Fremdatom, b) Stufenversetzung, c) Zwischengitteratom, d) Leerstelle, e) Einlagerung einer Fremdphase, f) Leerstellenversetzungsring, g) Zwischengitterversetzungsring, h) substitutionelles Fremdatom, nach [foe07]

können.

Die für die Ionenleitung in Kristallen relevanten Kristallbaufehler sind nulldimensionale Fehler, also Punktdefekte. Es wird in Verbindungen zwischen Frenkel- und Schottky-Defekten unterschieden. Zusätzlich können auch noch Fremdteilchen auf regulären Gitterplätzen (Substitutionsteilchen) vorhanden sein (s. Abb. 2.1) [mai00].

Die Ionen bewegen sich innerhalb eines Kristalls durch Sprünge zwischen benachbarten Gitterplätzen. Die Verweildauer der Teilchen auf ihren Positionen ist generell lang gegenüber den Sprungzeiten. Der Ionentransport in Kristallen wird grundsätzlich in zwei Hauptmechanismen unterteilt: der Transport über Leerstellen und der Transport über Zwischengitterplätze. Es wird zwischen drei elementaren Sprungmechanismen unterschieden (Abb. 2.2):

- Ein Ion auf einem regulären Gitterplatz springt auf eine Leerstelle, der Gitterplatz wird zur neuen Leerstelle.

- Ein Ion springt von einem Zwischengitterplatz zu einem anderen.
- Ein Ion auf einem Zwischengitterplatz springt auf einen besetzten Gitterplatz und verdrängt das sich dort befindliche Teilchen auf einen anderen Zwischengitterplatz (interstitialcy mechanism) [mai00].

Solange kein elektrischer Feld- oder chemischer Potentialgradient an die Probe angelegt ist, verlaufen alle Sprünge in isotroper Umgebung statistisch in alle Richtungen gleichverteilt, und es findet kein Nettotransport statt. Erst bei Anwesenheit eines Potentialgradienten tritt ein makroskopischer Ionentransport entlang einer Vorzugsrichtung auf.

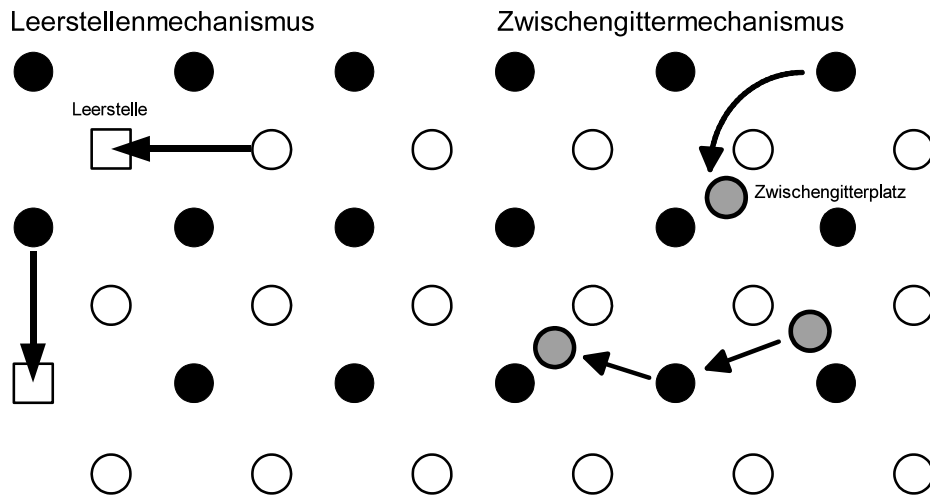


Abb. 2.2: Die Hauptmechanismen des Ionentransports: Leerstellen- und Zwischengittermechanismus

Um von einem Platz zu einem möglichen anderen springen zu können, muss das Ion eine Potentialbarriere überwinden, die durch die unmittelbare Umgebung im Kristallgitter hervorgerufen wird. Für die Beweglichkeit u_{ion} der Ionen, die im Festkörper proportional zur Sprungrate ν ist, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$u_{\text{ion}} \propto x_{\text{def}} \cdot \frac{h}{k_{\text{B}}T} \cdot \nu \quad (2.3)$$

Mit $\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{A}}}{k_{\text{B}}T}\right)$ und dem Proportionalitätsfaktor u_0 ergibt sich die Arrhenius-Beziehung:

$$u_{\text{ion}} = u_0 \cdot x_{\text{def}} \cdot \frac{h}{k_{\text{B}}T} \cdot \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{A}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad \text{mit} \quad u_0 = \frac{ea^2}{6\hbar} \quad (2.4)$$

Hierbei bezeichnet x_{def} den Stoffmengenanteil bezogen auf die Gitterplätze, ν_0 einen Vorfaktor der Sprungfrequenz, E_A die Aktivierungsenergie für den Sprung eines Ions auf einen Nachbarplatz (= Potentialbarriere), a die mittlere Sprunglänge, e die Elementarladung und \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum.

Reicht die thermische Energie aus, um die Potentialbarriere zwischen zwei Gitterplätzen zu überwinden, kann das Ion seinen Platz wechseln.

Ein detaillierteres Modell zur Beschreibung des Ionentransports als Funktion der Frequenz des elektrischen Feldes ist das von FUNKE entwickelte Sprung-Relaxations-Modell [fun93]. Dabei wird ein geladenes Teilchen betrachtet, das in seiner Umgebung in einem globalen energetischen Minimum sitzt, welches aus der Verteilung der umliegenden Ionen und Defekte resultiert. Bei der Ausführung eines Sprungs wechselt das Ion auf eine ungünstigere Position, die nur ein lokales Energieminimum darstellt, da es nun die elektrostatischen Abstoßungskräfte der gleichgeladenen Umgebung erfährt. Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten: Entweder das Teilchen springt zurück in seine Ausgangslage („erfolgloser“ Sprung), oder die lokale Umgebung relaxiert, so dass ein neues globales Energieminimum entsteht („erfolgreicher“ Sprung).

Bei kompakten Proben, die aus zahlreichen Kristalliten bestehen (z.B. polykristalline Proben, Pulverpresslinge) tragen auch höherdimensionale Defekte wie Versetzungen und Korngrenzflächen zur Ionenleitung bei. In solchen Proben berühren sich die einzelnen Kristalle an sogenannten Korngrenzen. Entlang dieser höherdimensionalen Defekte, Korngrenzen und Kornoberflächen sind Ionen beweglich. An der Kornoberfläche sind fast immer erhöhte Defektkonzentrationen oder/und Oberflächenladungen zu finden. In Verbindung mit Oberflächenladungen können die Defektkonzentrationen in der Nähe von Korngrenzen mit der Poisson-Boltzmann-Gleichung berechnet werden (Raumladungsmodell [mai00]).

Die Leitfähigkeit von Korngrenzen bzw. Kornoberflächen kann die Volumenleitfähigkeit eines Kristalls bei weitem übertreffen [mai89, spa99]. Solche Beobachtungen können an unterschiedlichen Systemen festgestellt werden:

Werden einem Ionenleiter (z.B. AgCl, CuCl oder CaF₂) feine Partikel eines Isolators (z.B. Al₂O₃) zugemischt (heterogenes Festelektrolytesystem), so wird eine um Zehnerpotenzen erhöhte Leitfähigkeit beobachtet. Diese wird damit erklärt, dass an der Grenzfläche Isolator - Ionenleiter die Isolatorteilchen durch Adsorption hochleitende Randschichten im Ionenleiter induzieren. Bei genügend hoher Anzahl an Isolatormaterial bilden diese zusammenhängende Pfade, entlang derer schneller Materietransport

möglich ist [mai85].

An der Grenzfläche Ionenleiter-Gas kann ebenfalls ein Leitfähigkeitseffekt festgestellt werden:

Werden an der Oberfläche des Ionenleiters durch lockere Assoziation des Gases an Oberflächenatome oder durch chemische Reaktion des Gases mit den Oberflächenatomen diese aus dem Kristallverbund herauslöst, so entstehen hier neue zusätzliche Leerstellen, die zu einer erhöhten Leitfähigkeit beitragen. Die lockere Assoziation an die Oberfläche wird z.B. bei einem AgCl-Kristall in Gegenwart von NH_3 -Molekülen beobachtet [hol95], eine chemische Reaktion von Lewisäure wie z.B. BF_3 (oder SbF_6) an CaF_2 [kro04] oder von redoxaktiven Gasen wie z.B. Sauerstoff in Gegenwart von CeO_2 [ruh05]. Dieser Effekt ist grundlegend für einen weiten Bereich von chemischen Sensoren, da es mit Hilfe geeigneter Festelektrolytsysteme möglich ist, die entsprechenden Gase zu detektieren.

Auch bei Proben, deren Korngrößen im nanoskaligen Bereich liegen, ist ein Anstieg der Leitfähigkeit aufgrund des Mesoskaleneffektes zu beobachten [mai89a]: Unterschreitet die Korngröße die vierfache Debye-Länge, so ist die Kornmitte nicht mehr elektrisch neutral, und es werden an keiner Stelle des Kornes mehr die Leitfähigkeitswerte des Volumens erreicht.

In den soeben vorgestellten Systemen verläuft der Stofftransport allerdings nicht ausschließlich entlang der Kornoberfläche bzw. der Korngrenzen, sondern erfolgt zusätzlich über das Volumen der Körner: Mit dem Transport von Ionen entlang der Kornoberflächen ändert sich kontinuierlich die Zusammensetzung an den Randschichten der Körner. Aufgrund unterschiedlich schneller Flüsse der Ionen zwischen Kornoberfläche und Volumen entstehen Konzentrationsgradienten in das Innere des Kornes hinein: Somit bleibt der Fluss der Ionen nicht auf die Korngrenze (Korngrenzdiffusion) beschränkt, sondern es ergibt sich ein zusätzlicher Materietransport in Richtung Kornmittelpunkt (Volumendiffusion).

Das dadurch entstehende Diffusionsproblem ist höherdimensional und komplex [mai00]. Lediglich für sehr vereinfachte geometrische Randbedingungen und einem sehr hohen Anteil von Korngrenzdiffusion gegenüber der Volumendiffusion und geringer Korngrenzdicke ergibt sich eine Lösung, das so genannte Fisher-Modell [fis51]. WHIPPLE und SUZUOKA haben für dieses Diffusionsproblem jeweils eine exakte mathematische Lösung präsentiert [whi54, suz61], die sich in der Annahme der Oberflächenbedingungen unterscheiden. Beide Lösungen wurden von LE CLAIRE verglichen und numerisch ausgewertet. Demnach kommen beide Lösungen zu ähnlichen Ergebnissen [lec63]. Ver-

feinerungen an Teilen des mathematischen Modells wurden von LE CLAIRE [lec63] und CHUNG [chu96] vorgenommen. PREIS und SITTE beschreiben die Formulierung dieses Diffusionsproblems für dünne Filme (Dicke = 0,01 cm) unter Bedingungen, die in symmetrischen elektrochemischen Zellen vorgefunden werden und für die sie mit verschiedenen Parametern (Korngrenz- zu Volumendiffusionskoeffizient, Korngrenzabstand) Konzentrationsprofile unter der Annahme eines Modells mit endlicher Geometrie berechnet haben [pre96]. Ein erweitertes Fisher-Modell zur Erklärung der Auswirkung einer schnellen Diffusion entlang von Kornoberflächen (bei langsamer Volumendiffusion) auf die Impedanz polykristalliner, makroskopischer Proben (Dicke $\approx 0,2$ cm) wurde von WIEMHÖFER *et al.* vorgeschlagen, welches eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Impedanzdaten aufweist [wie97]. Dieses Modell wird in Kapitel 2.2.3.5 näher erörtert.

2.2 Elektrochemische Messmethoden

Grundlegende Verfahren zur Messung von Transportgrößen von Elektronen und Ionen sind in den Jahren ab 1930 entwickelt worden. Besonders hervorzuheben sind dabei die Arbeiten von TUBANDT [tub32], HEBB [heb52], WAGNER [wag57] und YOKOTA [yok61]. Eine umfangreiche Übersicht über elektrochemische Untersuchungs- und Messmethoden in dem Zeitraum bis 1980 findet sich bei RICKERT [ric82].

2.2.1 Elektroden und Zellen

Bei elektrochemischen Messungen spielen Phasengrenzen an Elektroden, also der Kontaktbereich zwischen zwei leitenden Phasen, eine große Rolle, so dass der Wahl der Elektroden eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Aufgrund der Randbedingungen werden in der Elektrochemie die folgenden Elektrodentypen unterschieden:

Reversible Elektroden sind Materialien, die an ihrer Grenzfläche sowohl Elektronen als auch bestimmte Ionen austauschen können. Der Gesamtstrom durch eine solche Elektrode ergibt sich als Summe aus Elektronenstrom I_e und Ionenstrom I_{ion} .

Als reversible Elektrode für Silberverbindungen kann z.B. Silbermetall oder $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ eingesetzt werden.

Ionenstrom-blockierende Elektroden: Hierbei handelt es sich um reine Elektrodenleiter (z.B. ein Metall), welche nicht mit der Probe reagieren können. Es gilt also $I_{\text{ion}} = 0$, $I_e \neq 0$.

Häufig verwendete Materialien sind Edelmetalle wie z.B. Platin oder Gold.

Elektronenstrom-blockierende Elektroden nutzen eine rein ionenleitende Verbindung, die idealerweise eine vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit ($I_e = 0$) aufweist. Es muss sich dabei um die gleichen Ionen handeln, die in der zu untersuchenden Probe beweglich sind. Desweiteren sollten solche ionenleitenden Elektroden eine deutlich höhere Leitfähigkeit als die zu untersuchende Probe aufweisen. Diese elektronenstrom-blockierende Elektrode muss zur Umsetzung in ein mit üblichen Messgeräten erfassbares elektrisches Signal nochmals reversibel kontaktiert werden.

Ein Beispiel ist eine Elektrode bestehend aus RbAg_4I_5 (nur Ag^+ -Ionen leitend, keine Elektronenleitung), die zur Übersetzung des Silberionenstroms eines gemischten Leiters wie z.B. $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ in ein messbares elektrisches Signal auf der Außenseite mit metallischem Silber kontaktiert ist.

Abb. 2.3 veranschaulicht die Übergänge an den unterschiedlichen Phasengrenzen:

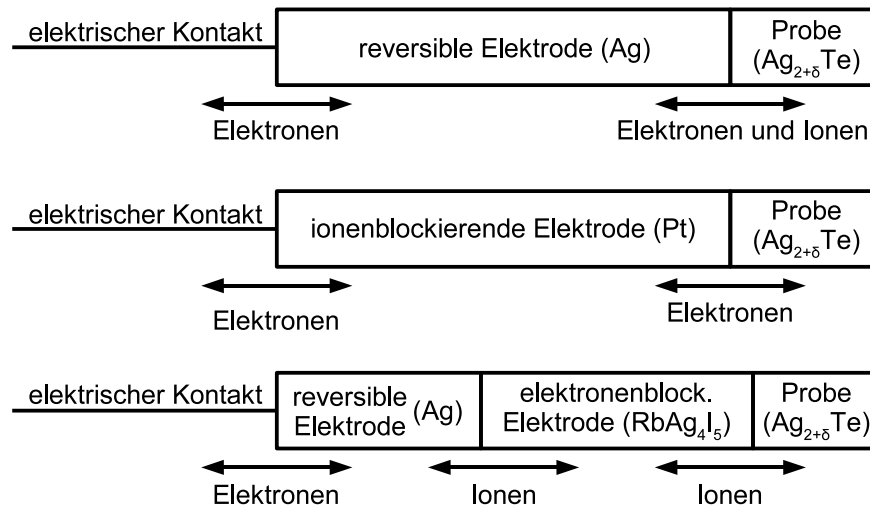


Abb. 2.3: Reversible und blockierende Elektroden

Daraus folgt, dass vor allem für gemischte Leiter mit Elektronen- und Ionenleitfähigkeit geeignete reversible Elektroden mit ausreichender Leitfähigkeit (einige Dekaden

größer als die der zu messenden Substanz) zur Verfügung stehen müssen, wenn die Gesamtleitfähigkeit mit stationären Methoden bestimmt werden soll. Bei teilblockierenden Elektroden würde eine Ladungsträgersorte unterdrückt, und die gemessene Leitfähigkeit wäre zu gering.

Stehen diese Elektroden nicht zur Verfügung oder ist zum Beispiel ihre Leitfähigkeit zu gering, können oder müssen zeit- oder frequenzabhängige Messungen mit ionenblockierenden Elektroden zu Hilfe genommen werden. Dies ist sogar nahezu der Regelfall, da es keine ideal durchlässige Grenzfläche für Ionen bzw. Elektronen gibt. Es tritt immer ein zusätzlicher Durchtrittswiderstand auf, der über Frequenz- bzw. Zeitanalyse separiert werden kann.

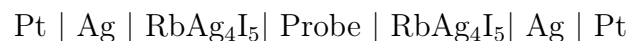
Aus den oben vorgestellten Elektrodentypen lassen sich mit Festelektrolyten elektrochemische Ketten (= galvanische Ketten) oder Zellen kombinieren. Hierbei wird zwischen symmetrischen und asymmetrischen Zellen unterschieden. In schematischer Darstellung von elektrischen Messketten werden sich berührende leitende Phasen durch einen senkrechten Strich symbolisiert, bei Gemischen von zwei oder mehreren Phasen erfolgt die Trennung der einzelnen Phasen durch Kommata.

Ein Beispiel für eine asymmetrisch kontaktierte Zelle ist die für diese Arbeit verwendete Kette:



Werden Ag und Probe als unterschiedliche Silberverbindung angesehen, so stellt diese Anordnung auch eine galvanische Kette (Silberkonzentrationskette) dar.

Symmetrisch mit gleichen Elektroden kontaktierte Ketten wie z.B.



werden häufig bei Gleichstrom- und Wechselstrom-Leitfähigkeitsmessungen eingesetzt. Die Kombination einer reversiblen und einer blockierenden Elektrode hingegen kann zur Bestimmung thermodynamischer Stabilitätsgrenzen, Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Stöchiometrie und auch zur Charakterisierung von Elektrodengrenzflächen eingesetzt werden. Weitere Ausführungen zu Elektroden und Grenzflächen finden sich bei WIEMHÖFER [wie91].

2.2.2 Polarisationsmessungen

Unter dem Begriff der Polarisation wird das Erzeugen und Kontrollieren spannungsinduzierter Konzentrationsgradienten verstanden. Die Messung der Zeitabhängigkeit von Strom oder Spannung kann dabei Informationen über die Diffusionskoeffizienten liefern. Mit Hilfe von elektronen- oder ionenblockierenden Elektroden können Teilleitfähigkeiten, mit Hilfe von reversiblen Elektroden die Gesamtleitfähigkeit der Probe bestimmt werden. Ist die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe in einem gewissen Bereich variabel, so kann mittels Polarisation diese Zusammensetzung variiert werden.

Polarisationsmessungen können mit symmetrischen oder mit asymmetrischen Zellen durchgeführt werden. Wird eine asymmetrische Zelle, wie in Abb. 2.4 gezeigt, verwendet und die Zellspannung an den beiden Platinkontakten bestimmt ($U_{\text{Zelle}} = \tilde{\mu}_e'' - \tilde{\mu}_e'$), so wird eine Spannung gemessen, die außer von der Temperatur nur von dem Gehalt des betrachteten Ions in der Probe abhängig ist (in diesem Fall Silber).

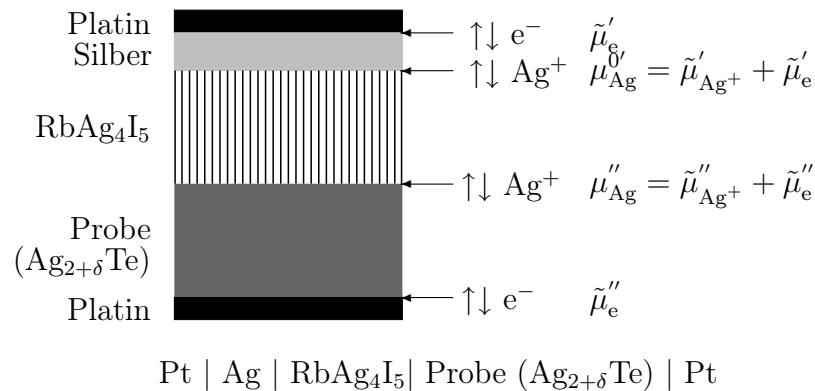


Abb. 2.4: Schematische Ansicht der verwendeten Messzelle

Dies wird deutlich, wenn die Differenz der beiden elektrochemischen Potentiale $\tilde{\mu}_e''$ und $\tilde{\mu}_e'$ formuliert wird:

Auf der linken Seite der Zelle steht Platin im Kontakt mit Silber. Da beide sehr gute Elektronenleiter sind, sind die beiden elektrochemischen Potentiale der Elektronen in den Metallen gleich: $\tilde{\mu}_e'(\text{Pt}) = \tilde{\mu}_e'(\text{Ag})$. Auf der rechten Seite steht die Platinelektrode mit der Probe $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ in Kontakt. Da $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ eine sehr viel höhere Elektronenleitfähigkeit als Silberionenleitfähigkeit aufweist ($\sigma_e \gg \sigma_{\text{Ag}^+}$, s.a. Tab. 2.4), wird das elektrochemische Potential der Elektronen in der Probe als konstant angenommen

($\tilde{\mu}_e'' \approx \text{const.}$), so dass auf der rechten Seite der Zelle gilt: $\tilde{\mu}_e''(\text{Pt}) = \tilde{\mu}_e'(\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te})$. U_{Zelle} ergibt sich also aus der Differenz des chemischen Potentials der Elektronen an der Phasengrenze Silber|RbAg₄I₅ ($\tilde{\mu}_e'$) und des chemischen Potentials der Elektronen an der Phasengrenze RbAg₄I₅|Ag_{2+ δ} Te $\tilde{\mu}_e''$:

$$-UF = \tilde{\mu}_e'' - \tilde{\mu}_e' \quad (2.5)$$

Mit der Formulierung des chemischen Potentials des Silbers für beide Seiten des Elektrolyten RbAg₄I₅:

$$\mu'_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^0 = \tilde{\mu}'_{\text{Ag}^+} + \tilde{\mu}'_e \quad \text{und} \quad \mu''_{\text{Ag}} = \tilde{\mu}''_{\text{Ag}^+} + \tilde{\mu}''_e$$

ergibt sich die Zellspannung zu:

$$-UF = (\mu''_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^0) - (\tilde{\mu}''_{\text{Ag}^+} - \tilde{\mu}'_{\text{Ag}^+}) \quad (2.6)$$

Im stromlosen Zustand ist $\tilde{\mu}''_{\text{Ag}^+} = \tilde{\mu}'_{\text{Ag}^+}$; im strombelasteten Zustand wird $\tilde{\mu}''_{\text{Ag}^+} \approx \tilde{\mu}'_{\text{Ag}^+}$ angenommen, da aufgrund der sehr hohen Silberionenleitfähigkeit in RbAg₄I₅ im Vergleich zu Ag_{2+ δ} Te davon ausgegangen wird, dass die Ag⁺-Ionenkonzentration im RbAg₄I₅ während des Experiments konstant bleibt.

Mit dem chemischen Potential des Silbers $\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^0 + RT \ln a_{\text{Ag}}$ ergibt sich aus Glg. 2.6 die Abhängigkeit der Zellspannung von der Silberaktivität im Silbertellurid, wobei die Silberaktivität im Silber definitionsgemäß eins ist:

$$U_{\text{Zelle}} = -\frac{RT}{F} \ln a''_{\text{Ag}}(\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}) \quad (2.7)$$

Durch Anlegen einer niedrigen oder hohen Gleichspannung an diese Zelle kann der Silberanteil in der Probe erhöht oder erniedrigt werden.

Zeigt die Zelle z.B. eine Spannung von $U_{\text{Zelle}} = +100$ mV und wird eine Spannung von $U_{\text{pol}} = +150$ mV an die Zelle angelegt, so wandern die Silberionen durch den Elektrolyten RbAg₄I₅ in Richtung Silberelektrode und werden somit solange aus der Probe ausgebaut, bis die Aktivität der Silberionen in der Probe der neuen Zellspannung von 150 mV entspricht. Der Stromfluss durch die Zelle nimmt aufgrund der immer geringer werdenden Differenz zwischen U_{Zelle} und U_{pol} während der Polarisation kontinuierlich ab. Ist $U_{\text{Zelle}} = U_{\text{pol}}$, so ist der Gleichgewichtszustand erreicht, und durch die Zelle fließt kein Strom mehr. Die neue Ag-Konzentration (Nicht-Stöchiometrie δ in Ag_{2+ δ} Te) entspricht dann in der gesamten Probe von Ag_{2+ δ} Te gleich dem durch die neue Spannung erzwungenen Wert.

Genau in die entgegengesetzte Richtung verläuft der Stromfluss bei Anlegen einer Polarisationsspannung, die kleiner als die Zellspannung ist ($0 \leq U_{\text{pol}} < U_{\text{Zelle}}$): Es werden solange Silberionen in die Probe eingebaut, bis $U_{\text{Zelle}} = U_{\text{pol}}$ erreicht ist.

Die Messung der bei Wechsel der Polarisationsspannung geflossenen Ladung durch die Zelle und dem damit verbundenen Ein- oder Ausbau von Ag^+ -Ionen wird als coulometrische Titration bezeichnet; die Auftragung der EMK der Zelle (der sich einstellenden Zellspannung nach Beendigung der Polarisation) gegen die Stöchiometrieänderung ($\Delta\delta$) ergibt die coulometrische Titrationskurve, deren Wendepunkt den Wert der EMK für $\delta = 0$ in der Summenformel $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ angibt (s. Abb. 2.5). Den Zusammenhang

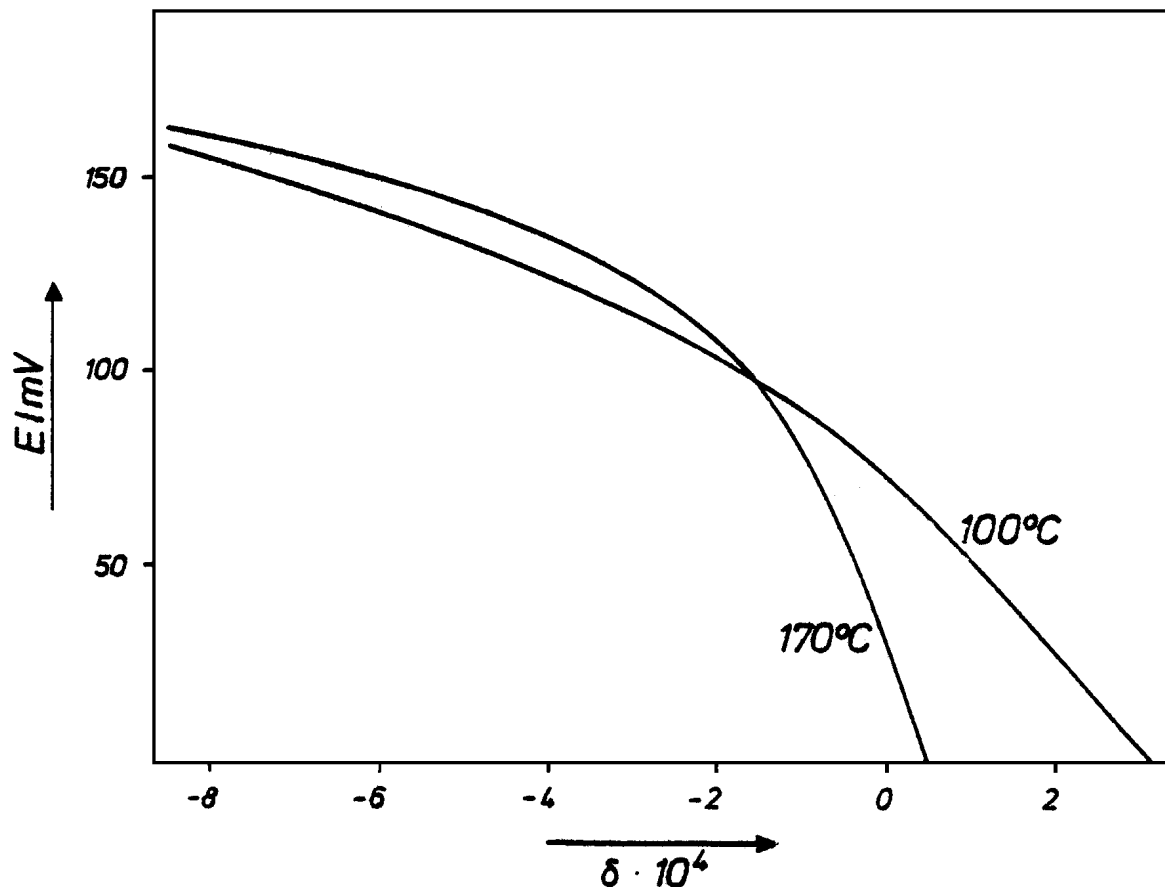


Abb. 2.5: Titrationskurve von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ bei 100°C (α -Phase) und 170°C (β -Phase) – aus: WAGNER [wag84]

zwischen $\Delta\delta$ und geflossener Ladungsmenge (Q) liefert das Faraday'sche Gesetz (Glg. 2.8), wobei n die Stoffmenge der transportierten Ionen mit der Wertigkeit n bzw.

Ladung $n \cdot F$ (pro mol) bezeichnet.

$$\Delta\delta = \frac{Q}{n \cdot F} \quad (2.8)$$

Um Absolutwerte für δ angeben zu können, werden genaue Kenntnisse über die Fehlordnung und das Modell der zu untersuchenden Substanz benötigt. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [wag84].

2.2.3 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie stellt eine erweiterte Methode zur Charakterisierung von elektrischen Eigenschaften von leitenden Stoffen und elektrochemischen Zellen dar.

Dabei wird an den Ionenleiter eine Wechselspannung angelegt und aus der resultierenden Stromantwort der komplexe Wechselstromwiderstand des Systems bestimmt. Aus diesem können Grenzflächen- und Volumeneigenschaften von Materialien bestimmt werden. So können bei der Untersuchung von Volumeneigenschaften ionische und elektronische Leitfähigkeiten in Festkörpern und aus diesen die Ladungsträgerbeweglichkeiten bestimmt werden. Weitere Eigenschaften, wie z.B. die Bestimmung von Adsorptions- und Reaktionsgeschwindigkeiten an Grenzflächen, oder die Untersuchung von Korngrenzeffekten (Größe, Widerstand und Kapazität an inneren Grenzflächen) sind möglich.

Die beschriebenen Eigenschaften tragen mit verschiedenen Frequenzabhängigkeiten zur Gesamtimpedanz bei. Daher lassen sich diese durch Anlegen von Wechselspannung unterschiedlicher Frequenz auftrennen. Ausführliche Informationen zur Impedanzspektroskopie finden sich bei MACDONALD [mcd87].

2.2.3.1 Theorie

Die Konzentrations-Relaxationszeiten (t_{relax}) der Ladungsträger in guten ionischen Leitern sind oft klein im Vergleich zu den in elektrochemischen Experimenten üblichen Zeitskalen. Meist werden ionische Transportprozesse untersucht, deren Konzentrations-Relaxationszeiten t_{relax} im Microsekundenbereich liegen. Dieses entspricht dem Frequenzbereich $\nu < 1$ MHz, welcher experimentell problemlos zugänglich ist.

Die unterschiedliche Zeit- oder Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit (ionische und elektronische) resultiert im Wesentlichen aus lokalen Änderungen der Ladungsträgerkonzentration aufgrund von Transportvorgängen mit unterschiedlich kurzen Relaxati-

onszeiten. Daher eignet sich die Impedanzspektroskopie besonders zur Untersuchung von Platzwechselfvorgängen, Ladungsspeicherungseffekten oder Grenzflächenwechselwirkungen.

Das Ohm'sche Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen den folgenden frequenzabhängigen komplexen Größen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$, Stromdichte $\hat{j}(\omega t)$ und elektrischem Feld $\hat{E}(\omega t)$ her. Gleichung 2.9 gilt allgemein für die Ionen- und Elektronenleitung, die Frequenzabhängigkeit resultiert hierbei aus Relaxationsprozessen der Ladungsträger, d.h. Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung:

$$\hat{j}(\omega t) = \hat{\sigma}(\omega) \cdot \hat{E}(\omega t) \quad (2.9)$$

Die elektrische Feldstärke ist zur an die Probe angelegten Wechselspannung ($\hat{U}(\omega t)$), die durch ihre Amplitude U_0 und die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ beschrieben wird, proportional, während die Stromdichte proportional zum durch die angelegte Wechselspannung hervorgerufenen Strom durch die Probe ist. Dieser Zusammenhang gilt nur in Bereichen mit homogenem Feld ($\hat{E} = \text{const.}$), also für diese Teilspannungen:

$$\frac{\hat{I}(\omega t)}{A} = \hat{\sigma}(\omega) \cdot \frac{\hat{U}(\omega t)}{d} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } \quad \hat{U}(\omega t) &= U_0 \cdot e^{i(\omega t + \theta_U)} \\ \hat{I}(\omega t) &= I_0 \cdot e^{i(\omega t + \theta_I)} \end{aligned}$$

Der aus der angelegten Spannung resultierende Strom kann gegenüber der Spannung phasenverschoben sein, woraus der Phasenwinkel $\theta = \theta_I - \theta_U$ resultiert. Die frequenzabhängige komplexe Impedanz ergibt sich nun mit Hilfe des Ohm'schen Gesetzes zu:

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{\hat{U}(\omega t)}{\hat{I}(\omega t)} \quad (2.11)$$

$$= \frac{U_0}{I_0} e^{-i(\theta_I - \theta_U)} \quad (2.12)$$

$$= Z_0 e^{-i\theta} \quad (2.13)$$

$$= Z_0 \cos \theta - i Z_0 \sin \theta \quad (2.14)$$

Die Probenimpedanz lässt sich demnach in einen Realteil ($Z_0 \cos \theta = Z'$, auch Wirkwiderstand genannt) und einen Imaginärteil ($Z_0 \sin \theta = Z''$, auch Blindwiderstand genannt) aufspalten, wobei Z_0 den Betrag der Impedanz bezeichnet $Z_0 = \left| \hat{Z}(\omega) \right|$

Aus der Frequenzabhängigkeit der Größen Z_0 , Z' , Z'' und θ können durch ein geeignetes physikalisch-chemisches Modell die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Probe, wie z.B. die Volumenleitfähigkeit, abgeleitet werden.

2.2.3.2 Messung

Die Charakterisierung elektrochemischer Systeme mittels Wechselstrommessungen kann alternativ zeit- oder frequenzabhängig durchgeführt werden. Beide Varianten sind physikalisch völlig gleichwertig, da man die jeweiligen Darstellungsformen mit Hilfe der Laplace- und Fouriertransformation ineinander umrechnen kann. Praktische Erwägungen legen es jedoch nahe, langsame Phänomene in der Zeitdomäne und sehr schnelle Vorgänge in der Frequenzdomäne zu erfassen.

Da im Rahmen dieser Arbeit nur Messungen in der Frequenzdomäne durchgeführt wurden, wird auf die Darstellung der zeitabhängigen Messungen nicht näher eingegangen. Eine ausführliche Darstellung findet sich bei MACDONALD [mcd87].

Allgemein wird ein Eingangssignal $S_{\text{in}}(x)$ an die Probe angelegt und das Ausgangssignal $S_{\text{out}}(x)$ gemessen. Der Quotient aus beidem stellt die so genannte Transferfunktion $T(x)$ dar:

$$T(x) = \frac{S_{\text{in}}(x)}{S_{\text{out}}(x)} \quad (2.15)$$

Für Impedanzmessungen wird als Eingangssignal die an das System angelegte Wechselspannung mit kleiner Amplitude und der durch das System fließenden Strom als Ausgangssignal genommen. Als Transferfunktion wird die Systemimpedanz erhalten:

$$T(x) = \frac{\hat{U}(\omega t)}{\hat{I}(\omega t)} = \hat{Z}(\omega t) \quad (2.16)$$

Kleine Amplituden sind sinnvoll, da das lineare Verhalten von Strom und Spannung vorausgesetzt wird, d.h. die Transferfunktion ist nicht von der Amplitude der Eingangsfunktion abhängig.

Frequenzabhängige Impedanzen werden üblicherweise mit auf digitaler Basis arbeitenden Frequenzgang-Analysatoren (Frequency Response Analyzer, FRA) bestimmt. Näheres zu deren Arbeitsweise findet sich in den einschlägigen Veröffentlichungen z.B. der Gerätehersteller (Solartron [sol07]).

2.2.3.3 Darstellung und Auswertung

Impedanzspektren können, je nach gewünschter Information, unterschiedlich graphisch aufgetragen werden:

Das Bodediagramm ist hierbei am gebräuchlichsten. Dabei wird der Betrag der Impedanz (logarithmisch) und der Phasenwinkel (linear) gegen die Frequenz (logarithmisch) aufgetragen. Diese Darstellung wird auch in dieser Arbeit meistens verwendet, da sie es ermöglicht, direkt aus dem Diagramm überschlägig Probenwiderstände und Zeitkonstanten abzulesen. Die Probenwiderstände erscheinen im Bode-Diagramm als Sattelpunkte des Betrags der Impedanz und die Zeitkonstanten als Wendepunkt des Phasenwinkels.

Eine andere Darstellungsform ist die sogenannte Ortskurve (Nyquist-Diagramm), bei der der Imaginärteil $Z''(\omega)$ (als y-Achse) gegen den Realteil $Z'(\omega)$ im gleichen Maßstab aufgetragen wird. Beide Auftragungsformen sind in Abbildung 2.6 dargestellt.

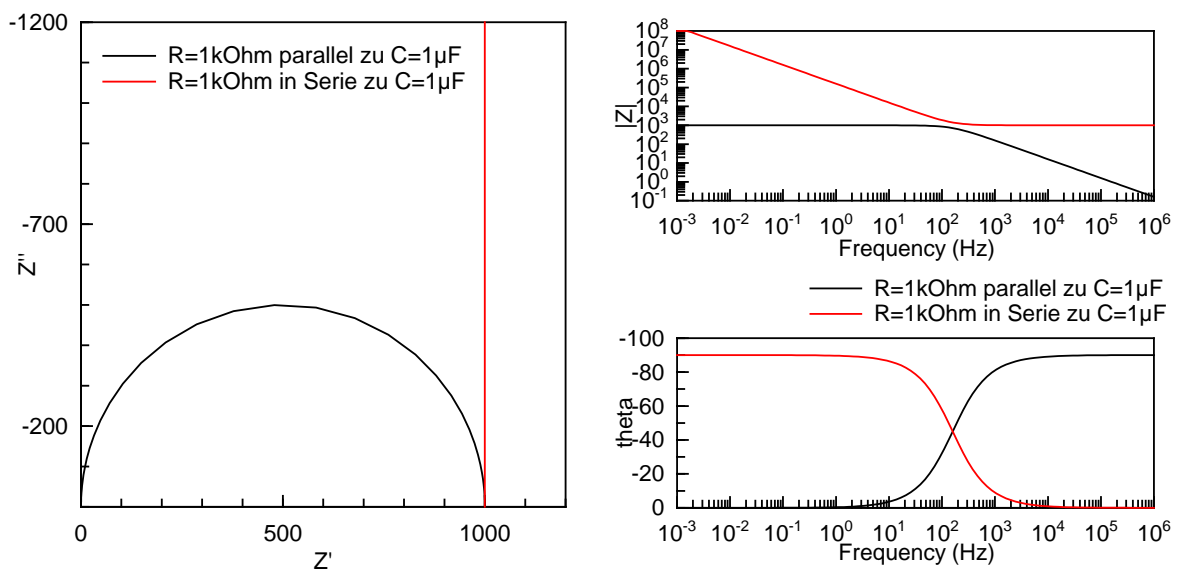


Abb. 2.6: Impedanzspektrum eines Widerstands ($R = 1 \text{ k}\Omega$) in Serie (parallel) zu einer Kapazität ($C = 1 \mu\text{F}$); links: Ortskurve, rechts Bode-Diagramm

Das frequenzabhängige Verhalten von elektrochemischen Systemen lässt sich durch einfache elektronische Bauelemente (z.B. Widerstände R , Kapazitäten C , Induktivitäten L) modellieren. Dazu wird ein Ersatzschaltbild erstellt, das einerseits die gleiche Frequenzdispersion aufweist wie das Testsystem und andererseits physikalisch-chemisch

sinnvoll ist. Letzteres ist bei den einfachen Schaltkreiselementen oft nicht der Fall. Hier bietet es sich an, weitere Schaltkreiselemente, die für die Beschreibung elektrochemischer Systeme sinnvoller sind, hinzu zu nehmen. Die Elemente R, C und L können als Sonderfälle des Konstantphasenelements (constant phase element, CPE) angesehen werden, wenn dessen Exponent entsprechend gewählt wird (s.a. Tab. 2.2). Es wird zur Anpassung unterdrückter Halbkreise (in der Ortskurve) verwendet, die nicht durch eine einfache Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität angepasst werden können. Ein spezielles Beispiel ist das Warburgelement (Z_W), das in Kapitel 2.2.3.4 näher erörtert wird und das homogene Diffusionsvorgänge als Beitrag zur Impedanz beschreiben kann.

Die Gesamtimpedanz Z_{ges} solcher Ersatzschaltkreise ist, wie bei Gleichstromexperimenten, nach den Kirchhoff'schen Gesetzen bestimmbar. Für die Impedanz Z_{ges} von zwei einzelnen in Serie geschalteten Impedanzen Z_1 und Z_2 gilt:

$$Z_{\text{ges}} = Z_1 + Z_2 \quad (2.17)$$

Für eine Parallelschaltung ergibt sich:

$$\frac{1}{Z_{\text{ges}}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (2.18)$$

In Abbildung 2.6 sind die sich ergebenden Frequenzspektren für eine Parallel- und eine Serienschaltung der beiden Elemente Widerstand (R) und Kondensator (C) dargestellt.

Zur Messauswertung werden die Parameter der Bauteile der Ersatzschaltung so angepasst, dass möglichst geringe Abweichungen zwischen der simulierten Impedanz und der tatsächlichen Messung entstehen. Zur automatischen Optimierung der Anpassparameter stehen verschiedene Softwareprogramme zur Verfügung, die meist nach dem Prinzip des Non-Linear-Least-Squares-Fits arbeiten, wie z.B. das Programm Equivalent Circuit von BOUKAMP [bou89] oder das Programm ZView der Firma Scribner [scr00]. In Tabelle 2.2 sind einige übliche Impedanzelemente und deren physikalische Gleichungen der Impedanz dargestellt. Eine kurze vergleichende Übersicht über die verschiedenen Typen von Impedanzelementen findet sich bei GÖHR [goe81], eine ausführliche Darstellung bei MACDONALD [mcd87].

Mit Hilfe eines passenden physikalisch-chemischen Modells können dann aus den Parametern stoffspezifische Eigenschaften wie die Leitfähigkeit, die spezifische Dielektrizitätskonstante oder Diffusionskoeffizienten ermittelt werden:

Tab. 2.2: Physikalische Gleichungen von Impedanz-Schaltkreiselementen

Element (Symbol)	Physikalische Gleichung $Z(\omega) =$	Parameter
Widerstand (R)	R	R
Kapazität (C)	$\frac{1}{i\omega C}$	C
Induktivität (L)	$i\omega L$	L
Konstantphasenelement (CPE)	$\frac{1}{Y_{\text{CPE}}(i\omega)^n}$	Y_{CPE}, n
Warburgimpedanz (geschlossen) (Z_{Ws})	$Z_0 \frac{\tanh(kL)}{kL}$	Z_0, k, L
Warburgimpedanz (offen) (Z_{Wo})	$Z_0 \frac{\coth(kL)}{kL}$	Z_0, k, L

So lässt sich aus dem Widerstand (R), bzw. aus dem entsprechenden Parameter des Warburgelements (Z_0), die spezifische Leitfähigkeit σ des Ionenleiters bestimmen:

$$\sigma = \frac{d}{AR} \quad (2.19)$$

Aus der Kapazität (C) oder dem Parameter Y_{CPE} des Konstantphasenelementes lässt sich die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r der Substanz mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante des Vakuums (ϵ_0) ermitteln:

$$\epsilon_r = \frac{d \cdot C}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (2.20)$$

Mit Hilfe des Ersatzschaltbildes, als physikalisch-chemisches Modell, können verschiedene lineare Ladungstransport- und Ladungsspeicherprozesse innerhalb der Probe näherungsweise beschrieben werden. So werden für ein typisches Festelektrolyt-System drei kapazitative Beiträge erhalten (Abb. 2.7):

Die geometrische Kapazität, die Korngrenzenkapazität und die Elektrodenkapazität.

Die geometrische Kapazität C_g wird durch die Abmessungen der Probe und ihre relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r bestimmt (Glg. 2.20). Parallel zu C_g liegt der Volumen- oder Bulkwiderstand R_b . Aus R_b ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit des Ionenleiters (Glg. 2.19)

Der Ladungstransport in einem polykristallinen Festkörper erfolgt zusätzlich über

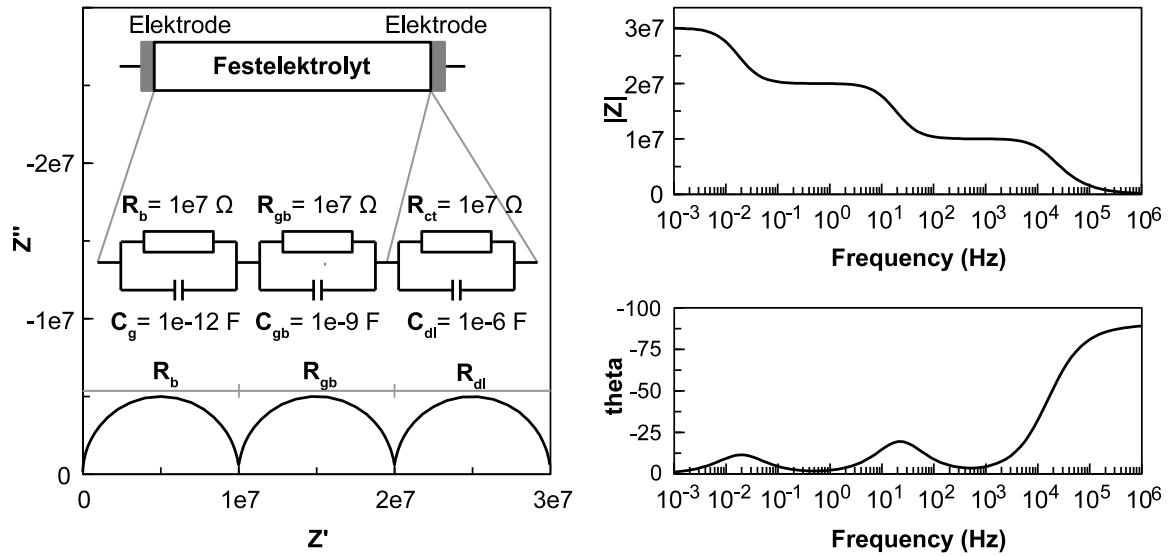


Abb. 2.7: Ersatzschaltbild für ein Festelektrolytsystem – nach DE HAART [haa95].

Korngrenzen. Dieser wird durch den Korngrenzwiderstand R_{gb} (gb = ‘grain boundary’) und die dazu parallele Korngrenzenkapazität C_{gb} beschrieben. Vor allem bei niedrigen Temperaturen und kleinen Körnern kann sich R_{gb} deutlich vom Bulkwiderstand unterscheiden.

Die an der Grenzfläche Elektrode|Probe ablaufenden elektrochemischen Reaktionen verursachen einen Durchtrittswiderstand R_{ct} (ct = ‘charge transfer’). Durch Auf- bzw. Entladungsprozesse an der Elektrodenoberfläche entsteht ein weiterer kapazitiver Anteil, der als Doppelschichtkapazität C_{dl} (dl = ‘double layer’) bezeichnet wird.

Während die Abmessungen einer Probe und damit ihr Widerstand R_b und ihre Kapazität C_g variieren können (gleiches gilt für die Korngrenzen und R_{ct} und C_{dl}), ist ihr Produkt konstant und eine stoffspezifische Größe:

$$R \cdot C = \tau \quad (2.21)$$

τ wird als Zeitkonstante oder Relaxationszeit bezeichnet (umgangssprachlich auch als ‘RC-Zeit’). Eine Unterscheidung dieser verschiedenen Prozesse ist nur dann möglich, wenn sich deren Zeitkonstanten um mindestens eine Größenordnung unterscheiden. In Abb. 2.7 sind die Kapazitäten für die drei Prozesse aus Tabelle 2.3 gewählt worden. Damit der Beitrag der drei Prozesse zur Impedanz sichtbar wird, wurden die Widerstände so gewählt, dass sich die Zeitkonstanten um drei Größenordnungen unterscheiden. Dadurch ergeben sich in der Ortskurve nahezu vollständige Halbkreise, wodurch die einzelnen Prozesse deutlich zu erkennen sind.

Für Festkörperionenleiter ist der Unterschied in den Zeitkonstanten öfter durch die sehr unterschiedlichen Kapazitätswerte (s. Tab. 2.3) gegeben. Dabei können die Unterschiede der Zeitkonstanten groß genug sein, um eine Trennung der einzelnen Vorgänge beobachten zu können. Reale Proben zeigen dennoch selten ein in drei Halbkreise aufgetrenntes Impedanzspektrum. Entweder liegen in einem solchen Fall die Zeitkonstanten zu nahe beieinander oder die Probe lässt sich nicht allein durch die drei RC-Glieder beschreiben.

Tab. 2.3: Unterscheidbare Kapazitäten im Ionenleiter und deren mögliche Interpretation [haa95]

Kapazität / F	mögliche Interpretation
$\approx 10^{-12}$	Volumen der Probe (C_g)
$\approx 10^{-9}$	Korngrenzen (C_{gb})
$\approx 10^{-6}$	Grenzschicht Elektrode/Probe (C_{dl})

2.2.3.4 Warburg-Impedanz

Zur Beschreibung diffusionsbeeinflusster Vorgänge an oder in Elektroden wird das Warburgelement verwendet, welches bei hohen Frequenzen einen konstanten Phasenwinkel von 45° über einen größeren Frequenzbereich aufweist (s. Abb. 2.9). Dieses wurde schon 1899 von WARBURG *et al.* an Quecksilber-Elektroden beobachtet [war99]. Die Warburg-Impedanz tritt auf, wenn in einem festen oder flüssigen Ionenleiter (oder entsprechend einem Elektrodenmaterial) mit mindestens zwei mobilen Ladungsträgern vor einer Elektrodengrenzfläche potentialabhängige Konzentrationspolarisation (Konzentrationsgradienten) auftritt. Als Randbedingung gilt, dass das Elektrodenpotential die Konzentration an der Elektrodengrenzfläche festlegt und in größerem Abstand von der Elektrodenoberfläche (in der Probe oder im Inneren der Elektrode) die Konzentration der mobilen Spezies konstant wird.

Um den analytischen Ausdruck für die Warburg-Impedanz abzuleiten, müssen in Anlehnung an Glg. 2.16 Ausdrücke für die Zellspannung als Funktion der Konzentration der aktiven Spezies und den sich ergebenden Strom als Funktion des Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche formuliert werden. Dies wird im Folgenden für eine asymmetrisch kontaktierte Probe (d.h. mit zwei unterschiedlichen Elektroden), wie sie in Abb. 2.8 dargestellt ist, exemplarisch gezeigt. Zusätzlich wird die Lösung für eine

auf beiden Seiten symmetrisch mit gleichen (blockierenden) Elektroden kontaktierte Zelle angegeben:

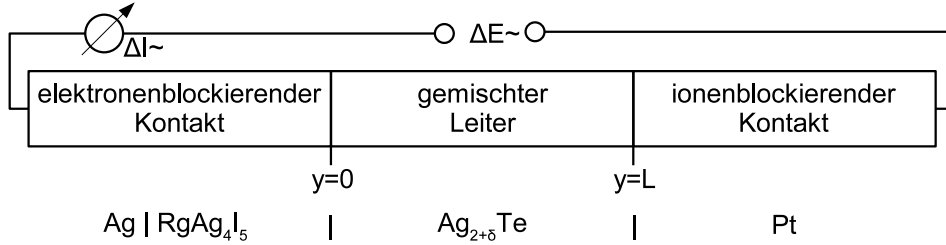


Abb. 2.8: Skizze einer elektrochemischen Zelle: Der gemischte Leiter ist asymmetrisch von unterschiedlich blockierenden Elektroden kontaktiert, die die Randbedingungen des Diffusionsproblems darstellen.

Unter Verwendung des Modells zur Beschreibung gemischter Leiter von WAGNER und YOKOTA werden die folgenden Teilchenstromdichten für Silberionen (j_{Ag^+}) und der Elektronen (j_e) benutzt [wag57, yok61]. Dabei werden Kopplungseffekte zwischen den Ionen und Elektronen vernachlässigt und eine homogene, lineare Diffusion entlang der Koordinate y , nach Abb. 2.8 vorausgesetzt [wie91]:

$$j_e = -\tilde{D} \cdot \frac{\partial c_{\text{Ag}}}{\partial y} + t_e \frac{i_{\text{ges}}}{F} \quad (2.22)$$

$$j_{\text{Ag}^+} = -\tilde{D} \cdot \frac{\partial c_{\text{Ag}}}{\partial y} + t_{\text{Ag}^+} \frac{i_{\text{ges}}}{F} \quad (2.23)$$

\tilde{D} bezeichnet den chemischen Diffusionskoeffizienten, t_{Ag^+} und t_e die Überföhrungszahlen der Ionen und Elektronen, c_{Ag} die Silberkonzentration und i_{ges} die elektrische Gesamtstromdichte bestehend aus den elektrischen Einzelstromdichten der beiden Ladungsträgersorten ($i_{\text{ges}} = i_{\text{Ag}^+} + i_e$).

Die blockierenden Kontakte bei $y=0$ und $y=L$ (Abb. 2.8) liefern definierte Randbedingungen für die Lösung des Diffusionsproblems. Für den elektronenblockierenden Kontakt ergibt sich aus Glg. 2.22:

$$\text{bei } y=0: \quad j_e = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial c_{\text{Ag}}}{\partial y} \right)_{y=0} = t_{\text{Ag}^+} \frac{i_{\text{ges}}}{F \tilde{D}}, \quad j_{\text{ion}} = F \cdot i_{\text{ges}} \quad (2.24)$$

Für einen ionenblockierenden Kontakt ergibt sich Glg. 2.23:

$$\text{bei } y=L: \quad j_{\text{Ag}^+} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial c_{\text{Ag}}}{\partial y} \right)_{y=L} = -t_e \frac{i_{\text{ges}}}{F \tilde{D}}, \quad j_e = -F \cdot i_{\text{ges}} \quad (2.25)$$

Aus den chemischen Potentialdifferenzen zwischen den zwei Kontakten der Probe an den Elektroden ergibt sich ein Ausdruck zwischen der Zellspannung (hier Wechselspannungsamplitude ΔU) und den Konzentrationsänderungen an den Elektroden bezogen auf die mittlere Konzentration $c_{\text{Ag}} = c_0$:

$$\Delta U = \frac{1}{F} [\mu_{\text{Ag}}(y = L) - \mu_{\text{Ag}}(y = 0)] \quad (2.26)$$

Aus der Annahme einer linearen Näherung für $\mu_{\text{Ag}}(c)$ ergibt sich:

$$\Delta U = \frac{1}{F} \left(\frac{d\mu}{dc} \right)_{c_0} \cdot [\Delta c(y = L, t) - \Delta c(y = 0, t)] \quad (2.27)$$

Aus den Randbedingungen an den blockierenden Elektroden ergibt sich eine Formulierung für den Strom an den jeweiligen Elektroden. A bezeichnet hierbei die Fläche zwischen Elektrode und Probe und ΔI bzw. Δi die Amplituden von elektrischer Stromstärke bzw. Stromdichte:

$$\Delta I = A \cdot \Delta i = -\frac{AF\tilde{D}}{t_e} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0,L} \quad (2.28)$$

Die Konzentrationsfunktionen in Glg. 2.27 und 2.28 werden durch die Lösung der Diffusionsgleichung (Zweites Ficksches Gesetz, Glg. 2.29) für den eindimensionalen Fall

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (2.29)$$

mit den für die Zelle geltenden Randbedingungen (symmetrische oder asymmetrische Kontaktierung) ausgedrückt. Es ergibt sich für eine symmetrisch kontaktierte, gemischt leitende Probe die Lösung:

$$\Delta c(y, t) = c(y, t) - c_0 \quad (2.30)$$

$$\text{mit } c(y, t) = c_0 \cdot \exp(i\omega t) \cdot \frac{\cosh \left[k(\omega) \cdot \left(y - \frac{L}{2} \right) \right]}{\cosh \left[k(\omega) \cdot \frac{L}{2} \right]}$$

Aus Glg. 2.27 wird dann mit Glg. 2.30 für ΔU erhalten:

$$\Delta U = \frac{1}{F} \left(\frac{d\mu}{dc} \right)_{c_0} \cdot c_0 \cdot \exp(i\omega t) \cdot \left(1 - \frac{\cosh \left[-k(\omega) \cdot \frac{L}{2} \right]}{\cosh \left[k(\omega) \cdot \frac{L}{2} \right]} \right) \quad (2.31)$$

Als Anfangsbedingung wird dabei angesetzt, dass die lokalen Konzentrations- und Stromdichten wie auch die Konzentrationsgradienten harmonisch proportional zu $e^{i\omega t}$

oszillieren. Bei diesem Ansatz der Diffusionsgleichung wird eine lineare Geometrie und die Konzentrationsunabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vorausgesetzt, was für kleine Konzentrationsänderungen berechtigt ist.

Die Warburg-Impedanz Z_W ergibt sich dann als Quotient der beiden komplexen Größen ΔU und ΔI aus Glg. 2.31 und 2.28:

$$Z_W = \frac{\Delta U}{\Delta I} = \frac{\frac{1}{F} \left(\frac{d\mu}{dc} \right)_{c_0} \cdot c_0 \cdot \exp(i\omega t) \cdot \left(1 - \frac{\cosh \left[-k(\omega) \cdot \frac{L}{2} \right]}{\cosh \left[k(\omega) \cdot \frac{L}{2} \right]} \right)}{-\frac{AF\tilde{D}}{t_e} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0,L}} \quad (2.32)$$

Dabei wird lineares Verhalten von Strom und Spannung vorausgesetzt, was durch die Verwendung von nur kleinen Amplituden erreicht werden kann.

Für die unterschiedlich kontaktierten Proben (symmetrisch oder asymmetrisch) ergeben sich dann die folgenden Ausdrücke:

Für eine symmetrische Zelle mit elektronen- oder ionenblockierenden Elektroden:

$$Z_{Ws} = \frac{\Delta U}{\Delta I} = Z_{0,x} \cdot \frac{\tanh(kL)}{kL} \quad (2.33)$$

Für eine asymmetrische Zelle mit elektronen- und ionenblockierenden Elektroden:

$$Z_{Wo} = \frac{\Delta U}{\Delta I} = Z_{0,x} \cdot \frac{\coth(kL)}{kL} \quad (2.34)$$

$$\text{mit} \quad k(\omega) = \sqrt{\frac{\omega}{2\tilde{D}}} (1+i) = \sqrt{\frac{i\omega}{\tilde{D}}}$$

Die Indizes Ws und Wo bezeichnen eine geschlossene Warburg-Impedanz (Z_{Ws}) bzw. eine offene (Z_{Wo}). Diese Bezeichnung wird in den nächsten Absätzen näher erläutert. $Z_{0,x}$ (mit $x = e^-$, Ag^+ -leitend) ergibt sich aus der symmetrischen oder asymmetrischen Kontaktierung.

Für eine symmetrisch kontaktierte Probe ergibt sich für $Z_{0,x}$:

$$Z_{0,x} = \frac{L}{A \cdot \sigma_x} \quad (2.35)$$

Ist die Probe symmetrisch mit einem reinen Ionenleiter (z.B. $RbAg_4I_5^-$ elektronenblockierend) kontaktiert ($x = \text{ion}$), so gilt für beiden Seiten der Probe die Randbedingung aus Glg. 2.24. Dies bedeutet, dass auf beiden Seiten der Probe nur Ionen zwischen Probe und Elektrode ausgetauscht werden können.

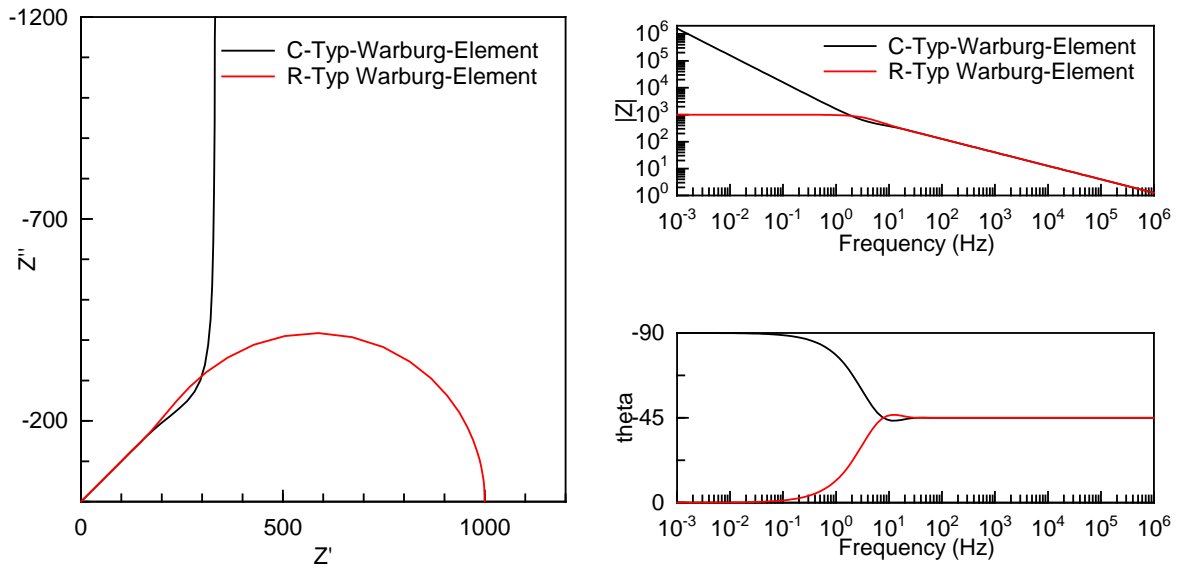


Abb. 2.9: Warburg-Impedanz: C-Typ (W_o) und R-Typ (W_s)

Analog verhält es sich, wenn die Probe symmetrisch mit einem reinen Elektronenleiter (z.B. Pt – ionenblockierend) kontaktiert wird ($x = e$). Dabei gilt dann für die Randbedingung Glg. 2.25: Nur Elektronen können an den beiden Grenzflächen Probe – Elektrode ausgetauscht werden.

In beiden Fällen entspricht das Frequenzverhalten einer symmetrisch kontaktierten Zelle mit abnehmender Wechselspannungsfrequenz zunehmend dem eines ohmschen Leiters (R , $Z_{W_s} \rightarrow R$ für $\omega \rightarrow 0$); es ist in Abb. 2.9 dargestellt. Im Gleichstromfall können die Ladungsträger an dem einen Kontakt in die Probe eintreten und an dem anderen Kontakt aus der Probe austreten. Ein Warburg-Element, das ein solches Verhalten zeigt, wird als R-Typ oder Z_{W_s} (Warburg short circuit) bezeichnet.

Für den Fall einer asymmetrisch kontaktierten Probe ergibt sich für $Z_{0,x}$ allgemein:

$$Z_0 = \frac{L}{A \cdot \sigma_{\text{ion}} t_e} \cdot [(1 - t_e)^2 + t_e^2] \quad (2.36)$$

Übertrifft, wie bei $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$, die elektronische Leitfähigkeit die ionische um mehrere Größenordnungen, so ergibt sich $t_e \approx 1$, und Glg. 2.36 vereinfacht sich zu Glg. 2.35 mit $x = \text{ion}$. Bei der asymmetrischen Kontaktierung der Probe gilt bei $y=0$ die Randbedingung für Elektronenblockade (Glg. 2.24) und bei $y=L$ die für Ionenblockade (Glg. 2.25). Dies bedeutet, dass auf der einen Seite der Probe Ionen mit der Elektrode ausgetauscht werden können, nicht aber auf der anderen Seite. Gleiches gilt für die Elektronen. Damit ergibt sich im Fall abnehmender Wechselspannungsfrequenz das

Frequenzverhalten einer Kapazität (C , $Z_{W_o} \rightarrow \frac{1}{i\omega C}$ für $\omega \rightarrow 0$), siehe Abb. 2.9: Die auf der einen Seite in die Probe eintretenden Ladungsträger können sie auf der anderen Seite nicht verlassen. Ein Warburg-Element, das ein solches Verhalten zeigt, wird auch als C-Typ oder Z_{W_o} (Warburg open circuit) bezeichnet.

2.2.3.5 Eine modifizierte Warburg-Impedanz

Werden experimentell Impedanzspektren gemessen, die nicht mit herkömmlichen Impedanzelementen erklärt werden können, so muss versucht werden, ein physikalisch-chemisches Modell zu finden, das unter Beachtung der Randbedingungen die Gegebenheiten des Experimentes hinreichend genau abbildet. WIEMHÖFER *et al.* haben ein solches Modell für das in dieser Arbeit diskutierte Phasenwinkelphänomen (s.a. Kapitel 1.1, 4.5) vorgeschlagen [wie97], das hier kurz vorgestellt wird:

Ausgangspunkt ist eine galvanische Kette, wie sie in Abbildung 2.8 skizziert ist und auch für diese Arbeit verwendet wurde: Bei der Probe handelt es sich um einen gemischten Leiter ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$), dessen elektronische Leitfähigkeit die der ionischen um mindestens eine Größenordnung übertrifft. Eine der Elektroden ist elektronenstrom-blockierend ($\text{Ag} \mid \text{RbAg}_4\text{I}_5$), die andere ionenstrom-blockierend (Pt). Im Zusammenhang mit der angelegten Spannung und dem daraus resultierenden Strom stellen die blockierenden Kontakte die Randbedingungen für das Diffusionsproblem bei $y=0$ (Glg. 2.24) und $y=L$ (Glg. 2.25) dar.

Nach Erreichen stationärer Bedingungen oszilliert in einem Impedanzexperiment der elektrische Gesamtstrom (I_{ges}) und damit auch der Konzentrationsgradient der mobilen Spezies mit der Kreisfrequenz ω . Die sinusförmige Zeitabhängigkeit der Konzentrationsgradienten bei $x=0,L$ führt zu gedämpften Konzentrationswellen, deren Amplituden von den Kontakten aus in den gemischten Leiter hinein abklingen. Dabei ist die mittlere Eindringtiefe (= Abklinglänge $\propto 1/|k|$) dieser Wellen auch von der Frequenz ($\sqrt{\omega}$) abhängig. Die Lösung für dieses Diffusionsproblem [fis51] basiert auf der Geometrie eines modifizierten Fisher-Modells, das für die Behandlung schneller Korngrenzdifffusion in der Literatur überwiegend verwendet wird.

In dem vereinfachten Fisher-Modell, das in Abbildung 2.10 gezeigt ist (Modell A), werden quaderförmige Körner angenommen, die parallel zueinander und senkrecht zur Elektrode angeordnet sind [fis51, kau89]. Die Dicke der Korngrenzen wird mit δ , ihre

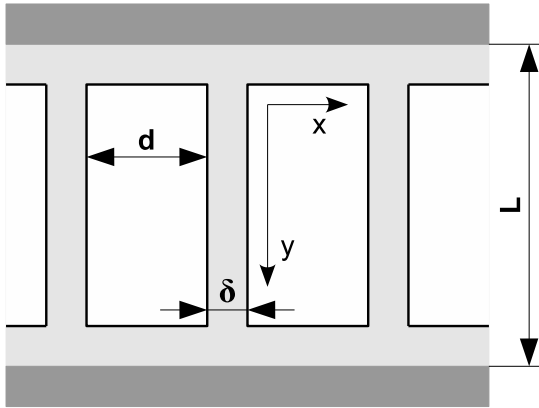


Abb. 2.10: Modell A für Korngrenzen: parallele Streifen, getrennt durch Korngrenzen (vereinfachtes Fisher-Modell [fis51, kau89])

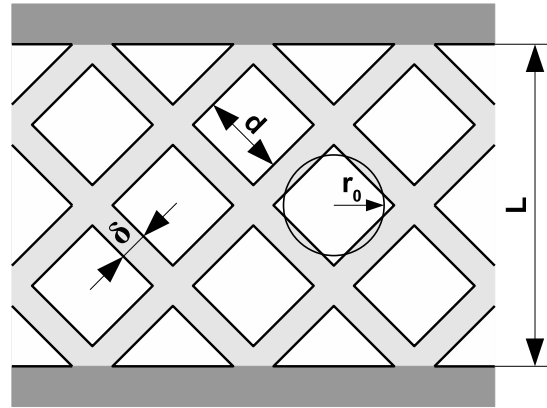


Abb. 2.11: Modell B für Korngrenzen: kubische Körner, getrennt von Korngrenzen. Die Diffusion in das kubische Korn ist durch Eindiffusion in ein sphärisches Korn von gleichem Volumen (Radius r_0) angenähert.

Länge mit L und ihr Durchmesser mit d bezeichnet. Dieses Modell ist insbesondere geeignet für dünne Schichten, die auf einem planaren Substrat aufgebracht sind.

Innerhalb der Körner wird eine langsame Diffusion und entlang der Korngrenzen (entlang der Koordinate y) eine sehr schnelle Diffusion angenommen. An der „Grenze“ zwischen Korn und Korngrenze ergibt sich eine zusätzliche Randbedingung für die Diffusion: Die Teilchen, die entlang der Korngrenze in Richtung der Koordinate y transportiert werden, können auch in das Korn hineindiffundieren. Diese Diffusion in das Innere der Körner hinein wird senkrecht zu den Korngrenzen angenommen. Weiter wird angenommen, dass diese Diffusion eindimensional von beiden Seiten der Körner in das Innere erfolgt (entlang der Koordinate x), da der Konzentrationsgradient entlang der Korngrenze klein ist (aufgrund sehr schneller Diffusion). Die Randbedingung für diesen Diffusionsprozess ist durch die sinusförmige Konzentrationsänderung an der Korngrenze des Korner direkt gegeben.

Dieser zusätzlichen Diffusion in das Innere der Körner hinein wird durch eine Erweiterung der Diffusionsgleichung Rechnung getragen:

$$\frac{\partial c_{gb}}{\partial t} = \tilde{D}_{gb} \frac{\partial^2 c_{gb}}{\partial y^2} + \frac{2\tilde{D}_b}{\delta} \left(\frac{\partial c_b}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.37)$$

Es ist bekannt, dass sich der Ordnungsgrad in den Korngrenzen und den Kornober-

flächen vom Ordnungsgrad im Volumen der Körner unterscheiden kann [mai00]. So kann die Korngrenze sowohl eine andere Defektkonzentration als auch eine andere Zusammensetzung im Vergleich zum Volumen der Körner aufweisen. Die allgemeine Randbedingung für das Volumen der Körner ergibt sich aus einem angenommenen Gleichgewicht an dem Kontakt zwischen Korn und Korngrenze: Die thermodynamischen Aktivitäten der mobilen Spezies in der Korngrenze und direkt an dem Kontakt zum Volumen des Korns sollten gleich groß sein. Daraus kann allerdings nicht gefolgert werden, dass die Defektkonzentrationen und die Zusammensetzungen an beiden Stellen auch gleich sein müssen. Um dieser Überlegung Rechnung zu tragen, wird ein Faktor q als Quotient der thermodynamischen Faktoren der Korngrenze und des Korns eingeführt:

$$q = \frac{d\mu/dc_{gb}}{d\mu/dc_b} = \frac{f_{\text{thermo,gb}}}{f_{\text{thermo,b}}} \quad (2.38)$$

$q = 1$ bedeutet, dass die Konzentrationsamplitude auf der Oberfläche der Körner gleich der in der anliegenden Korngrenzzone ist. $q \neq 1$ bedeutet, dass eine Diskontinuität besteht, z.B. die Oberfläche des Korns zeigt eine kleinere Konzentrationsamplitude als die anliegende Korngrenze.

Für eine Probe, die aus polykristallinem Material besteht, wie z.B. einem Pulverpressling oder einer gesinterten Probe, stellt dieses vereinfachte Fisher-Modell eine Näherung dar, da in diesem Modell nicht berücksichtigt ist, dass in Pulverpresslingen die Probe aus vielen kleinen einzelnen Körnern aufgebaut ist, deren Korngrenzen (oder Kornoberflächen) sich berühren. Dieses wird durch eine Erweiterung des Fisher-Modells eingeführt, indem ein dreidimensionales Netzwerk von Korngrenzen angenommen wird, wie es in Abbildung 2.11 (Modell B) dargestellt ist. In diesem befinden sich kubische Körner mit der Kantenlänge d . Die Diffusion ins Innere des Korns (*bulk*, Index: b) ist durch Eindiffusion in sphärische Körner von gleichem Volumen (Radius r_0) angenähert. Die endliche Größe der Probe (L) und die Größe der Körner (d) führt zu einer Raumbegrenzung der Konzentrationswellen bei charakteristischen Frequenzen: ω_1 in Glg. 2.44 für die Korngrenzen und ω_2 in Glg. 2.44 für die Körner. Unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten von Korngrenze (*grain boundary*, Index gb) und Korn um Größenordnungen, so ist in einem mittleren Frequenzbereich ($\omega > \omega_2$) die Konzentration in den Korngrenzen entlang eines einzelnen Korns nahezu konstant, da der hohe Korngrenzdiffusionskoeffizient (D_{gb}) zu einem niedrigen Konzentrationsgradienten entlang der Korngrenzen führt. Der Konzentrationsgradient in das Innere des

Korns ist quasi senkrecht zu den Korngrenzen.

Allerdings zeigt die Ausführung beider Modelle keine entscheidenden Unterschiede im Ergebnis. Trotz der veränderten Geometrie der Körner wird die langsame Diffusion in das Innere der Körner bei gleichzeitiger sehr schneller Diffusion entlang von Korngrenzen bereits durch das einfache Fisher-Modell sehr gut beschrieben (s. Abb. 2.12).

Die Lösung der Diffusionsgleichung (Glg. 2.29) für ein einzelnes Korn ergibt Konzentrationswellen mit der Wellenzahl k , wobei $1/k$ der Abklinglänge bzw. der Eindringtiefe entspricht:

$$k = \sqrt{\frac{i\omega}{\tilde{D}_b}} \quad (2.39)$$

Die Konzentrationswellen, die sich von der Elektrode entlang der Korngrenzen ausbreiten, werden mit der Wellenzahl b bezeichnet. Für diese ergeben sich durch Lösen der erweiterten Diffusionsgleichung (Glg. 2.37) mit den für eine asymmetrische Zelle und den oben bei den Modellen A und B beschriebenen Randbedingungen die folgenden Ausdrücke [wie97]:

Modell A:

$$b = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{\omega}{2\tilde{D}_{gb}} \cdot L^2 \cdot 2i + \frac{2qL}{\delta} \cdot \frac{\tilde{D}_b}{\tilde{D}_{gb}} \cdot \sqrt{\frac{i\omega}{\tilde{D}_b}} L \cdot \tanh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\tilde{D}_b}} \cdot \frac{d}{2}\right)} \quad (2.40)$$

Modell B:

$$b = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{\omega}{2\tilde{D}_{gb}} \cdot L^2 \cdot 2i + \frac{2qL}{\delta} \cdot \frac{\tilde{D}_b}{\tilde{D}_{gb}} \cdot \left[\sqrt{\frac{i\omega}{\tilde{D}_b}} L \cdot \coth\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\tilde{D}_b}} r_0\right) - \frac{L}{r_0} \right]} \quad (2.41)$$

Damit ergeben sich für die asymmetrische Zelle (Abb. 2.8) die Impedanzen für die Körner und die Korngrenzen:

Für die Impedanz der Körner (Z_b) ergibt sich die aus Gleichung 2.34 bekannte Warburg-Impedanz:

$$Z_b(\omega) = Z_{0,b} \cdot \frac{\coth(kL)}{kL} \quad (2.42)$$

$$\text{mit: } Z_{0,b} = \frac{L}{A_b \cdot \sigma_{b,\text{ion}}} \quad \text{und} \quad k = \sqrt{\frac{i\omega}{\tilde{D}_b}}$$

Für die Impedanz der Korngrenzen (Z_{gb}) ergibt sich die modifizierte Warburg-Impedanz:

$$Z_{gb} = Z_{0,gb} \cdot \frac{\coth(bL)}{bL} \quad (2.43)$$

mit: $Z_{0,gb} = \frac{L}{A_{gb} \cdot \sigma_{gb,ion}}$ und b aus Glg. 2.40 bzw. 2.41

Abb. 2.12 zeigt ein berechnetes Bodediagramm für die reduzierte Impedanz der Korngrenzen ($Z_{gb}/Z_{0,gb}$) nach Modell A und Modell B.

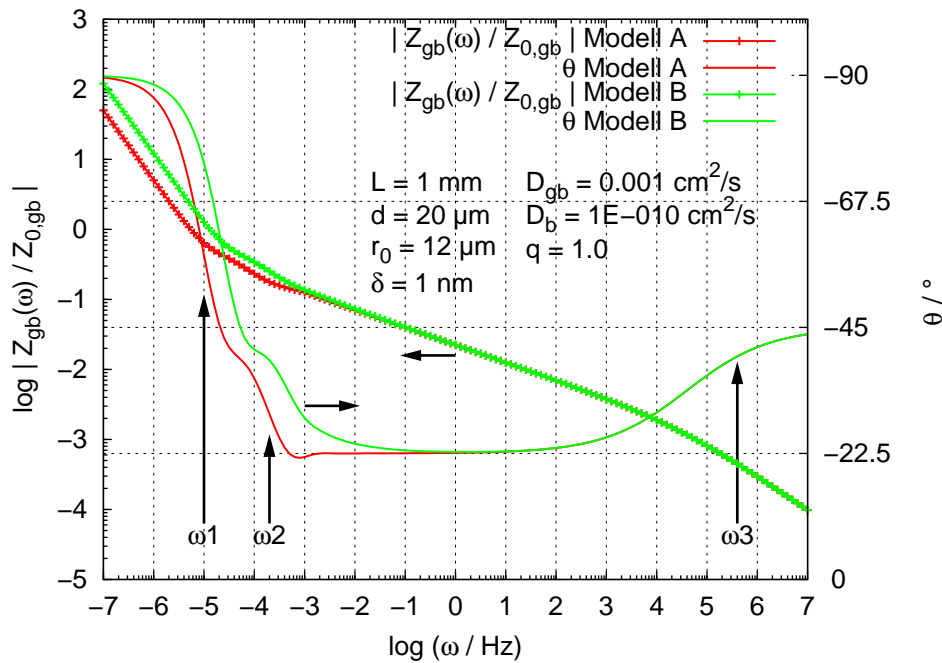


Abb. 2.12: berechnetes Bode-Diagramm der reduzierten Korngrenzimpedanz – berechnet nach Gleichung 2.43

Drei charakteristische Frequenzen können erkannt werden:

$$\omega_1 = \frac{2D_{gb}\delta}{qL^2d}, \quad \omega_2 = \frac{8D_b}{d^2}, \quad \omega_3 = \frac{4D_bq^2}{\delta^2} \quad (2.44)$$

Sind alle drei charakteristischen Frequenzen experimentell bestimmbar, so ist der Diffusionskoeffizient für die Korngrenzen mit Hilfe der Probenlänge bestimmbar:

$$D_{gb} = \frac{L^2}{8} \cdot \sqrt{\frac{\omega_3}{\omega_2}} \cdot \omega_1 \quad (2.45)$$

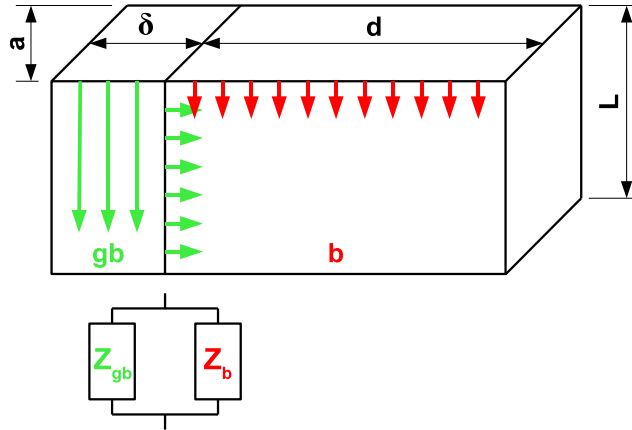


Abb. 2.13: Verdeutlichung der Parallelschaltung von Korngrenzimpedanz und Impedanz des Korns bei schneller Korngrenzdifffusion (grüne Pfeile; beschrieben durch die Modelle A und B) und langsamer Diffusion in das Innere des Korns (rote Pfeile; klassische Warburg-Impedanz).

Erfolgt der Transport der Ionen durch die Probe gleichzeitig über die Korngrenzen und durch das Volumen der Körner, wie in Abb. 2.13 skizziert, so lässt sich die Gesamtimpedanz der Probe (Z_{ges}) vereinfacht in Anlehnung an die Modelle A und B aus einer Parallelschaltung der Korngrenzimpedanz (Z_{gb}) mit der Kornimpedanz (Z_{b}) nach Gleichung 2.18 beschreiben:

$$Z_{\text{ges}} = \left(\frac{1}{Z_{\text{b}}} + \frac{1}{Z_{\text{gb}}} \right)^{-1} \quad (2.46)$$

Um unabhängig von der Ausdehnung der Probe zu werden, wird eine reduzierte Impedanz (Z_{red}) eingeführt:

$$Z_{\text{red,ges}} = \frac{Z_{\text{ges}}}{Z_{0,\text{b}}} = \frac{1}{\frac{1}{Z_{\text{red,b}}} + \frac{1}{Z_{\text{red,gb}}}} \quad (2.47)$$

mit:

$$Z_{\text{red,b}}(\omega) = \frac{\coth(kL)}{kL} \quad \text{und} \quad Z_{\text{red,gb}} = \frac{Z_{0,\text{gb}}}{Z_{0,\text{b}}} \cdot \frac{\coth(bL)}{bL} \quad (2.48)$$

Damit ergibt sich für die reduzierte Impedanz der Korngrenzen der Vorfaktor $Z_{0,\text{gb}}/Z_{0,\text{b}}$. In diesem Term ist nur noch das Verhältnis der Flächen und der Leitfähigkeiten im Volumen der Körner zu den Kornoberflächen enthalten. Mit Glg. 2.36 ergibt sich:

$$\frac{Z_{0,\text{gb}}}{Z_{0,\text{b}}} = \frac{A_{\text{b}} \cdot \sigma_{\text{b}}}{A_{\text{gb}} \cdot \sigma_{\text{gb}}} \quad (2.49)$$

Das Flächenverhältnis $v_A = A_b/A_{gb}$ ergibt sich nach Abb. 2.13 aus der Korngröße d und der Dicke der Korngrenzen δ für die beiden Modelle zu:

$$\begin{aligned} \text{Modell A: } v_A &= d/\delta \\ \text{Modell B: } v_A &= d^2/(2d\delta + \delta^2) \end{aligned}$$

Die Werte für die Leitfähigkeiten σ_b und σ_{gb} werden durch die Nernst-Einstein-Beziehung aus dem chemischen Diffusionskoeffizienten (\tilde{D}_{Ag^+}) ermittelt:

$$\sigma = \frac{c_{Ag^+} \cdot e^2 \cdot \tilde{D}_{Ag^+}}{f_{HR} \cdot k_B \cdot T \cdot f_{thermo}} \quad \text{mit} \quad \frac{u}{D} = \frac{1}{f_{HR}} \frac{e}{k_B T} \quad (2.50)$$

Der Faktor f_{HR} ist das so genannte Haven-Verhältnis (engl.: „Haven’s Ratio“). Es ist ein Korrekturfaktor für die Nernst-Einstein-Beziehung, der stoffspezifisch ist [oka77]. f_{thermo} bezeichnet den thermodynamischen Faktor, einen Faktor, der die Abweichung vom idealen Verhalten und somit das Verhältnis des Komponentendiffusionskoeffizienten zum chemischen Diffusionskoeffizienten beschreibt. Er ergibt sich zu

$$\tilde{D}_{Ag^+} = f_{thermo} \cdot D_{Ag^+} \quad \text{mit:} \quad f_{thermo} = \frac{d \ln a_{Ag^+}}{d \ln c_{Ag^+}} = -\frac{F \cdot (2 + \delta)}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{dE}{d\delta} \right)_\delta \quad (2.51)$$

und kann somit aus der coulometrischen Titrationskurve bestimmt werden [str85] (s. Abb. 2.5), so dass sich schließlich Glg. 2.49 reduziert zu:

$$\frac{Z_{0,gb}}{Z_{0,b}} = v_A \cdot q \cdot \frac{\tilde{D}_b \cdot f_{HR,gb}}{\tilde{D}_{gb} \cdot f_{HR,b}} \quad \text{mit} \quad q = \frac{f_{thermo,gb}}{f_{thermo,b}} \quad (2.52)$$

Wie in Glg. 2.52 zu erkennen ist, sind für die beiden Faktoren f_{HR} und f_{thermo} nicht deren Absolutwerte für Korn und Korngrenze, sondern nur ihr jeweiliges Verhältnis von Korngrenze zu Korn von Bedeutung. Der Parameter q ist gleich dem in den Glg. 2.40 und 2.41.

In Abb. 2.14 sind die reduzierten Impedanzen und ihre Phasenwinkel für kleine Körner ($d = 20 \mu\text{m}$) und schnelle Korngrenzdifusion ($\tilde{D}_{gb} = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) (im Vergleich zur Diffusion durch das Volumen der Körner) dargestellt: Es ist zu sehen, dass der Einfluss der Korngrenzimpedanz ab einem gewissen Frequenzbereich (in Abb. 2.14 bei ca. 10^2 - 10^5 Hz) bestimmend für die Gesamtimpedanz wird:

Oberhalb dieses Frequenzbereiches wird die Gesamtimpedanz durch die Körner dominiert: Der Phasenwinkel (θ_{ges}) liegt bei $\approx 45^\circ$. Der Transport erfolgt überwiegend

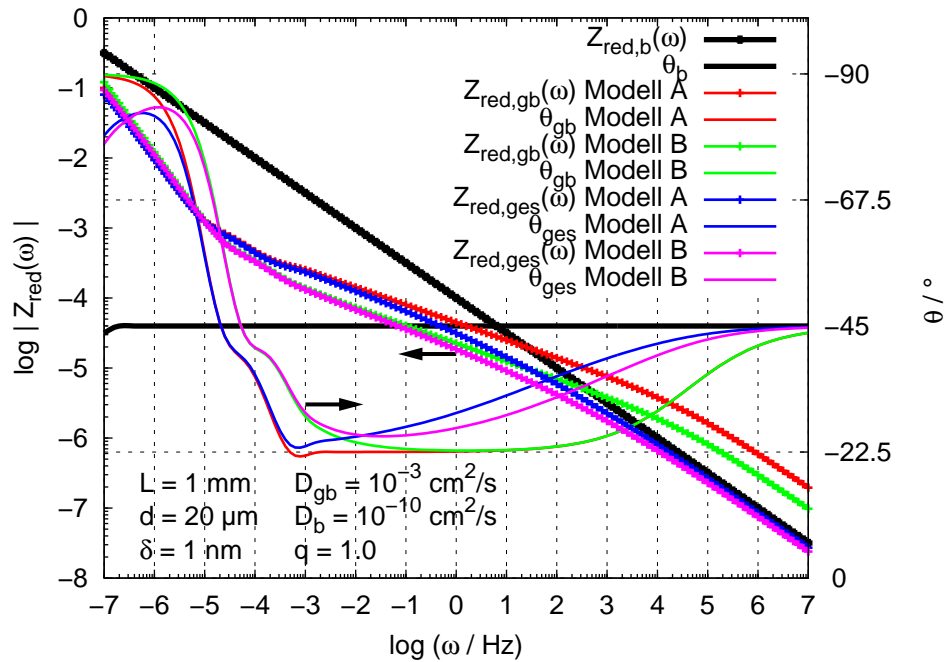


Abb. 2.14: berechnetes Bode-Diagramm einer Parallelschaltung von $Z_{red,b}$ und $Z_{red,gb}$ – berechnet nach Glg. 2.47

durch das Volumen der Körner. Von 10^5 - 10^2 Hz nimmt der Einfluss der Korngrenzimpedanz immer weiter zu: Der Phasenwinkel (θ_{ges}) sinkt zu niedrigeren Werten; die Steigung der Korngrenzimpedanz ($Z_{red,gb}$) nimmt ab: Der Transport erfolgt zunehmend über die Korngrenzen. Bei ca. 10^2 Hz ist der Einfluss der Korngrenzimpedanz größer als der der Kornimpedanz. Z_{gb} ist ab hier kleiner als Z_b . θ_{ges} sinkt mit abnehmender Frequenz weiter: Der Transport durch die Probe wird durch die Korngrenzen dominiert. Mit weiter abnehmender Frequenz wird das Frequenzspektrum durch die Korngrenzimpedanz bestimmt, die schon weiter oben diskutiert wurde.

Der Einfluss der Korngröße und der Korngrenzdifusion auf die Gesamtimpedanz ist in den Abbildungen in Anhang A dargestellt. So wächst der Einfluss der Korngrenzimpedanz mit kleiner werdender Korngröße und schnellerer Korngrenzdifusion in immer größeren Maße. Bei kleinen Körnern ($d < 20 \mu\text{m}$) und hohem Korngrenzdifusionskoeffizienten ($\tilde{D}_{gb} > 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) wird die Gesamtimpedanz fast ausschließlich durch die Korngrenzimpedanz bestimmt, wie in Abb. A.1 - A.3 zu erkennen ist: $Z_{red,ges} \approx Z_{red,gb}$. Genau andersherum verhält es sich bei großen Körnern ($d > 20 \mu\text{m}$) und langsamerer Korngrenzdifusion ($\tilde{D}_{gb} \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) (Abb. A.6, A.9). Hier wird die Gesamtimpedanz fast ausschließlich durch die Kornimpedanz bestimmt: $Z_{red,ges} \approx Z_{red,b}$.

Nähert sich der Diffusionskoeffizient der Korngrenzen dem der Körner an ($\tilde{D}_{\text{gb}} \rightarrow \tilde{D}_{\text{gb}}$) so sind die Modelle A und B nicht mehr verwendbar, da dann die Eindiffusion in das Korn von der Seite her (über die Korngrenze) nicht mehr parallel in eine Richtung erfolgt und damit eine Voraussetzung des Modells nicht mehr gegeben ist. Eine weitere Begrenzung stellt die Korngröße dar. Diese kann nicht beliebig groß angenommen werden, sondern erfährt ihre natürliche Begrenzung mit den Abmessungen der Probe, was dann einem Einkristall entspricht.

2.3 Eigenschaften von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$

Das binäre System Ag – Te war und ist Gegenstand vielfältiger Untersuchungen, da aus ihm Verbindungen hervorgehen, die, ebenso wie ihre S- und Se-Homologen, als Modellverbindungen für hohe gemischte Leitfähigkeiten von Interesse sind. Aufgrund der hohen strukturellen Fehlordnung der Silberionen zeigen diese Verbindungen schon im mittleren Temperaturbereich hohe ionische Leitfähigkeiten in der Größenordnung, die sonst gewöhnlich nur in Flüssigkeiten zu beobachten sind. Sie zählen somit zu den Super-Ionenleitern.

In dem für diese Arbeit relevanten Bereich des Phasendiagramms ($T \leq 120^\circ\text{C}$, $p = p^\ominus$) existieren über die gesamte Breite des Stoffmengenanteils $x_{\text{Te}} = 0-1$ drei Verbindungen, wie in Abb. 2.15 gezeigt: AgTe , das in der Natur als Mineral Empressit vorkommt, ist in dem Phasendiagramm in Abbildung 2.15 nicht eingezeichnet, da es bisher synthetisch nicht aus den Elementen auf trockenem oder hydrothermale Weg synthetisiert werden konnte [hon64], $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ [pet96] und das hier untersuchte $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ [fru59].

2.3.1 Phasen, Strukturen und Bindungen

$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$, das in der Natur als das Mineral Hessit vorkommt, existiert unter Normaldruck in drei Modifikationen: Die α -Phase, die monoklin kristallisiert, geht zwischen 137°C (silberreiche Verbindung) und 157°C (dünne Filme) in die kubisch-flächenzentrierte β -Phase über [rom94]. Gewöhnlich wird dieser Phasenübergang mit 145°C angegeben [mas86]. Die β -Phase geht zwischen $777-802^\circ\text{C}$ in die kubisch-innenzentrierte γ -Phase über. Der Schmelzpunkt von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ liegt bei 960°C . Von IZUMI *et al.* und SITTE *et al.* wird noch eine α' -Phase beschrieben, die im Temperaturbereich zwischen

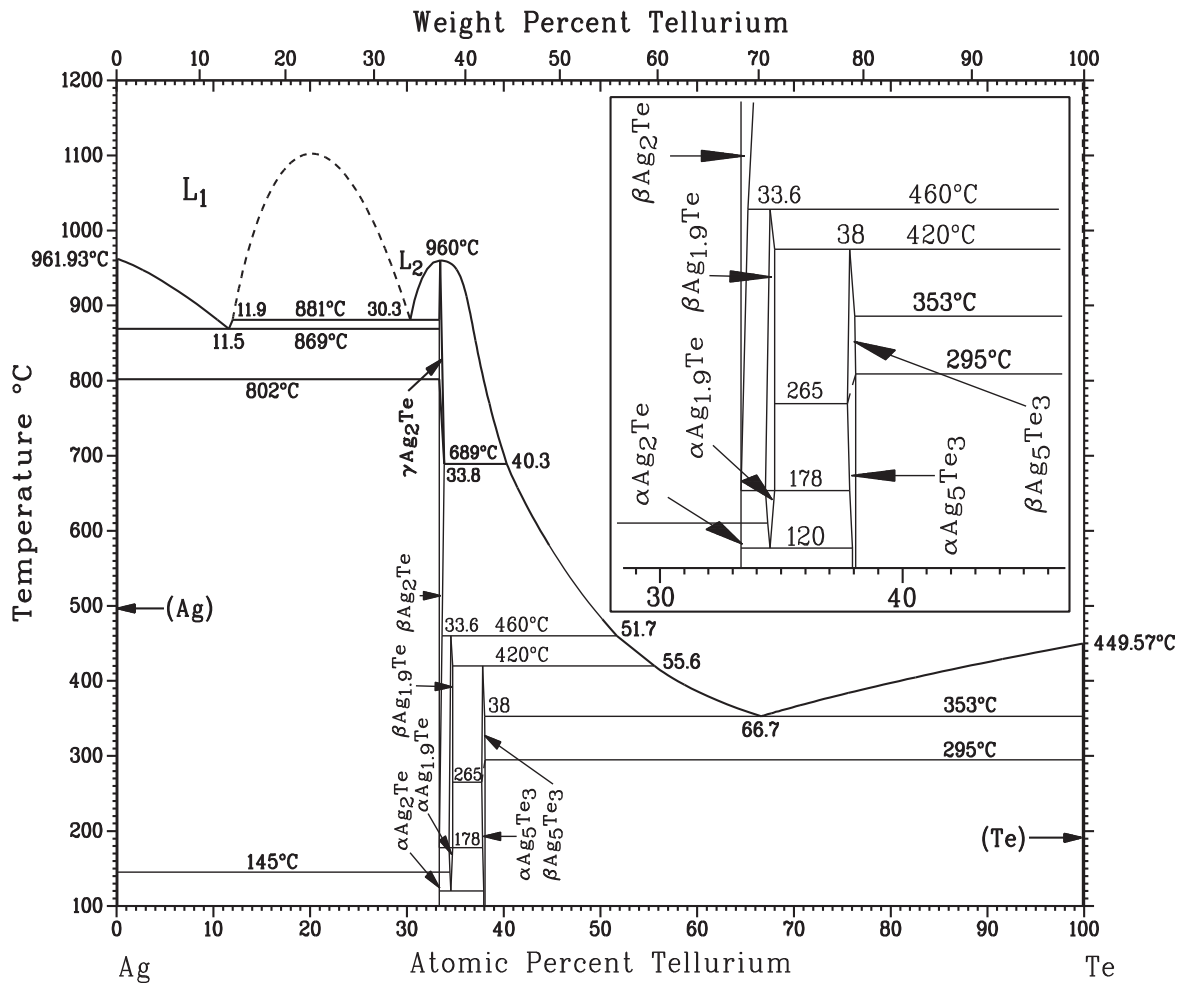


Abb. 2.15: Phasendiagramm des binären Systems Ag – Te: Der Ausschnitt oben rechts verdeutlicht Details des Phasendiagramms im Bereich 30 - 40 Atom-%. Da alle Phasen eine gewisse Breite aufweisen, werden sie korrekterweise als $\text{Ag}_{x+\delta}\text{Te}_y$ bezeichnet. Entnommen aus [mas86]

146 und 260°C existiert und ein tetragonales Gitter aufweist [izu73, gri90, rom94]. Die Bezeichnung der verschiedenen Modifikationen ist in der Literatur nicht einheitlich angegeben, so wird die Raumtemperaturphase sowohl als α - als auch als β -Phase bezeichnet. Die verschiedenen Phasen werden in der älteren Literatur auch mit den römischen Zahlzeichen I, II, III bezeichnet: Dabei steht I für die Hochtemperaturphase (γ -Phase), II für die β - und III für die α -Phase. In dieser Arbeit werden die Phasen mit steigenden Temperatur mit α , β , γ bezeichnet [gme73, mas86].

In einiger Literatur findet sich auch noch der Verweis auf eine γ -Phase, bei welcher es sich aber nicht um die γ -Phase von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$, sondern um die Phase $\text{Ag}_{1.9}\text{Te}$ handelt,

die erst ab 120°C existiert. [kiu57, cab65, mas86].

Alle drei Modifikationen weisen eine gewisse Phasenbreite auf, so dass die exakte Zusammensetzung variieren kann. Dies wird in der Beschreibung durch den Formelzusatz „ δ “ zum Ausdruck gebracht: $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$. Die Phasenbreite δ beträgt für $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ bei 100°C $(-11,3 - +1,8)10^{-4}$ [val70].

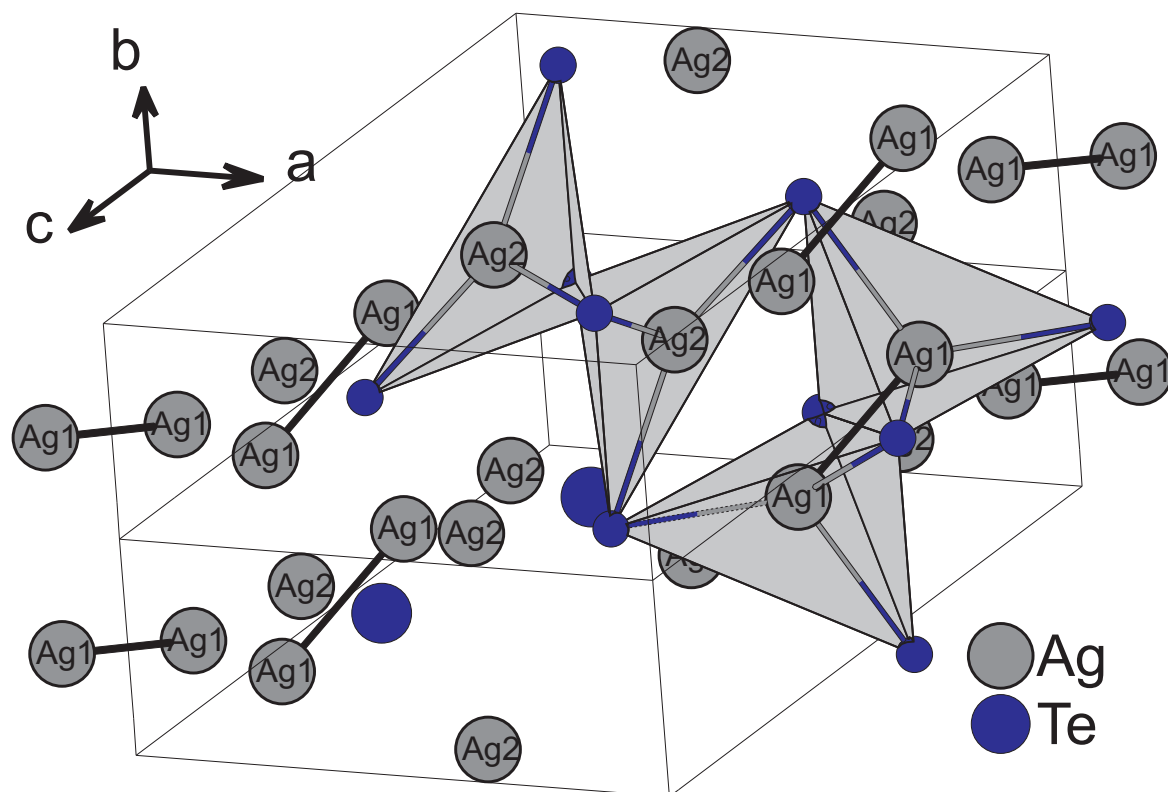


Abb. 2.16: Kristallstruktur von $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$. Gezeigt sind zwei Elementarzellen der monoklinen Struktur: Eingezeichnet sind der kürzeste Silberabstand zwischen den Ag1-Atomen und die verzerrten Tetraeder um die Ag1- und Ag2-Atome.

Die Kristallstruktur von $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ wurde vielfältig untersucht: Eine erste Beschreibung lieferten 1951 ROWLAND und BERRY als orthorhombische Struktur [row51], die von FRUEH als monoklin korrigiert wurde [fru59]. Weitere Verfeinerungen wurden von VAN DER LEE und DE BOER und von SCHNEIDER und SCHULZ in jüngerer Zeit vorgenommen [vdl93, sne93]: Die Elementarzelle wird als monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/c$ und den Gitterparametern $a = 8,164 \text{ \AA}$, $b = 4,468 \text{ \AA}$, $c = 8,977 \text{ \AA}$ und $\beta = 124,16^\circ$ beschrieben. In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten Ag_2Te vorhanden. Demnach kann die Struktur als stark deformierte Antifluorit-Struktur mit

zwei unabhängigen Silberatomen angesehen werden: Abb. 2.16. Die beiden unabhängigen Silberatome sind vierfach von Telluratomen koordiniert. Beide Tetraeder sind stark deformiert, obwohl die Bindungsabstände vom Silber zum Tellur mit 2,8415 Å und 3,034 Å ungefähr gleich sind. Die Bindungswinkel innerhalb des Tetraeders variieren mit 94,85° und 155,79° stärker; im Mittel sind sie mit 109,11° bzw. 109,65° sehr nahe beim Tetraederwinkel von 109,47°. Die mittlere Ag–Te-Bindungslänge beträgt 2,9381 Å bzw. 2,9480 Å. Die Abstände der Silberatome voneinander liegen im Bereich zwischen 2,841 Å und 3,133 Å und sind damit kleiner als der doppelte van-der-Waals Radius von 3,40 Å. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Silberatomen ist mit 2,84 Å kleiner als in metallischem Silber, wo er 2,89 Å beträgt.

Zu den Bindungsverhältnissen innerhalb des $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ existieren unterschiedliche Vorstellungen:

In $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ ist die Bindung nach AKHUNDOV *et al.* und TSIDIL'KOVSKII kovalenter Art, während APPEL sie als kovalent-metallisch beschreibt. In $\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ wird von AKHUNDOV *et al.* und TSIDIL'KOVSKII auf polare Bindungsverhältnisse geschlossen, während von MOOSER und PEARSON tetraedrische sp^3 -Bindung angenommen wird [mos57].

AKHUNDOV stützt seine Überlegung auf Leitfähigkeitsuntersuchungen [akh61], TSIDIL'KOVSKII auf den Ettingshausen-Nernst-Effekt [tsi61] und APPEL auf die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und galvanomagnetische Effekte [app55].

2.3.2 Ladungstransport

Die α - und β -Phase von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ sind gemischte Leiter mit deutlich überwiegender Elektronenleitfähigkeit und geringer Silberionenleitfähigkeit ($\sigma_e \gg \sigma_{\text{Ag}^+}$). Die Beweglichkeit der Elektronen ist in beiden Phasen wesentlich größer als die der Löcher [tub34], wie Tab. 2.4 zu entnehmen ist. Die Elektronenleitfähigkeit der α -Phase ist sehr viel größer als die der β -Phase. Der Leitungstyp in $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ entspricht bei niedrigen Temperaturen dem p-Typ und ändert sich zu höheren Temperaturen hin zum n-Typ [woo61, dal66]. Ein Modell zur gemischten Leitfähigkeit in Halbleitern der Ag_2X -Gruppe ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) wurde bereits früher von YOKOTA entwickelt [yok61] und experimentell an $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ bestätigt [yok62].

Tab. 2.4: Leitfähigkeiten von α - und β - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$

Phase	$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\sigma_{\text{Ag}^+}}{\text{S/cm}}$	$\frac{\sigma_{e^-}}{\text{S/cm}}$ bei $E =$				Quelle
			0 mV	18 mV	145 mV	170 mV	
α	100	—	2000	1800	410	320	[gri90]
α	100	$3,2 \cdot 10^{-4}$	844	724	269	209	[val70a]
α	140	$6 \cdot 10^{-3}$	—	610	145	—	[bur01]
β	160	1,1	240	170	21	30	[and97, gri90]

$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ besitzt eine recht schmale Bandlücke. Die Angaben über die Breite variieren von 0,025 eV – 0,67 eV. Für α - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ wurde sie für 0 K zu 0,025 eV von GOTTSLIEB und PAPANODITIS und zu $0,064 \pm 0,009$ eV von DALVEN und GILL aus Hallmessungen extrapoliert [got60, pap62, dal66]. Auch für 0 K wurde die Bandlücke von BÖTTGER und MEISTER mit 0,05 eV bzw. 0,032 eV unter der Annahme von Stör- bzw. Eigenleitung angeben [bot62]. Zu dem gleichen Wert von 0,05 eV bei 0 K kommen WOOD, HARRAP und KANE aus der Auswertung der Temperaturabhängigkeit von Ladungsträgerkonzentrationen. Diese Werte werden auch mit Bandstrukturechnungen gefunden [kas02]. Zu einem gänzlich anderen Wert kommt APPEL mit 0,67 eV, der sie aus der Absorptionskante bei $1,85 \mu\text{m}$ des Absorptionskoeffizienten von α - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ bestimmt hat [app55]. Aus der geringen Bandlücke wird geschlossen, dass die Elektronenleitfähigkeit in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ an der Grenze zwischen Halbleiter und Metall liegt („entarteter Halbleiter“).

Die elektronische Teilleitfähigkeit (σ_{e^-}) ist von der Zusammensetzung abhängig (s. Tab. 2.4), so dass zur Angabe der Leitfähigkeit die Abweichung von der idealen Zusammensetzung (δ) zu benennen ist. Die Abnahme des Silbergehalts geht einher mit einem Anstieg der EMK in einer galvanischen Kette, wie sie in Abb. 2.4 gezeigt ist, weshalb statt des Silbergehalts auch der jeweilige EMK-Wert zur Festlegung der Zusammensetzung angegeben wird (s.a. Titrationskurve von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ in Abb. 2.5). Die Leitfähigkeit sinkt für beide Phasen mit zunehmender Temperatur (metallisches Verhalten): Während sie für die α -Phase mit Anstieg der EMK (= abnehmender Silbergehalt) kontinuierlich abnimmt, durchläuft sie für die β -Phase ein temperaturabhängiges Minimum und steigt mit weiter zunehmender EMK wieder an. Am Minimum beträgt die Elektronenleitfähigkeit $\sigma_e \approx 20 \text{ S/cm}$ (für $T = 160^\circ\text{C}$ bei $E \approx 135 \text{ mV}$). Mit zu-

nehmender Temperatur verschiebt sich das Minimum zu niedrigeren Silbergehalten. Die Abnahme von σ_e mit abnehmendem Silbergehalt lässt sich damit erklären, dass pro Silberion auch ein Elektron aus dem Leitungsband ausgebaut wird und bei überwiegender n -Leitung die Leitfähigkeit abnimmt. Das Auftreten eines Minimums bei der β -Phase und der damit verbundene Anstieg der Leitfähigkeit entspricht einer Zunahme der Konzentration p von Defektelektronen (über $np = \text{const.}$ verknüpft mit der Elektronenkonzentration n). In der α -Phase ist die Elektronenleitfähigkeit sehr viel höher als in der β -Phase und damit auch die Elektronenkonzentration (Tab. 2.4). Auch hier wird mit abnehmendem Silbergehalt die Elektronenkonzentration erniedrigt. Sie ist insgesamt aber immer noch sehr viel höher als in der β -Phase, so dass es in der α -Phase nicht zum Auftreten eines Minimums kommt [gri90, val70a, miy59, miy58].

Die Höhe der ionischen Teilleitfähigkeit ist generell vom Leitfähigkeitsmechanismus und von der Konzentration der ionischen Defekte (Leerstellen v'_{Ag} , Zwischengitterionen Ag_i^+) abhängig. Diese Defektkonzentrationen werden allerdings mehr oder weniger stark von der Zusammensetzung beeinflusst.

$$\delta = n - p = c(\text{Ag}_i) - c(v'_{\text{Ag}}) \quad (2.53)$$

Ist die Konzentration der intrinsischen Defekte klein im Vergleich zur Phasenbreite, so hat eine Änderung der Zusammensetzung großen Einfluss auf die Leitfähigkeit. In α - und β - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ ist δ tendentiell eher negativ, mit zunehmendem Silberunterschuss steigt die Konzentration der Kationenleerstellen und somit auch die Ionenleitfähigkeit über die Leerstellen. Da aber gleichzeitig die Konzentration der Zwischengitterteilchen abnimmt und deren Beweglichkeit größer als die der Kationenleerstellen ist, kompensieren sich die Effekte nahezu, und die ionische Leitfähigkeit ist im Gegensatz zur elektronischen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wenig veränderlich [bur01, pre95, tak71, miy59].

Wie aus Tab. 2.4 ersichtlich steigt, die ionische Leitfähigkeit mit der Temperatur an. Die Leitfähigkeit der α -Phase ist deutlich niedriger als die der β -Phase. So beträgt die Teilchenkonzentration der Frenkel-Defekte bei 100°C $9,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und der Selbstdiffusionskoeffizient des Silbers bei $E = 0 \text{ mV}$ (170 mV) $D_{\text{Ag}} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($1,5 \cdot 10^{-9}$) cm^2/s [tak71, val70a]. Ein Silberion auf einem Zwischengitterplatz ist nach TAKAHASHI ca. 3,1 mal beweglicher als eine Ag^+ -Leerstelle [tak71]. Kurz vor und hinter dem Phasenumwandlungspunkt bei 145°C macht die Silberionenleitfähigkeit von α nach β einen Sprung von drei Zehnerpotenzen (Tab. 2.4).

Insgesamt wird die hohe Ionenleitfähigkeit, ihre geringe Abhängigkeit von der Zusammensetzung und ihre sehr kleine Temperaturabhängigkeit auf die Struktur von $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ zurückgeführt: Es besitzt eine statistisch gemittelte Struktur im Kationengitter, in dem Sinne, dass die Anzahl von möglichen Plätzen für die Silberionen viel größer ist, als die Zahl der Silberionen selber und somit die Besetzung der Plätze statistisch erfolgt (gewisser Grad an struktureller Unordnung der Silberionen). Daraus wird gefolgert, dass vor allem in der Hochtemperaturphase die Potentialbarriere für die Bewegung der Silberionen zwischen Nachbarplätzen sehr gering ist, so dass die Ionen sehr leicht auf unbesetzte Nachbarplätze springen können, was zu einer hohen Ionenleitfähigkeit führt [oka77, bur01].

Am Phasenumwandlungspunkt nimmt die Anzahl der Silberleerstellen im Zwischengitter mit der Strukturänderung des Kristalls von monoklin zu kubisch zu [ali03], womit eine Änderung des Leitfähigkeitsmechanismus erklärt wird:

In der β -Phase sind die Silberionen durch die Zunahme der Silberleerstellen im Zwischengitter und Abnahme der Sprungbarrieren (Aktivierungsenergien) zwischen den Zwischengitterplätzen noch stärker fehlgeordnet. Es wird dann nicht mehr von einer Bewegung über Leerstellen und Zwischengitterplätze ausgegangen, sondern es werden kooperative Sprünge angenommen (Raupenmechanismus, engl. „caterpillar mechanism“), womit die stark erhöhte ionische Leitfähigkeit der β -Phase erklärt wird. Diese Annahme steht in guter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden [yok66, oka77] und in erster Näherung mit molekular-dynamischen Berechnungen [kob88, kob89]. GIENTSCHNIG und SITTE schlagen dagegen zur Beschreibung der ionischen Transporteigenschaften vor, diese im Gittergas-Modell zu beschreiben, da verschiedene Details des Raupenmechanismus bei der hohen strukturellen Unordnung der β -Phase schwer zu etablieren seien. Das Gittergas-Modell basiert auf dem Austausch von einzelnen Partikeln mit Löchern und bezieht kooperative Sprünge nur in dem Ausmaß ein, dass der Sprung von einem Ion ein Wechsel der Wahrscheinlichkeit von Sprüngen der umgebenden Ionen zu benachbarten Löchern verursacht [gri91].

3 Experimenteller Teil

3.1 Darstellung der Proben

Die für die Untersuchungen benutzten Proben wurden aus Substanzen gefertigt, deren Synthese nachfolgend beschrieben wird:

3.1.1 Synthese der Substanzen

3.1.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Edukte wurden auf einer Analysewaage (Kern, Modell 770, Anzeigegenauigkeit 0,1 mg) in ausgeheizte Quarzglasampullen eingewogen. Diese wurden mehrfach evakuiert und mit getrocknetem Argon gespült und anschließend unter Vakuum (Restdruck etwa 10^{-3} mbar) abgeschmolzen. Das Aufschmelzen und Tempern der Proben erfolgte in Röhren- und Muffelöfen mit programmierbaren Temperaturreglern. In keinem Fall wurde eine Reaktion der Edukte mit dem Ampullenmaterial beobachtet. Präparative Details und genaue Temperbedingungen zur Synthese der Substanzen sind in den folgenden Synthesevorschriften beschrieben.

3.1.1.2 Verwendete Chemikalien

Zur Synthese der Substanzen wurden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Chemikalien verwendet. Alle Edukte kamen ohne weitere Reinigung direkt zum Einsatz.

Tab. 3.1: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Form	Hersteller	Reinheitsgrad*
Silber	Pulver	Chempur	99,9 %
Tellur	Stücke	Chempur	99,999 %

*) Herstellerangabe

3.1.1.3 Synthesevorschrift 1: SV 1

Silber und Tellur werden in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 24 h lang bei 1000°C aufgeschmolzen. Die Ampulle wird in Eiswasser abgeschreckt, nachdem sie zuvor mehrmals kurz ruckartig geschüttelt wurde. Der erhaltene Regulus wird in einem Stahlmörser zerstoßen und gut gemörsert. Das erhaltene Pulver wird in einer Quarzampulle unter Vakuum ($p = 10^{-3}$ mbar, vorherige Argon-Atmosphäre) 24 h bei 600°C getempert und in Eiswasser abgeschreckt. Es werden ca. 2-3 mm große Kristallite erhalten, die in einem Stahlmörser grob zerkleinert werden.

Substanzen, die nach diesem Syntheseverfahren hergestellt wurden sind mit dem Zusatz „-s1“ bezeichnet.

3.1.1.4 Synthesevorschrift 2: SV 2

Die Probe wurde von Prof. Wiemhöfer erhalten, der sie durch eindimensionales Wachstum nach einem von RICKERT entwickelten Verfahren [ric60] gewonnen hat, was hier nur kurz skizziert werden soll: Auf einem Silberstab liegt eine Silbertelluridtablette, auf welche ein Tellurstab gedrückt wird. Bei erhöhter Temperatur (500°C) schmilzt das Tellur auf, Silberionen diffundieren durch die Silbertelluridtablette und reagieren an deren Oberfläche mit dem Tellur zu neuem Silbertellurid. Das Wachstum erfolgt in Richtung des Tellurs. Die gesamte Anordnung befindet sich in einer inerten Atmosphäre.

Auf diese Weise wird ein mehrere Zentimeter langer Silbertelluridstab gewonnen, der in kleinere Stücke zertrennt wird. Substanzen, die nach diesem Syntheseverfahren hergestellt wurden sind mit dem Zusatz „-s2“ bezeichnet.

3.1.1.5 Synthesevorschrift 3: SV 3

Silber wird in einem Unterschuss von 10% in Bezug auf die Tellureinwaage zusammen mit Tellur eingewogen. Das weitere Verfahren erfolgt nach Synthesevorschrift 1. Substanzen, die nach diesem Syntheseverfahren hergestellt wurden sind mit dem Zusatz „-s3“ bezeichnet.

3.1.2 Präparation der Proben und Elektroden

3.1.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Alle gepressten Proben wurden in einer uniaxialen Presse (Presse Weber, Typ PW 10) mit einem Presswerkzeug von 6 mm Durchmesser verpresst, indem das Pulver in das Presswerkzeug eingefüllt, dieses anschließend für 5 min evakuiert und dann mit dem bei den jeweiligen Proben angegebenen Pressdruck zu einer Tablette verpresst wurde. Anschließend wurden die Presslinge von beiden Seiten mit immer feiner werdendem Schleifpapier (Frima BUEHLER-MET II, Silicion Carbide Grinding, Korngröße p600, 1200, 2500, 4000) angeschliffen.

3.1.2.2 Herstellung der Proben aus nach SV 1 und 3 synthetisierten Substanzen

Die nach Synthesevorschrift 1 und 3 dargestellten Substanzen wurden in einem Achtmörser zu einem groben Pulver (für die Probe ag2te-s1_p02 zu einem sehr feinen Pulver) gemörsert. Dieses Pulver wurde mit einem Pressdruck von 700 MPa und einer Dauer von 15 min zu Tabletten von 6 mm Durchmesser, wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift angegeben (3.1.2.1), verpresst und geschliffen, bis die Höhe des Grünlings 0,6 mm betrug.

3.1.2.3 Herstellung der Proben aus nach SV 2 synthetisierten Substanzen

Proben, deren Substanzen nach Synthesevorschrift 2 dargestellt wurden, wurden gefertigt, indem ein Stück dieser Substanz zu einer Scheibe mit möglichst planparallelen

Stirnseiten geschliffen wurde, wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift angegeben ist (3.1.2.1). Die Höhe der Probe betrug 0,97 mm.

3.1.2.4 Herstellung der Elektroden

Die elektronenstrom-blockierende Elektrode wurde aus Silber und RbAg_4I_5 , das von Prof. Krebs erhalten wurde, hergestellt. Dazu wurde zuerst RbAg_4I_5 -Pulver, dann ein Gemisch, bestehend aus RbAg_4I_5 -Pulver und Silber-Pulver (Verhältnis 1:1), und anschließend Silber-Pulver in ein Presswerkzeug gefüllt und, wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift angegeben (3.1.2.1), mit einem Pressdruck von 530 MPa und einer Dauer von 15 min zu einer Elektrode verpresst und angeschliffen.

3.2 Röntgenographische Untersuchung

Pulverdiffraktogramme wurden mit Hilfe einer Guinier-Kamera (Enraf-Nonius, Typ FR552) mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$, Ge-Monochromator) aufgenommen. Die fein gemörserten Substanzen wurden mittels eines Klebefilms (Scotch[®] MagicTape[™] 810, 3M) auf einem Flachbettträger fixiert. Als interner Standard diente α -Quarz. Image Plates (Fujifilm, mit Eu^{2+} dotiertes BaFCl) kamen als Filmmaterial zum Einsatz. Nach einer Belichtungszeit von typischerweise 11 min wurden die Image Plates mittels eines Scanners (Fujifilm, BAS1800, Software BASReader [ray02]) ausgelesen. Die weitere Auswertung der Messdaten erfolgte rechnergestützt. Nach Erstellung von Intensitätsprofilen mit Hilfe der Software AIDA [ray02a] erfolgte eine Nullpunktkorrektur mittels der Software winProfile [esc05]. Zum Zwecke der Weiterverarbeitung wurden die Daten in ein anderes Dateiformat konvertiert und anschließend in das Softwarepaket WinXPOW [sto01] importiert und ausgewertet.

3.3 SEM- und EDAX-Untersuchung

SEM (Scanning Electron Microscopy) Untersuchungen der Proben auf ihre Oberflächenbeschaffenheit wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (Leica, Typ Stereoscan 420) vorgenommen. Mittels einer eingebauten Mikrosonde (EDAX-System, Energy Dispersive Analysis of X-Rays) konnten Elemente einer Ordnungszahl größer 11

(Natrium) über ihre charakteristische Röntgenstrahlung identifiziert werden; die Beschleunigungsspannung betrug dabei 20 kV.

Der Fehler bei dieser quantitativen Bestimmungsmethode ist klein, wenn Tabletten mit ebener Oberfläche vorliegen, bei denen die Zahl der Fehlreflexionen der Röntgenstrahlung, welche von der Mikrosonde nicht aufgefangen werden können, vernachlässigbar ist.

Bei einigen der Proben wurde die Oberfläche vor der SEM-Untersuchung mit verdünnter Salpetersäure solange im Ultraschallbad bei 60°C angeätzt, bis in der Ätzflüssigkeit ein nasschemischer Silberionennachweis geführt werden konnte. Bei den SEM-Aufnahmen von einer in dieser Weise vorbehandelten Oberfläche der Probe ist bei Abbildungen vermerkt, dass es sich hierbei um angeätzte Proben handelt.

3.4 DSC-Untersuchung

DSC-Untersuchungen (Differential Scanning Coulometrie) wurden an einem Gerät der Firma Perkin Elmer (Differential Scanning Calorimeter – DSC7) vorgenommen und mittels des „Thermal Analysis Controller (TAC7/DX)“ und der Software Pyris analysiert [per]. Die Probe wurde in ein Aluminiumgefäß (PerkinElmer – DSC PartNo. B014-3021, PANS 50 µL) eingefüllt und mit einem Aluminiumdeckel (PerkinElmer DSC PartNo. B014-3050) mittels einer Presse dicht verschlossen. Als Referenz diente ein ebenso verschlossenes Aluminiumgefäß, welches lediglich Luft enthielt. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug jeweils 10 K/min. Zwischen der Aufheiz- und der Abkühlphase wurde das System eine Minute lang isotherm betrieben.

Alle Messungen zeigen prinzipbedingt eine gewisse Drift im Wärmefluss während des Aufheizens und des Abkühlens. Diese wurde anhand einer Kalibrationsmessung basislinienkorrigiert. Die Kalibrationskurve der Aufheiz- und der Abkühlkurve ist in Abb. D.1 dargestellt.

Die bei der Kalibrationsmessung aufgenommene Basislinie wurde ermittelt, indem zwei verschlossene, mit Luft gefüllte Aluminiumgefäße mit den gleichen Parametern vermessen wurden, die auch bei den Messungen der Substanzen zur Anwendung kamen.

Die in Abb. D.1 dargestellte Abkühlkurve der Basislinie zeigt drei Peaks (292,3°C, 314,1°C und 364,9°C), die in mehreren Zyklen der Abkühlkurve zu beobachten waren. Da die beiden vermessenen Gefäße identisch waren und beide Luft enthielten, wurden diese drei Peaks nachträglich eliminiert, woraus sich die „korrigierte Basislinie“ in Abb.

durch Platindrähte, die direkt zu den Kontakten der galvanischen Kette führten, weitergeführt.

Das von dem Impedanz-Analysator generierte Wechselspannungs-Signal wurde über den Potentiostaten auf die Probe aufgegeben. Bei dieser Anordnung war es möglich, dem Signal für die Impedanzanalyse eine zusätzliche Gleichspannung für die Polarisation zu überlagern (U_{Bias}). Die erhaltenen Impedanzdaten bzw. Polarisationsdaten wurden mittels der Software CoreView [scrcv] und ZView [scrzv] ausgewertet.

Die Probe innerhalb der galvanischen Kette selbst befand sich federndgelagert zwischen den zwei Platinkontakten in einer gasdichten Messzelle in einer Stickstoffatmosphäre, die durch mehrmaliges Evakuieren und erneutes Befüllen mit Stickstoff hergestellt wurde. Die Messzelle befand sich in einem Temperierbad (Umwälzthermostat Haake B5), das mit Temperieröl (Julabo Thermo H) gefüllt war. Die Messtemperatur an der Probe wurde durch einen Thermofühler (Pt100) bestimmt. Dieser war mit der Steuereinheit Haake Phoenix II verbunden, die die Temperatur im Temperierbad so regelte, dass an der Probe die gewünschte Temperatur vorlag.

Alle für die Messung relevanten Parameter wurden durch einen Rechner gesteuert, so dass nach deren Vorgabe ein vollautomatischer Messbetrieb durch den Batch-Modus der Software CorrWare möglich war, wobei sämtliche Prozessparameter vollautomatisch mitprotokolliert wurden. Die Temperatursteuerung des Haake Phoenix II erfolgte mittels selbstgeschriebener Software in der Programmiersprache LabView 7.0.

3.5.2 Polarisations- und Impedanz-Untersuchungen

Für eine Messung wurde auf die Probe die Elektrode ($\text{RbAg}_4\text{I}_5 + \text{Ag}$) gelegt, beide zusammen in die Messzelle eingebaut und durch den Kupferstempel soweit angedrückt, dass die Federkontakte gerade so eben zusammengedrückt wurden (s. Abb. 3.1). Nach Herstellen der Stickstoffatmosphäre wurde die Probe auf die gewünschte Messtemperatur erwärmt.

Eine typische Polarisationsmessung bestand darin, dass zunächst solange die Spannung der Kette verfolgt wurde, bis diese einen konstanten Wert erreicht hatte. Anschließend wurde mit der gewünschten Polarisationsspannung für die gewünschte Zeit polarisiert und direkt im Anschluss erneut die Spannung der Kette für eine gewisse Zeit aufgenommen. Standardmäßig wurde alle 0,1 s ein Spannungswert von U_{Zelle} bzw. ein Wert des Polarisationsstroms I_{pol} bei angelegter Polarisationsspannung aufgenommen. Diese

Abfolge – polarisieren, verfolgen der Zellspannung – konnte mittels des Batch-Modus der Software Coreware so oft wie gewünscht wiederholt werden.

Für eine typische Impedanzmessung wurde zunächst solange die Spannung der Zelle mit der Zeit aufgenommen, bis die Zellspannung konstant war. Anschließend wurde entweder direkt die Impedanzmessung mit der Zellspannung (U_{Zelle} Modus: vs. OCP (OpenCircuitPotential)) durchgeführt oder vorher mit der gewünschten Bias-Spannung solange vorpolarisiert ($U_{\text{pol}} = U_{\text{Bias}}$) bis der Polarisationsstrom (I_{pol}) konstant wurde und danach die Impedanzmessung mit der Bias-Spannung durchgeführt.

Die jeweiligen Polarisationsspannungen und -zeiten sowie die Angabe, ob bei der Impedanzmessung vorpolarisiert wurde oder nicht, sind bei den jeweiligen Messungen vermerkt.

3.6 Thermodynamische Berechnungen

Die Berechnung der thermodynamischen Größen $\Delta_f G$, $\Delta_f H$ und $\Delta_f S$ erfolgte anhand folgender Gleichungen:

$$\Delta_f G^\ominus = \Delta_f H^\ominus - T \cdot \Delta_f S^\ominus \quad (3.1)$$

$$\Delta_f H^\ominus = \Delta_f G^\ominus + T \cdot \Delta_f S^\ominus \quad (3.2)$$

$$\Delta_f S^\ominus (Ag_x Te_y) = S^\ominus (Ag_x Te) - x \cdot S^\ominus (Ag) - y \cdot S^\ominus (Te) \quad (3.3)$$

3.7 Simulationen

Die Simulation der in Kapitel 2.2.3.5 beschriebenen modifizierten Warburg-Impedanz wurde in der Software Mathematica 5.0 der Firma WolframResearch programmiert. Die jeweils ausgewählten Parametersätze sind bei den Ergebnissen der Simulation in Kapitel 4.6 angegeben.

Die in Kapitel 4.6.1 abgebildeten Konzentrationsprofile wurden mit dem Paket Diffusion (di) der Software Comsol Multiphysics™ 3.3a von der Firma COMSOL Inc. nach der finite Elemente Methode berechnet.

Um mögliche Fehler aufgrund von Hardwareinflüssen zu minimieren, wurden ausgewählte Parametersätze auf verschiedenen Prozessorarchitekturen (Intel® Pentium® 4- und AMD Opteron™ 64-Prozessoren) gerechnet. In keinem Fall unterschieden sich

die Ergebnisse, die auf den verschiedenen Hardware-Architekturen gewonnen wurden, voneinander.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden in den Abschnitten 4.1 - 4.3 die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt. Diese werden in den anschließenden Abschnitten 4.4 und 4.5 im Hinblick auf die Problemstellung (Kap. 1.1) entlang von Hypothesen zur Erklärung diskutiert.

4.1 Ergebnisse der Präparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in Tab. 4.1 aufgeführten Substanzen und Proben präpariert. Sie gibt eine Übersicht über die verwendeten Bezeichnungen und deren Zuordnung zu ihrer synthetischen Vergangenheit. Die Bezeichnung der Substanzen und Proben folgt einem einheitlichen Schema: Als Substanz wird das Endprodukt der Synthese bezeichnet, welches anschließend zu eine Probe weiterverarbeitet wurde: So handelt es sich bei der Probe ag2te-s1_p02 um die Substanz ag2te-s1, die die Phase $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ enthält, welche nach der Synthesevorschrift 1 synthetisiert wurde und anschließend zu der Probe Nr. 2 verarbeitet wurde. Mit „Probe“ ist in Tab. 4.1 die Substanz in dem jeweiligen Zustand gemeint, der in der Vorschrift zur Herstellung der Probe angegeben ist (s. Kapitel 3.1.2): Dies ist bei allen Proben, außer bei ag2te-s2_p01, ein Pulverpressling. Bei ag2te-s2_p01 handelt es sich um ein Stück, das aus dem eindimensionalen Wachstum hervorgegangen ist und planparallel geschliffen wurde (s. Kap 3.1.1.4). Für die Herstellung der Probe ag2te-s1_p02 wurde die Substanz ag2te-s1 besonders intensiv und lange gemörsert, um ein möglichst feines Pulver (kleine Korngrößen) zu erhalten, das zur Probe ag2te-s1_p02 verpresst wurde.

Tab. 4.1: Übersicht der dargestellten Substanzen, Proben und deren Bezeichnungen.
SV: Synthesevorschrift s. Kapitel. 3.1.1

Bezeichnung	Phase	Beschreibung
ag2te-s1	$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	Substanz nach SV 1
ag2te-s1_pn	$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	Probe Nr. n von ag2te-s1
ag2te-s2	$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	Substanz nach SV 2
ag2te-s2_pn	$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	Probe Nr. n von ag2te-s2
ag2te-s2-a2	$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	Pulver von ag2te-s2
ag2te-s2-a2_pn	$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	Probe Nr. n von ag2te-s2-a2
ag2te-s3	$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te} + \text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$	Substanz nach SV 3
ag2te-s3_pn	$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te} + \text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$	Probe Nr. n von ag2te-s3
ag22tei12_pn [*])	$\text{Ag}_{22}(\text{Te}, \text{I})_{12}$	Probe Nr. n (Pulverpressling)
ag5te3-s1	$\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$	Substanz nach SV 1
ag5te3-s1_pn	$\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$	Probe Nr. n von ag5te3-s1

^{*}) Diese Substanz wurde von Dr. Stefan Lange erhalten [lan07].

4.1.1 Röntgenographische Untersuchungen

Um zu überprüfen, ob sich bei der Synthese die gewünschten Produkte gebildet haben, wurden Röntgenaufnahmen nach der Guinier-Pulvermethode angefertigt und die sich daraus ergebenden Pulverdiffraktogramme mit Literaturdaten (ICSD[gme97], ICDD-Datenbank[sto01]) verglichen. Wenn keine Fremdreflexe auftraten, wurde die untersuchte Substanz als reine Phase behandelt. Die Guiniermethode zeigt erst bei höheren Anteilen von Fremdphasen ($> 5\%$) Reflexe, so dass eine Aussage über die Phasenreinheit der Substanzen nur im Rahmen dieser Genauigkeit getroffen werden kann. Allerdings liefert die elektrochemische Messung in den beschriebenen galvanischen Ketten eine sichere Beurteilung, ob ein ein- oder zweiphasiges System vorliegt. Ebenso kann elektrochemisch eine Einphasigkeit potentiometrisch erzwungen werden.

Wie die röntgenographische Untersuchung der präparierten Substanzen zeigt, konnten die gewünschten Phasen und Zusammensetzungen in röntgenographischer Reinheit synthetisiert werden. Die aus den Guinieraufnahmen ermittelten Pulverdiffraktogramme sind in Anhang B abgebildet.

Die Substanz RbAg_4I_5 , die von der Arbeitsgruppe von Prof. Krebs erhalten wurde, ist

röntgenographisch phasenrein. Alle Reflexe des Diffraktogramms in Abb. B.1 stimmen mit den Literaturwerten aus der ICSD-Datenbank [gme97] überein. Der bei $2\Theta = 21,8^\circ$ zu erkennende Reflex kann auf einen Kratzer im Filmmaterial zurückgeführt werden. Die besondere Reinheit dieser Probe äußert sich auch darin, dass sie sich unter Lichteinfall, in Folge von Iodausscheidung, violett verfärbt. Dies wird nur für hochreine Proben von RbAg_4I_5 berichtet [gme72].

Die Reflexe in den Diffraktogrammen der präparierten Substanzen (ag2te-s1, ag2te-s2, ag2te-s3, ag5te3-s1) konnten in jedem Fall den gewünschten Produkten durch direkten Vergleich mit den Reflexen der jeweils theoretisch berechneten Diffraktogramme zugeordnet werden, wobei keine Fremdreflexe zu erkennen sind. In dem Fall ag2te-s3 war es Ziel der Synthese, eine Substanz in Form des Zweiphasen-Systems bestehend aus $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ zu präparieren. Beide gewünschten Phasen konnten im Diffraktogramm der Probe ag2te-s3 identifiziert werden (Abb. B.5).

4.1.2 SEM Untersuchungen

Die Korngröße ist für die nachfolgend analysierte schnelle Korngrenzdifffusion ein entscheidender Parameter. Deshalb wurden an den Proben ag2te-s1_p03 (Pulverpressling) und ag2te-s2_p01 (aus eindimensionalem Wachstum hervorgegangenes Stück) SEM Untersuchungen vorgenommen, um die Korngröße zu bestimmen. Aufnahmen der SEM-Ergebnisse sind im Anhang C zusammengestellt.

Die geschliffenen Oberflächen der beiden Proben sahen identisch aus und zeigten eine Oberfläche, wie sie auf der rechten Bildhälfte in Abbildung C.1 zu sehen ist. Sie ließ keinen Rückschluss auf die Korngröße zu. Deshalb wurde die Probe durchgebrochen und die Bruchstelle erneut untersucht.

Die Abbildungen C.1 – C.3 zeigen Bruchkanten der Proben. Um einen Einblick in das Innere der Probe zu erhalten, wurde der Bildausschnitt so gewählt, dass gleichzeitig das Innere der Probe und die Oberfläche erkennbar ist.

Die Abbildung C.1 zeigt in der rechten Bildhälfte die geschliffene Oberfläche der Probe ag2te-s2_p01, auf der keine körnigen Strukturen zu erkennen sind. Die linke Bildhälfte zeigt das Innere der Probe. Noch deutlicher ist das Innere der Probe auf Abbildung C.3 zu erkennen, hier ist die Oberfläche der Probe in der rechten oberen Ecke dargestellt. Auf beiden Abbildungen sind deutlich größere Strukturen zu erkennen, die ohne

Zwischenräume einen dichten, homogenen Körper bilden.

In der Abbildung C.2 ist im oberen Viertel des Bildes die geschliffene Oberfläche der Probe ag2te-s1_p03 zu erkennen. Der untere Teil zeigt das Innere der Probe, das eine körnige Struktur mit großer Porosität und Feinkörnigkeit aufweist.

Die Abbildungen beider Proben zeigen, dass die Oberfläche eine glatte Deckschicht darstellt und somit keine Aussagen zur Korngröße erlaubt. Das Innere der Proben zeigt jedoch, dass die Proben einen deutlichen Unterschied in der Korngröße aufweisen.

Um die Korngrößen zu identifizieren, wurden die Oberflächen der Proben mit verd. Salpetersäure angeätzt (s. Kap. 3.3). Die Oberflächen sind mit zunehmender Vergrößerung in den Abb. C.4 bis C.15 dargestellt:

Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die Probe ag2te-s1_p03 (immer auf der oberen Seitenhälfte abgebildet) im Gegensatz zu ag2te-s2_p01 (untere Seitenhälfte) aus sehr vielen kleinen Körnern mit typischen Durchmessern von 20 - 50µm besteht (Abb. C.4, C.6, C.8), die ihrerseits noch eine zusätzliche Porosität aufweisen (Abb. C.10, C.12, C.14). Die Oberfläche der Probe ist zudem zusätzlich stark zerklüftet. Die Größe der Körner variiert von minimal ca. 2µm bis maximal ca. 100µm (Abb. C.2, C.4).

Die Probe ag2te-s2_p01 (Abb. C.5) sieht im Gegensatz dazu trotz Anätzen nahezu homogen aus. Es sind keine Strukturen (Risse, etc.) und keine Körner erkennbar. Bei stärkerer Vergrößerung (800 - 13.000fach) sind einzelne Kristallite erkennbar, die in zusammenhängenden Einheiten (Domänen) mit Vorzugsrichtung angeordnet sind (Abb. C.5, C.7), was sehr gut auf das eindimensionale Wachstum bei der Herstellung der Probe hinweist. Die Größe dieser Domänen wurde auf ca. 300µm abgeschätzt.

Insgesamt wird durch die SEM-Untersuchungen deutlich, dass die Probe ag2te-s2_p01 sehr viel dichter und homogener ist als ag2te-s1_p03 und aus Domänen besteht, die deutlich größer sind als die Körner in ag2te-s1_p03. Sie weist im Gegensatz zu ag2te-s1_p03 keine Strukturen wie Poren oder Risse auf und nähert sich im Erscheinungsbild eher dem Aussehen eines Einkristalls als dem eines Pulverpressling. ag2te-s1_p03 besitzt das typische Aussehen eines Pulverpresslings mit breiter Korngrößenverteilung, deutlichen Korngrenzen und hoher Porosität.

4.1.3 EDAX Untersuchungen

Mit Hilfe der EDAX-Methode (Energy Dispersive Analysis of X-Rays) wurden die Oberflächen der Proben und der Elektrode auf ihre ungefähre Zusammensetzung hin untersucht. Die Aussagekraft dieser Methode ist auf Grund von 5-10% Schwankungen im Signal relativ hoch, weshalb sie als semiquantitative Methode bezeichnet wird.

Tabelle 4.2 stellt die ermittelten Werte der verschiedenen Proben und des Elektrolyten den theoretisch erwarteten Werten gegenüber. Die Phasenbreite von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ liegt mit $\delta = (-11,3 \text{ bis } +1,8) \cdot 10^{-4}$ [val70] weit innerhalb der Fehlertoleranz dieser Methode, weshalb vereinfacht von Ag_2Te zur Berechnung der theoretischen Werte ausgegangen wurde.

Bei der Substanz ag2te-s3 handelt es sich um ein Zweiphasensystem, das die beiden Phasen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und Ag_5Te_3 enthält (s. Kapitel 4.1.1). Aus dem mit EDAX bestimmten Atomverhältnis in dieser Substanz wurde das Verhältnis der beiden in dieser Substanz enthaltenen Phasen zueinander mit $\text{Ag}_2\text{Te} : \text{Ag}_5\text{Te}_3 \approx 7 : 1$ bestimmt. Nachdem Polarisationsmessungen an einer Probe dieser Substanz vorgenommen wurden (s. Abb. E.7), zeigt sich in der EDAX-Analyse ein erhöhter Silberanteil, der allerdings innerhalb der Fehlergrenze der EDAX-Methode nicht signifikant ist.

Tab. 4.2: EDAX-Analysen der Substanzen ag2te-s1, -s2, -s3 und RbAg_4I_5 . Die Werte sind in Atom-% angegeben.

Substanz	Ag	Te	Rb	I	erwartete Phase
Ag_2Te (theoretisch)	66,6	33,3			Ag_2Te
Ag_5Te_3 (theoretisch)	62,5	37,5			Ag_5Te_3
ag2te-s1	67,4	32,6			Ag_2Te
ag2te-s2	66,9	33,1			Ag_2Te
ag2te-s3 (vor Polarisation)	65,5	34,5			$\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_5\text{Te}_3$
ag2te-s3 (nach Polarisation)	67,1	32,9			Ag_2Te
RbAg_4I_5 (theoretisch)	10,0		40,0	50,0	RbAg_4I_5
RbAg_4I_5 (gemessen)	10,2		38,3	51,5	RbAg_4I_5

Bei keiner der Proben ergaben sich signifikante Unterschiede zwischen den gemessenen und theoretisch erwarteten Werten.

4.1.4 DSC Untersuchungen

DSC Untersuchungen sind bezüglich der Prüfung auf Phasenreinheit genauer als die Röntgenographische Methode; sie stellen daher eine wichtige Ergänzung im Hinblick auf das Kriterium Phasenreinheit dar. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen erlauben einen Vergleich mit den später beschriebenen Polarisationsuntersuchungen und damit eine Prüfung auf Konsistenz. DSC-Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Substanz **ag2te-s1** auf Phasenreinheit zu überprüfen. Eventuell vorhandene Fremdphasen sollten sich an Hand ihrer Phasenumwandlungstemperatur identifizieren lassen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Anhang D abgebildet.

Im untersuchten Temperaturbereich von 20°C bis 400°C sollten die Phasenumwandlungstemperaturen von der α - zur β -Phase für $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ bei ca. 145°C und für $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ bei 265 - 295°C zu beobachten sein.

Zum Vergleich wurden die folgenden Substanzen untersucht:

- $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ (**ag2te-s2**, Abb. D.3)
- $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ (**ag5te3-s1**, Abb. D.5)
- ein Gemisch aus den beiden Substanzen (**ag2te-s2** : **ag5te3-s1** = 2 : 1, im Folgenden als Gemisch bezeichnet; Abb. D.6)
- **ag2te-s3** (Abb. D.4), die die beiden Verbindungen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ enthält

Die Substanz **ag2te-s1** zeigt bei 153°C den α - β -Phasenumwandlungspeak von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$. Ab 350°C ist ein schwaches exothermes Verhalten zu beobachten. Ein α - β -Phasenumwandlungspeak von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ bei ca. 290°C ist nicht zu erkennen.

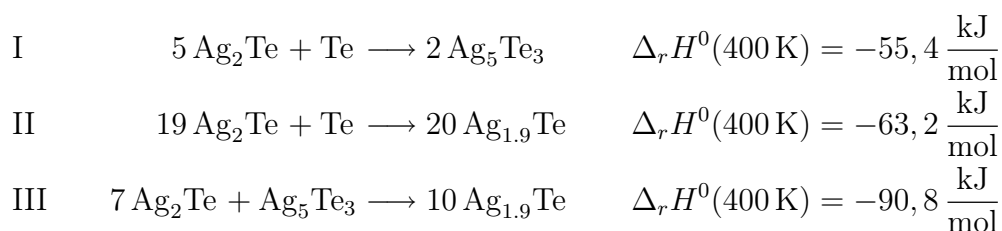
Bei der Substanz **ag2te-s2** (Abb. D.3) wurde lediglich der α - β -Phasenumwandlungspeak bei 153°C beobachtet, so dass die Substanz als rein betrachtet wurde.

Bei der Substanz **ag5te3-s1** (Abb. D.5) wurde der α - β -Phasenumwandlungspeak bei 290°C nur als sehr kleiner Peak beobachtet. Das Peakpaar bei 357°C/334°C deutet darauf hin, dass in der Substanz nach der Synthese noch ein Rest Tellur verblieben ist, da im Phasendiagramm (s. Abb. 2.15) bei dieser Temperatur bei 66,7 Atom-%-Te ein Eutektikum von β - $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ und Tellur angegeben ist. Der Anteil dieses Rest-Tellurs muss unter 5% betragen, da Te in der röntgenographischen Untersuchung wegen der hohen Nachweisgrenze (5%) nicht identifiziert werden kann (s. Kapitel 4.1.1 und Abb.

B.5).

Das **2:1-Gemisch** aus $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ zeigt im ersten Aufheizzyklus bei 145°C den α - β -Phasenumwandlungspeak von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ (Abb. D.6), der sehr viel kleiner ist als bei der zuvor diskutierten Substanz $\text{ag}2\text{te-s}2$ (reines $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$). Die α - β -Phasenumwandlung von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ bei ca. 290°C ist nicht zu erkennen. Im Gegensatz zu den beiden vorher diskutierten Substanzen $\text{ag}2\text{te-s}2$ und $\text{ag}5\text{te}3\text{-s}1$ ist jedoch ab ca. 330°C ein stark exothermes Verhalten zu beobachten. Im direkt an den ersten Aufheizzyklus anschließenden zweiten Aufheizzyklus ist der α - β -Phasenumwandlungspeak von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ nicht mehr zu beobachten, und das exotherme Verhalten ab 330°C ist schwächer als beim ersten Aufheizen.

Aus der Beobachtung, dass der Phasenumwandlungspeak von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ beim zweiten Aufheizzyklus nicht mehr auftritt, muss gefolgert werden, dass diese Phase in dem Gemisch nicht mehr vorhanden ist oder ihr Anteil auf unterhalb der Nachweisgrenze dieser Methode gesunken ist. Eine Abnahme des $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ -Anteils am Gemisch kann nur mit einer Reaktion mit einer anderen vorhandenen Phase erklärt werden. Ein Entweichen der $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ -Phase aus dem Untersuchungsgefäß konnte nicht beobachtet werden. Für eine solche Reaktion stehen in dem Gemisch zwei Reaktionspartner zur Verfügung: Zum einen $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ und Te , welches in der für das Gemisch benutzten Substanz $\text{ag}5\text{te}3\text{-s}1$ noch vorhanden ist (s. vorhergehenden Absatz zu $\text{ag}5\text{te}3\text{-s}1$). Es ergeben sich somit für $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ die folgenden drei Reaktionsmöglichkeiten:



Die Reaktionen II und III sind erst ab einer Temperatur von 120°C möglich, da $\text{Ag}_{1,9+\delta}\text{Te}$ erst oberhalb dieser Temperatur existiert. Für die drei Reaktionen wurden die bei den Reaktionsgleichungen angegebenen Reaktionsenthalpien für $T = 400 \text{ K}$ errechnet (s. Kap. 4.1.4.1). Es ergibt sich für alle drei Reaktionen ein negativer Wert, was bedeutet, dass alle drei Reaktionen exotherm verlaufen und somit zu dem in der DSC-Messung beobachteten exothermen Verhalten ab 330°C beitragen können. Beim zweiten Aufheizen fällt das exotherme Verhalten weniger stark aus, was darauf hindeutet, dass nur noch die Reaktion III stattfindet und das elementare Tellur bereits vorher durch die Reaktionen I oder II im ersten Aufheizzyklus verbraucht worden ist).

Wird dieses Gemisch nach dem zweiten Aufheiz-/Abkühlzyklus zwei Tage bei Raumtemperatur belassen und dann erneut einem ersten und zweiten Aufheiz-/Abkühlzyklus unterworfen, so ergibt sich bezüglich des α - β -Phasenumwandlungspeaks ein identisches Verhalten: Im ersten Aufheizzyklus ist dieser zu beobachten, im direkt daran anschließenden zweiten nicht. Dieses Verhalten spricht für die oben angegebene Reaktion zu $\text{Ag}_{1,9+\delta}\text{Te}$ (Reaktion III), denn diese Phase zerfällt unterhalb von 120°C langsam wieder in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ [cab65]. Bei erneutem Aufheizen wird dann erneut wieder $\text{Ag}_{1,9+\delta}\text{Te}$ gebildet.

Das exotherme Verhalten kann also der Reaktion III zugeschrieben werden und somit als Indikator auf die Anwesenheit von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ gesehen werden.

Bei der Substanz **ag2te-s3**, die sowohl $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ als auch $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ enthält, wurde der α - β -Phasenumwandlungspeak von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ bei 154°C beobachtet, der von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ hingegen nicht (Abb. D.4). Auch hier wurde ab 350°C ein exothermes Verhalten beobachtet, das allerdings nicht so stark ausfällt wie bei dem zuvor diskutierten Gemisch. Der Anteil von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ ist mit 1:7 bei dieser Substanz (s. Kapitel 4.1.3) aber auch wesentlich geringer als bei dem Gemisch, bei dem der Anteil von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ 1:2 beträgt.

Zusammenfassend lässt sich an den DSC-Messungen zeigen, dass bei der Substanz ag2te-s1 eine Phase $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ anhand ihrer α - β -Phasenumwandlungstemperatur nicht festgestellt werden konnte. Allerdings ließ sich dieser Phasenübergang von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ auch in Substanzen nicht identifizieren, in denen $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ vorhanden ist (die Substanz ag2te-s3, das 2:1 Gemisch). Somit kann der α - β -Phasenübergang von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ zur Identifizierung dieser Phase nicht herangezogen werden.

Ist $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ allerdings neben $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ vorhanden, so ist ab einer Temperatur von ca. $330 - 350^\circ\text{C}$ ein exothermes Verhalten feststellbar (ag2te-s3, das Gemisch), das aus einer Reaktion dieser beiden Phasen zu $\text{Ag}_{1,9+\delta}\text{Te}$ resultiert (Reaktion III). Dieses exotherme Verhalten wurde auch bei der Substanz ag2te-s1 beobachtet. Daraus wird geschlossen, dass diese Substanz auch noch die Phase $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ enthält.

4.1.4.1 Thermodynamische Berechnungen

Im vorherigen Kapitel 4.1.4 wurden für das dort beschriebene exotherme Verhalten während der DSC-Messungen drei verschiedene Reaktionen (Reaktionen I – III in

Kap. 4.1.4) postuliert. Um festzustellen, ob diese Reaktionen tatsächlich exotherm und freiwillig verlaufen, wurden für sie die thermodynamischen Standardgrößen $\Delta_r H^0$ und $\Delta_r G^0$ anhand von Literaturdaten und mit Hilfe der in Kapitel 3.6 angegebenen Gleichungen berechnet. Die für die Berechnung verwendeten Gleichungen sind hier für die Reaktion III exemplarisch angegeben und gelten für die Reaktionen I und II analog:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 10 \Delta_f H^\circ(\text{Ag}_{1,9}\text{Te}) - 7 \Delta_f H^\circ(\text{Ag}_2\text{Te}) - \Delta_f H^\circ(\text{Ag}_5\text{Te}_3) \\ \Delta_r G^\circ &= 10 \Delta_f G^\circ(\text{Ag}_{1,9}\text{Te}) - 7 \Delta_f G^\circ(\text{Ag}_2\text{Te}) - \Delta_f G^\circ(\text{Ag}_5\text{Te}_3)\end{aligned}$$

Für die Berechnung von $\Delta_r H^0$ standen nur Daten von $T = 400 \text{ K}$ zur Verfügung [bar89, mil72] bzw. wurden wie folgt errechnet:

Für Ag_5Te_3 wurde $\Delta_f G^0(400 \text{ K}) \approx \Delta_f G^0(405 \text{ K}) = -35,439 \text{ kJ/mol}$ nach [bon83b] angenommen und $\Delta_f S^0(400 \text{ K}, \text{Ag}_5\text{Te}_3)$ mit Hilfe von Glg. 3.3 aus Daten von [mil72] und [bar89] errechnet, wobei für $S^0(T, \text{Ag}_5\text{Te}_3)$ im Temperaturbereich von 298 K bis 500 K ein linearer Verlauf von $S^0(T)$ angenommen wurde. $\Delta_f H^0(400 \text{ K})$ wurde für Ag_5Te_3 mit Hilfe von Glg. 3.2 zu $-27,71 \text{ kJ/mol}$ bestimmt.

Die daraus für die Reaktionen I – III errechneten Reaktionsenthalpien sind negativ und bei diesen in Kap. 4.1.4 vermerkt. Die drei Reaktionen verlaufen demnach alle exotherm und können somit das bei den DSC-Messungen beobachtete exotherme Verhalten erklären.

Für die Berechnung von $\Delta_r G^0$ für die Reaktion III wurden Daten aus den in Tabelle 4.3 angegebenen Quellen verwendet: Die Werte sind negativ, demnach läuft die Reaktion bei den angegebenen Temperaturen freiwillig ab. Daraus folgt, dass diese Reaktion für die bei den DSC-Messungen (Kap. 4.1.4) beobachtete Abnahme von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ aus dem Gemisch verantwortlich gemacht werden kann.

4.2 Ergebnisse der Polarisationsuntersuchungen

Polarisationsmessungen wurden unternommen, um das im folgenden Absatz beschriebene Verhalten zu untersuchen, welches während der Durchführung der Impedanzmessungen beobachtet wurde:

Tab. 4.3: $\Delta_r G(T)$ für Reaktion III (berechnet)

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_r G(T)}{\text{kJ/mol}}$	Quelle
200	473	-85,20	[sit88]
250	523	-86,67	[kiu57]
250	523	-84,51	[bon83b]
300	573	-87,93	[kiu57]

Impedanzmessungen an der Probe ag2te-s1_p02 wurden durchgeführt, indem die angelegte Wechselspannung von einer konstanten Gleichspannung ($U_{\text{Bias}} = U_{\text{pol}} = 170 \text{ mV}, 130 \text{ mV}, 90 \text{ mV}$) überlagert wird. Direkt nach Beendigung der jeweiligen Impedanzmessung wurde die Zellspannung (U_{Zelle}) verfolgt. Es konnte beobachtet werden, dass U_{Zelle} nach den jeweiligen Impedanzmessungen mit einer zeitlichen Verzögerung von etwa 1 h zu einem bestimmten Spannungswert von $U_{\text{Zelle}} \approx 180 \text{ mV}$ zurückkehrte (Abb. E.1). Die Dauer einer solchen Impedanzmessung betrug ca. 4 h.

Die kompletten Messergebnisse der Polarisationsmessungen sind in Anhang E abgebildet. Im Folgenden werden die entscheidenden Aspekte vergleichend diskutiert.

Polarisationsuntersuchungen an einer anderen Probe von der gleichen Substanz (ag2te-s1_p03) zeigten gleiches Verhalten: U_{Zelle} kehrt nach dem Abschalten der Polarisationsspannung auf einen Wert von ca. 180 mV zurück (Abb. E.2). Dabei wurden jeweils verschiedene Polarisationsspannungen ($U_{\text{pol}} = 140 \text{ mV}, 100 \text{ mV}, 75 \text{ mV}, 50 \text{ mV}$) verwendet und solange polarisiert, bis der Wert des Polarisationsstroms nahezu konstant wurde ($I_{\text{pol}} \approx \text{const.}$; Abb. E.3), was nach ca. 11 min der Fall war. Dieses Verhalten wird im Folgenden als **Polarisationsrückkehrverhalten** bezeichnet und in Kapitel 4.4 eingehend diskutiert.

Die Probe ag2te-s2_p01 zeigt das Polarisationsrückkehrverhalten nicht (Abb. E.4). Hier ist von Beginn an das theoretisch erwartete Verhalten zu beobachten, dass die Zellspannung nach der Polarisation ungefähr den Wert der Polarisationsspannung annimmt, nachdem lange genug polarisiert wurde (I_{pol} wird nach 2 h konstant).

Die Probe ag2te-s3_p01, die aus einem Gemisch von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ besteht, zeigt zunächst ebenfalls das Polarisationsrückkehrverhalten ($t_{\text{pol}} = 11 \text{ min}$, Abb. E.6, E.7). Nachdem jedoch mehrere Male hintereinander polarisiert und jeweils anschließend die Ruhespannung der Zelle verfolgt wurde, kehrt die Zellspannung nicht mehr

auf einen Wert von ca. 180 mV zurück, sondern verbleibt bei dem Wert der Polarisationsspannung. Im einzelnen wurde zunächst 10x für jeweils 11 min und im Anschluss daran 2x für jeweils 1 h mit einer Spannung von $U_{\text{pol}} = 170 \text{ mV}$ polarisiert. Jeweils direkt nach der Polarisation wurde 2 h lang U_{Zelle} beobachtet.

Aus den gerade beschriebenen Messungen geht hervor, dass das Polarisationsrückkehrverhalten bei einer Probe nicht auftritt, wenn diese aus nur einer Phase ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$) besteht (Probe ag2te-s2_p01), es hingegen zu beobachten ist, wenn die Probe zwei Phasen enthält ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$). Demnach kann gefolgert werden, dass die Probe ag2te-s1_p02 und damit auch die Substanz ag2te-s1 (und alle anderen aus dieser Substanz hervorgegangenen Proben) nicht reinphasig ist. Der Wert der beobachteten Spannung, zu der die Zelle bei der Probe ag2te-s1_p02 zurückkehrt, ist der gleiche wie bei der Probe ag2te-s3_p01 (180 mV). Dies deutet auf $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ als weitere Phase in der Substanz ag2te-s1 hin. Diese Schlussfolgerung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den DSC-Untersuchungen (s. Kap. 4.1.4).

4.3 Ergebnisse der Impedanzuntersuchungen

Bei früheren Impedanzuntersuchungen an $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ wurde von WIEMHÖFER und STROETMANN ein unerwartet niedriger Phasenwinkel von $\theta \approx 22,5^\circ$ über einen Bereich von fünf Dekaden der Frequenz festgestellt [wie91]. Zur Erklärung dieses Phasenwinkelphänomens wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt (s. Kapitel 1.1 und 4.5). Um diese Hypothesen zu testen, wurden den Hypothesen entsprechend unterschiedliche Proben präpariert (s. Kapitel 3.1.2) und impedanzspektroskopisch untersucht.

An dieser Stelle werden kurz die Ergebnisse der Impedanzuntersuchungen an ausgewählten Proben beschrieben, die für die Diskussion des Phasenwinkelphänomens relevant sind. Die ausführliche Diskussion dieser Ergebnisse in Hinblick auf die Erklärung des Phasenwinkelphänomens erfolgt in Kapitel 4.5.

Die Abbildungen der einzelnen Ergebnisse der Impedanzuntersuchungen sind in Anhang F dargestellt.

Die Substanzen für die zu untersuchenden Proben wurden nach zwei unterschiedlichen Synthesemethoden gewonnen. Um möglichst kompakte und dichte Proben mit großer Korngröße zu erhalten, die die Bedingungen für das Warburg-Verhalten gut erfüllen (s. Kap. 2.2.3.4), wurde die Substanz ag2te-s2 nach der Methode des eindimensio-

nenalens Wachstums synthetisiert. Daraus wurde die Probe ag2te-s2_p01 gewonnen. Die restlichen Proben bestanden aus Pulverpresslingen mit recht grober Korngröße (ag2te-s1_p02) und sehr feiner Korngröße (ag2te-s1_p03), um einen möglichen Korngrößeneinfluss untersuchen zu können. Zur Untersuchung eines möglichen Mischphaseneinflusses wurde ein Gemisch der Phasen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ präpariert (ag2te-s3). Daraus wurde die Probe ag2te-s3_p01 hergestellt. Die genaue Herstellung der einzelnen Substanzen und Proben ist in Kapitel 3.1 beschrieben.

Hinsichtlich des Verlaufs der Impedanz mit der Frequenz (ν) zeigen fast alle Proben gleiches Verhalten: Die Impedanz steigt bei allen Proben zu kleinen Frequenzen hin an. Ab $\nu \approx 5 \cdot 10^2$ Hz ist der Anstieg der Impedanz linear zur Frequenz. Bei der Probe ag2te-s1_p03 ist dieser lineare Zusammenhang schon bei $\nu \approx 10^4$ Hz zu beobachten (Abb. F.3). Bei allen Proben beträgt die Impedanz bei $\nu = 10^{-3}$ Hz ca. 1 k Ω .

Das Phasenwinkelverhalten der Proben ist ebenfalls bei fast allen Proben sehr ähnlich: Die Proben ag2te-s1_p02, ag2te-s2_p01 und ag2te-s3_p01 weisen einen Wert des Phasenwinkels von $\theta \approx -40^\circ$ über einen Frequenzbereich von 2-3 Dekaden auf (Abb. F.1, F.2, F.12, F.13). Die Probe ag2te-s1_p03 hingegen zeigt über einen außergewöhnlich breiten Bereich von fünf Dekaden der Frequenz einen Phasenwinkel von $\theta = -26^\circ$ (Abb. F.3).

4.4 Diskussion des Polarisationsrückkehrverhaltens

Das in Kapitel 4.2 beschriebene Verhalten der Substanz ag2te-s1, dass die Spannung der galvanischen Kette nach dem Abschalten der Polarisationsspannung (U_{pol}) immer wieder zu einem Wert der Zellspannung von $U_{\text{Zelle}} \approx 180$ mV zurückkehrt, auch nach mehrmaliger Polarisation, (Abb. E.2) wird hier als Polarisationsrückkehrverhalten bezeichnet.

Aus den Gesetzen der Thermodynamik (Gibbsche Phasenregel) wird gefolgert, dass zum Zeitpunkt der Messung ein Zweiphasen-System vorliegt. Dadurch werden bei konstantem Druck und Temperatur die chemischen Potentiale beider Komponenten, Ag und Te, festgelegt. Diese Bedingung bleibt so lange erhalten, wie zwei Phasen im Gleichgewicht nebeneinander existieren. Die Zellspannung wird also nach geringen Änderungen des Silbergehaltes unter dieser Bedingung immer wieder zum alten Wert zurückkehren (Ausgleich des chemischen Potentials des Silbers in der Probe über Dif-

fusion). Die Gibbsche Phasenregel lautet allgemein:

$$P + F = K + 2 \quad (4.1)$$

Bei zwei Komponenten ($K = 2$) – Silber und Tellur – ergeben sich für eine Phase ($P = 1$) drei Freiheitsgrade ($F = 3$): Druck, Temperatur und chemisches Potential einer der beiden Komponenten sind frei wählbar. Das chemische Potential des Silbers im $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ definiert direkt die Zellspannung der galvanischen Kette, wie in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde (s.a. Abb. 2.5). Andererseits legt der eindeutige Zusammenhang $\mu_{\text{Ag}}(\delta)$ zwischen Nichtstöchiometrie und chemischem Potential den Wert für δ fest.

Werden also definierte Werte für Druck und Temperatur gewählt, so kann der Stoffmengenanteil x_{Ag} bei einphasigem $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ frei gewählt werden. Die Zellspannung ist also ebenfalls frei festlegbar.

Liegen zwei Phasen vor, so ist bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die Zusammensetzung im Gleichgewicht fest vorgegeben – und damit auch die Zellspannung.

Folgende Erklärungsmöglichkeiten existieren für das Auftreten von Mehrphasigkeit:

Phasengrenzreaktions-Hypothese Die zweite Phase könnte während der Polarisation durch Phasengrenzreaktion mit der Umgebung gebildet werden. Für eine solche Reaktion kämen als zweiter Reaktionspartner entweder die Elektroden (RbAg_4I_5 , Platin) oder die die Probe umgebende Gasphase in Betracht. (s. Kap. 4.4.1)

Zwei-Phasen-Hypothese Zweiphasigkeit kann auf die Synthesebedingungen zurückzuführen sein, da die Genauigkeit der Einwaage geringer ist als $\pm 0,5\%$. Dies bedeutet, dass die Schwankungsbreite größer ist als der einphasige Bereich von δ -Werten. Da die Guinier-Aufnahme des Pulvers nach der Synthese keine Fremdreﬂexe zeigte, kann diese zusätzliche Phase nur in geringem Anteil ($<5\%$) oder als röntgenamorphe Phase vorhanden sein. (s. Kap. 4.4.2)

4.4.1 Phasengrenzreaktions-Hypothese

Für rein hypothetisch mögliche Reaktionen des $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ kommen als Reaktionspartner die Substanzen in Betracht, mit denen das $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ im Laufe der Untersuchung in Kontakt steht: Auf der einen Seite ist dies elementares Platin, auf der anderen Seite

RbAg_4I_5 . Eine Reaktion mit dem die Probe umgebenden Gasraum wird ausgeschlossen, da es sich hierbei nur um Stickstoff handelt.

Für Platin sind zwar binäre Phasen mit Silber und auch Tellur bekannt [mas86], diese werden aber durch Zusammenschmelzen der Elemente erst bei Temperaturen über 1000°C (bei Tellur $> 750^\circ\text{C}$) gebildet [gme51, gme53]; die Temperatur, bei der das Polarisationsrückkehrverhalten beobachtet wurde, betrug aber nie mehr als 100°C . Auch ist aufgrund der Stellung der Elemente in der elektrochemischen Spannungsreihe die Tendenz nur sehr klein, dass das edelste Element, Platin ($E^\ominus = +1,18\text{ V}$) eines der beiden unedleren Elemente Silber ($E^\ominus = +0,80\text{ V}$) oder Tellur ($E^\ominus = -1,14\text{ V}$) aus der Verbindung $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ herauslöst. Eine Reaktion von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ mit Platin kann somit als Erklärung für das Polarisationsrückkehrverhalten ausgeschlossen werden.

Um die Möglichkeit einer Phasengrenzreaktion mit RbAg_4I_5 unter Bildung von ternären Verbindungen, wie bspw. Ag_3TeI , zu beurteilen, wurden $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und RbAg_4I_5 im Volumenverhältnis 1:1 gemischt, 15 min bei 20 kN zu einer Tablette verpresst und anschließend unter Vakuum in eine Quarzampulle eingeschmolzen. Von dem Gemisch wurde zu Beginn, nach 70 h langem Tempern bei 150°C und nach weiteren 15 d Tempern bei 300°C eine Guinier-Aufnahme erstellt. Die Aufnahmen sind in Abb. 4.1 dargestellt. Zum Vergleich sind die Reflexe möglicher ternärer Verbindungen des Systems Ag-Te-I dargestellt. Es handelt sich dabei um die Systeme AgITe [sch95], AgITe_3 [dei04] (die beide unter hydrothermalsynthetischen Bedingungen dargestellt wurden) und $\text{Ag}_{22}(\text{Te, I})_{12}$ [lan07]. Die röntgenographischen Daten von AgITe und AgITe_3 wurden der ICDD-Datenbank entnommen, die von $\text{Ag}_{22}(\text{Te, I})_{12}$ wurden von Dr. Stefan Lange erhalten [lan07]. Im Vergleich zu dem Diffraktogramm des Gemisches vor Beginn des Temporns sind nach 150°C und 300°C keine zusätzlichen Reflexe zu erkennen, so dass davon ausgegangen wird, dass keine thermodynamisch begünstigte Reaktion von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ mit RbAg_4I_5 stattgefunden hat.

Polarisationsuntersuchungen an der Substanz ag2te-s2 (reine $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ -Phase) zeigen nicht das bei der Substanz ag2te-s1 gefundene Verhalten der Rückkehr zu einem bestimmten Spannungswert (Abb. E.2), auch dann nicht, wenn mehrmals mit verschiedenen Spannungen polarisiert wird (Abb. E.4). Bei ag2te-s2 wird vielmehr das theoretisch erwartete Verhalten beobachtet, dass U_{Zelle} sich nach ausreichend langer Polarisationsdauer (I_{pol} wird konstant, hier bei $t \approx 2\text{ h}$) auf den Wert der neuen Polarisationsspannung U_{pol} einstellt und sich danach nicht mehr ändert. Dies ist gleichbedeutend mit der Änderung der Konzentration der Silberionen in einer einphasigen Probe von

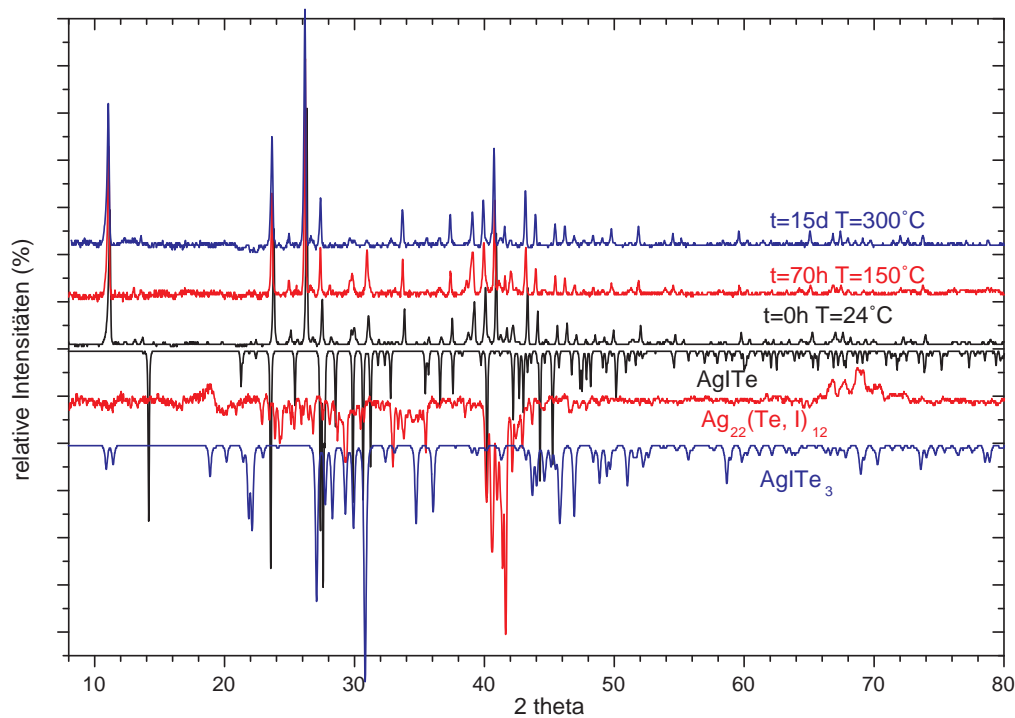


Abb. 4.1: Diffraktogramme des Gemisches $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te RbAg}_4\text{I}_5$ bei 24, 150, 300°C und zum Vergleich denkbare Produkte: AgI Te , AgI Te_3 und $\text{Ag}_{22}(\text{Te, I})_{12}$

$\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ (Abb. E.2).

Wie oben dargelegt, ließ sich die Vermutung einer Reaktion von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ mit der Umgebung (der Elektrolyt RbAg_4I_5 , Platin, Stickstoff als umgebendes Gas) nicht bestätigen. Zudem entspricht das Polarisationsverhalten einer reinen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ -Phase (die Substanz ag2te-s2) nicht dem der Substanz ag2te-s1, sondern dem theoretisch erwarteten Verhalten. Würde die gesuchte zweite Phase aus einer Reaktion entstammen, so müsste das bei der Substanz ag2te-s1 beobachtete Verhalten bei jeder Probe zu beobachten sein; dies ist jedoch nicht der Fall.

Die Phasengrenzreaktions-Hypothese wird somit als widerlegt betrachtet.

4.4.2 Zwei-Phasen-Hypothese

Aus dem zeitlichen Verhalten der Zellspannung der Substanz ag2te-s1, die nach Absenken des Silbergehalts immer wieder auf einen hohen Wert von ca. 180 mV zurückkehrt, folgt, dass noch eine weitere Phase vorhanden sein muss. Da diese nicht durch Reaktion während der Untersuchung erklärt werden kann, muss sie also ein Resultat der Präparation sein. Sehr wahrscheinlich haben überschüssiges Silber oder Tellur in der Probe oder ein Tellur-Überschuss zusätzlich zur Bildung der Phase $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ geführt, welche bei der Untersuchungstemperatur eine stabile Phase im Ag-Te-Phasendiagramm darstellt (s. Abb. 2.15).

Würde bei der Synthese von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ ein Rest an elementarem Silber verbleiben, so müsste die gemessene Zellspannung (U_{Zelle}) 0 mV betragen, da $\mu''_{\text{Ag}} = \mu^0_{\text{Ag}} = \mu'_{\text{Ag}}$ (s. Kap. 2.2.2). Es wird aber eine Zellspannung von $U_{\text{Zelle}} = 185 \text{ mV}$ gemessen. Daher kann Silber als zweite Phase ausgeschlossen werden.

Für die zweite Phase in der Substanz ag2te-s1 kommt also nur noch elementares Tellur, das als Rest von der Synthese zurückgeblieben ist, oder bei der Synthese gebildetes $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ in Betracht. Es ist also die Frage zu klären, ob bei der Synthese von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ aus Silber und Tellur (mit einem kleinen Überschuss Tellur) alles Silber ausschließlich zu $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ reagiert und Tellur zurückbleibt oder ob das Silber mit dem Überangebot von Tellur zu $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ reagiert.

Die freien Standardbildungsenthalpien von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ unterscheiden sich mit 7,6 kJ/mol nicht wesentlich voneinander ($\Delta_f G^\circ(\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}) = -41,558 \text{ kJ/mol}$ [bar89], $\Delta_f G^\circ(\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3) = -33,99 \text{ kJ/mol}$, berechnet aus Daten von MILLS [mil72]), sodass angenommen wird, dass bei der Synthese der Substanz Nicht-Gleichgewichtszustände eingefroren werden und somit $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ gebildet wird und Tellur somit nicht elementar zurückbleibt. Diese Annahme wird durch mehrere Untersuchungen gestützt:

Die Umwandlungstemperatur der α - zur β -Phase von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ (145°C) unterscheidet sich von der Phasenumwandlungstemperatur von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ (265 - 295°C) deutlich (Abb. 2.15). Deshalb wurden DSC-Untersuchungen an ag2te-s1, -s2, -s3, ag5te3-s1 und einer 2:1 Mischung von ag2te-s2 und ag5te3-s1 (=Gemisch) vorgenommen, um $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ als zweite Phase in der Substanz ag2te-s1 anhand ihrer Phasenumwandlungstemperatur zu identifizieren (s. Kap. 4.1.4). Die Messungen sind in Anhang D abgebildet. In den DSC-Untersuchungen konnte die Umwandlung der α - zur β -Phase in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und in $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ erkannt werden, wenn diese Phasen separat untersucht

wurden. Liegen die beiden Phasen hingegen gemeinsam in einer Probe vor, so sind deren Phasenumwandlungstemperaturen in den DSC-Messungen nicht mehr zu identifizieren. Dies bedeutet, dass sie nicht mehr vorhanden sind. Eine Erklärung dafür ist, dass die beiden Substanzen, wenn sie gemeinsam in einer Probe vorliegen, zu einer neuen Phase reagieren. Bei dieser neuen Phase handelt es sich um $\text{Ag}_{1.9}\text{Te}$, welche erst ab einer Temperatur von 120°C existent ist (vergl. Kap. 4.1.4). Die Bildung dieser neuen Phase zeigt ab ca. 350°C in den DSC-Untersuchungen ein exothermes Verhalten, welches bei den einzelnen reinen Phasen ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$, $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$) nicht beobachtet werden konnte. Dieses exotherme Verhalten ab 350°C wurde auch bei der Substanz *ag2te-s1* beobachtet. Aufgrund dieser Beobachtungen wird auf die Anwesenheit von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ als zweite Phase in der Substanz *ag2te-s1* geschlossen.

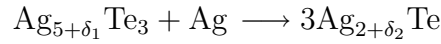
Falls elementares Tellur in der Substanz verblieben sein sollte, so müsste eine reine Phase von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ gemischt mit elementarem Tellur eine Zellspannung von $U_{\text{Zelle}} = 185\text{ mV}$ ergeben. Eine solche Zelle, realisiert mit der Probe *ag2te-s2_p01* (reine $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ -Phase), die mit ein wenig Tellur versetzt wurde, zeigt aber einen Wert von $U_{\text{Zelle}} = 197\text{ mV}$, also 12 mV mehr, als für die Substanz *ag2te-s1* beobachtet wurde. Dies zeigt, dass die zweite Phase nicht elementares Tellur sein kann.

Durch gezielte Reaktion von Silber mit einem leichten Überschuss Tellur (in Bezug auf $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$) konnte mit der Probe *ag2te-s3* gezeigt werden, dass sich die Phase $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ bildet und nicht Tellur zurückbleibt. Die röntgenographische Untersuchung zeigt die Phasen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$, aber kein Tellur: Abb. B.4.

Polarisationsuntersuchungen an der eben diskutierten Substanz (Probe *ag2te-s3_p01*) zeigen zunächst ebenfalls das Polarisationsrückkehrverhalten. Die Zellspannung beträgt bei dieser Probe $U_{\text{Zelle}} = 185\text{ mV}$. Nach mehrmaligem Polarisieren wurde das Polarisationsrückkehrverhalten nicht mehr beobachtet, und der Silbergehalt der Probe konnte variiert werden (Abb.E.6). Anschließend war auch die zuvor festgestellte $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ -Phase röntgenographisch nicht mehr nachweisbar. Diese Ergebnisse stimmen mit den an der Substanz *ag2te-s1* beobachteten überein und werden auch in der Literatur für zweiphasige Proben beschrieben [sit88].

Durch die zuvor diskutierten Untersuchungen ist klar belegt, dass in der Substanz *ag2te-s1* als zweite Phase $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ neben $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ vorhanden sein muss. Das Polarisationsrückkehrverhalten kann somit durch die Anwesenheit von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ erklärt werden:

Werden durch die Polarisierung Ag^+ -Ionen in die Probe hineintitriert, so erhöhen diese zunächst nicht die Nichtstöchiometrie δ des Silbers in den beiden Silbertelluridphasen, sondern reagieren mit dem $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ zu $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$:



Diese Reaktion findet solange statt, wie noch $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ zur Verfügung steht, und solange kehrt U_{Zelle} auch immer wieder auf einen Wert von 185 mV zurück. Erst wenn diese Phase vollständig zu $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ umgesetzt ist, kann der Ag-Gehalt, bzw. δ , in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ erhöht werden.

4.5 Diskussion des Phasenwinkelphänomens

Bedingt durch den Aufbau der verwendeten Zelle (Stoffaustausch der Probe mit einer Elektrode ist möglich) und die Tatsache, dass $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ sowohl ein Ionen- als auch ein Elektronenleiter ist, würde man für eine Impedanzmessung an dieser Zelle bei hohen und mittleren Frequenzen (10^6 - 10^3 Hz) das Auftreten einer offenen Warburg-Impedanz (Z_{Wo} , $\theta = -45^\circ$) erwarten, die zu niedrigen Frequenzen hin mit dem Verhalten eines Kondensators (C-Typ-Warburg, $\theta = -90^\circ$) beschrieben werden kann (vergl. Abb. 2.9) [goe81].

Tatsächlich wird dieses Grenzverhalten einer offenen Warburg-Impedanz für $\omega \rightarrow 0$ bei einigen Proben auch beobachtet (z.B. Abb. F.12). Allerdings wird bei Messungen an der Probe ag2te-s1_p03 über einen Frequenzbereich von 5 Dekaden ein Phasenwinkel von ca. 26° gefunden. (Abb. F.3 – F.11). Das Auftreten dieses Phasenwinkels über einen großen Bereich der Frequenz wird im Folgenden als Phasenwinkelphänomen bezeichnet. Zur Erklärung dieses ausgeprägten Unterschiedes werden im folgenden verschiedene Hypothesen formuliert, die anschließend aufgrund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse diskutiert werden:

Aus den Modellen (s. Kap. 2.2.3.5) wird deutlich, dass zur Erklärung des Auftretens dieses Phasenwinkelphänomens verschieden schnelle Diffusionspfade vorliegen müssen. Diese können auf verschiedene Weise hervorgerufen werden:

Phasengrenzreaktions-Hypothese An der Grenzfläche der reinphasigen Probe zur Elektrode findet eine chemische Reaktion zu einer neuen Phase statt. Diese neue Phase weist einen von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ deutlich verschieden schnellen Diffusionspfad für den Transport der Silberionen auf. (s. Kap. 4.5.1)

Mischphasen-Hypothese Zwei verschieden schnelle Diffusionspfade können in einer Probe vorliegen, wenn diese aus zwei verschiedenen Phasen besteht, die stark unterschiedliche Diffusionskoeffizienten aufweisen. Das Phasenwinkelphänomen kann auf die Anwesenheit einer zweiten Phase mit einem deutlich höheren oder niedrigeren Diffusionskoeffizienten zurückgeführt werden. (s. Kap. 4.5.2)

Korngrenzeffekt-Hypothese mit Korngrößeneinfluss In einer reinphasigen Probe existieren mindestens zwei verschiedene Wege für die Diffusion der Ag^+ -Ionen: Ein schneller entlang der Korngrenzen und ein langsamer in die Körner hinein (Korngrenzeffekt). Die Diffusion der Ionen erfolgt demnach schneller entlang der Korngrenzen als durch die Körner hindurch [fis51]. Zusätzlich zum Korngrenzeffekt ist die Beobachtung des Phasenwinkelphänomens von der Korngröße als weiterem Faktor abhängig, da die Diffusion des Silbers in die Körner der einphasigen Probe hinein langsam erfolgt. Je größer das Korn ist, desto längere Polarisationszeiten werden benötigt (niedrigere Frequenz), um den Silbergehalt im gesamten Korn zu erhöhen. Für kleine Körner ist dies schon bei kürzeren Polarisationszeiten (hohe Frequenz) erreicht, da hier aufgrund der schnellen Korngrenzdiffusion das Korn schneller von allen Seiten gleichzeitig aufgefüllt werden kann. Die beobachtete Frequenzabhängigkeit der Impedanz sollte also von der Korngröße abhängen. (s. Kap. 4.5.3)

4.5.1 Phasengrenzreaktions-Hypothese

Falls eine Reaktion von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ mit dem Festelektrolyten RbAg_4I_5 abläuft, so müsste sich ein Reaktionsprodukt dieser Reaktion nachweisen lassen. Das Reaktionsprodukt würde im Laufe der Reaktion eine Zwischenschicht zwischen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und dem Festelektrolyten aufbauen. Diese müsste die Eigenschaft besitzen, die Reaktion zwischen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und der Elektrode weiterhin am Laufen halten zu können, oder das Phasenwinkelphänomen dürfte nur zu Beginn der Messungen zu beobachten sein. Bei einer Untersuchung über einen Zeitraum von sechs Tagen wurde das Phasenwinkelphänomen kontinuierlich bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Polarisationsspannungen (= unterschiedliche Probenzusammensetzungen) beobachtet. (Abb. F.3 – F.11) Eine anschließende Untersuchung der Oberflächen der Probe und der Elektrode mittels SEM (Abb.C.1) und EDAX (4.1.3) ergab keine Hinweise auf ein evtl. Reaktionsprodukt.

Diese und weitere, schon in Kapitel 4.4.1 diskutierten Überlegungen und Experimente zu einer möglichen Reaktion zeigen, dass sich keine Belege für diese Hypothese finden lassen. Sie muss also für die Erklärung der besonderen Frequenzabhängigkeit der Impedanz verworfen werden.

4.5.2 Mischphasen-Hypothese

Zuvor wurde in Kap. 4.4.2 festgestellt, dass die Substanz ag2te-s1 außer $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ noch $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ als weitere Phase enthält. Deshalb wurde die Hypothese entwickelt, dass das Phasenwinkelphänomen auf die Anwesenheit dieser zweiten Phase zurückzuführen sein könnte.

Des weiteren wäre als Erklärung für das Phänomen die während der Untersuchungen auftretende Reaktion von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ mit Ag zu $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ möglich.

Auch die schon in Kapitel 4.1.4 genannte Reaktion von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ mit $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ zu $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$ käme als weitere Erklärung in Betracht.

Würde eine Mischphase allein für das Zustandekommen des Phänomens verantwortlich gemacht, so muss dieses bei einer Probe, die eine Mischphase enthält, zu beobachten sein: Die Probe ag2te-s3_p01, die die beiden Phasen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ enthält, bestätigt dies nicht (Abb. F.13): Der Phasenwinkel zeigt zwar ein Plateau im Bereich von $1 - 10^{-2}$ Hz, allerdings bei knapp 40° . Das Phänomen kann an dieser Probe nicht beobachtet werden, obwohl sie aus zwei Phasen besteht.

Hingegen zeigt die Probe ag2te-s1_p03, die aus der einen Phase $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ besteht (alles vorhandene $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ ist zuvor durch Polarisation zu $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ reagiert) das Phänomen (Abb. F.3): Bei Impedanzuntersuchungen an dieser Probe ließen sich bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Zellspannungen einstellen, was für die Einphasigkeit spricht. In jedem Fall wurde das Phänomen beobachtet, obwohl die Probe nur aus einer Phase besteht.

Falls das Phasenwinkelphänomen allein auf einer Reaktion der zweiten Phase beruhen würde, so müsste das Phänomen zeitlich begrenzt sein, da die zweite Phase während dieser Reaktion verbraucht würde. D.h. es dürfte nicht mehr zu beobachten sein, wenn die Reaktion in Ermangelung der Edukte zum Erliegen gekommen ist. Dies gilt sowohl im Fall der Reaktion von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ mit Ag zu $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ als auch für die Reaktion von

$\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ mit $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ zu $\text{Ag}_{1,9+\delta}\text{Te}$.

Beides kann aber durch die Experimente widerlegt werden:

Im Fall der Reaktion von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ mit Ag zu $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ sollte bei einer Probe, die neben $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ noch $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ enthält, das Phänomen während der Reaktion zu beobachten sein. Im Experiment ist dies jedoch nicht zu beobachten: Die Impedanzuntersuchungen an der Probe ag2te-s1_p02 zeigen aber einen Phasenwinkel von $\theta \approx -40^\circ$ (Abb. F.2). Dabei ist die zweite Phase ($\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$) über den gesamten Messzeitraum noch vorhanden, was aus dem jeweiligen Zurückkehren von U_{Zelle} auf ca. 180 mV nach der Impedanzmessung gefolgert wird (Abb. E.1). Noch deutlicher wird dies an der Probe ag2te-s3_p01, die aus einem Gemisch von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ besteht (Abb. B.4): Der Phasenwinkel zeigt ein Plateau im Bereich von $10^1 - 10^{-2}$ Hz von durchschnittlich -40° (Abb. F.13), was in etwa dem Phasenwinkel der Warburg-Impedanz entspricht.

Die Reaktion von $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$ mit $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ zu $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$ kann erst ab einer Temperatur von mindestens 120°C stattfinden, da das Produkt erst ab dieser Temperatur stabil ist. Die Messungen wurden aber stets unterhalb dieser Temperatur durchgeführt, so dass diese Reaktion nicht zur Erklärung herangezogen werden kann.

In den diskutierten experimentellen Befunden lassen sich keine Belege für eine Erklärung des Phänomens durch das Vorhandensein einer Mischphase, einer Reaktion von einer der beiden Phasen mit Ag oder einer Reaktion zwischen den Mischphasen finden. Das Phänomen wird bei allen Proben, die eine Mischphase aufweisen, nicht beobachtet. Hingegen wird es bei Proben beobachtet, obwohl diese eindeutig keine Mischphase aufweisen, also eindeutig einphasig sind. Aus diesen Gründen muss die Mischphasen-Hypothese verworfen werden.

4.5.3 Korngrenzeneffekt-Hypothese mit Korngrößeneinfluss

Der Korngrenzeneffekt-Hypothese zufolge sollte das Phänomen in Abhängigkeit von der Korngröße zu beobachten sein, wenn gleichzeitig zwei unterschiedlich schnelle Diffusionspfade vorhanden sind. Der Phasenwinkel einer Impedanzmessung sollte sich bei Proben mit kleinen Körnern um die 22° und mit zunehmender Korngröße 45° annähern (s.a. Kap. 2.2.3.5). Um diese Hypothese zu testen, wurden zwei ausgewählte Proben untersucht, die sich stark in ihrer Korngröße unterscheiden: ag2te-s1_p03 und ag2te-s2_p01. Die Korngröße von ag2te-s1_p03 wurde durch SEM-Aufnahmen bestimmt. Sie beträgt zwischen ca. 2 und $100\ \mu\text{m}$ mit einer typischen Korngröße von $20\ \mu\text{m}$. In

ag2te-s2_p01 können keine einzelnen Körner erkannt werden, sondern die Probe besteht auf Grund ihrer Synthese aus Ag und Te über eindimensionales Wachstum, aus Domänen mit Vorzugsrichtungen. Die Größe dieser Domänen beträgt ca. 300 μm . (siehe auch Anhang C, ab C.5 die jeweils unteren Abbildungen).

Impedanzmessungen an diesen beiden Proben bestätigen die Hypothese zur Erklärung des Phasenwinkelphänomens: Die Probe ag2te-s1_p03 zeigt über den außergewöhnlich breiten Frequenzbereich von fünf Dekaden einen Phasenwinkel von $\theta = -26^\circ$ (Abb. F.3 – F.11). Die Probe ag2te-s2_p01 zeigt hingegen einen Phasenwinkel von $\theta = -40^\circ$ über einen Frequenzbereich von 3 Dekaden (Abb. F.12).

Diese Befunde sind in guter Übereinstimmung mit dem von WIEMHÖFER *et al.* Berichteten [wie91] und mit dem in [wie97] vorgestellten Modell (s.a. Kapitel 2.2.3.5): Dieses zeigt für eine Probe mit einem Korndurchmesser von $d = 100 \mu\text{m}$ einen Phasenwinkel von $22,5^\circ$ über einen Bereich von fünf Dekaden der Frequenz. Auch der dort berichtete Durchmesser der Körner, ab dem ein Phasenwinkel von $\theta = -45^\circ$ beobachtet wird ($d > 200 - 400 \mu\text{m}$) liegt in guter Übereinstimmung zu dem hier gemessenen von 300 μm .

4.5.4 Schlussfolgerung

Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse entlang der zuvor aufgestellten Hypothesen zur Erklärung des Phasenwinkelphänomens zeigt, dass sich für die beiden Hypothesen (Phasengrenzreaktion und Mischphaseneinfluss) Gegenargumente anführen lassen. Die Korngrenzeffekt-Hypothese mit Korngrößeneinfluss stimmt hingegen mit allen experimentellen Befunden überein.

Das Phänomen des Phasenwinkels von ca. 22° ist somit mit einem Korngrenzeffekt mit Korngrößeneinfluss unter der Bedingung von zwei stark unterschiedlichen Diffusionspfaden zu erklären. Dies wird auch durch die Simulation eines Modells mit zwei verschiedenen Diffusionspfaden gedeckt, bei dem sich nur mit Hilfe einer schnellen Korngrenzdifffusion bei gleichzeitiger langsamer Diffusion in das Innere der Körner die Messungen erklären lassen. Aufgrund des Korngrenzeffekts diffundieren die Ag^+ -Ionen schneller entlang der Korngrenzen als in die Körner hinein. Der Phasenwinkel ist dabei ein Maß für die Größe der Körner und das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten zueinander: Sind die Körner klein genug (ca. $20 \mu\text{m}$), so beträgt er 22° ; mit zunehmender Korngröße nimmt auch der Phasenwinkel zu, bis er einen Wert von 45° erreicht hat,

was dann einer klassischen Warburg-Impedanz entspricht.

4.6 Modellierung des Phasenwinkels

Die Modellierung des Phasenwinkels erfolgt mit Hilfe der in Kapitel 2.2.3.5 eingeführten reduzierten Gesamtimpedanz ($Z_{\text{red,ges}}$). Diese ergibt sich aus einer Parallelschaltung der reduzierten Impedanz für die Körner ($Z_{\text{red,b}}$) mit der reduzierten Impedanz für die Korngrenzen ($Z_{\text{red,gb}}$) nach Glg. 2.47.

Für die Simulation der Impedanzmessung der Probe ag2te-s1_p03 (Abb. F.3), bei der das Phasenwinkelphänomen in ausgeprägter Form beobachtet wurde, wurden die folgenden Parameter zu Grunde gelegt:

$$T = 100^\circ\text{C}; \quad L = 0,06 \text{ cm}; \quad d = 20 \mu\text{m}$$

Die Größe der Körner wurde als mittlerer Wert aus den SEM-Untersuchungen (s. Kap. 4.1.2) angenommen. Des weiteren wurden die restlichen Werte wie folgt angesetzt:

$$\delta = 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}; \quad f_{\text{HR,gb}} = 0,7; \quad f_{\text{HR,b}} = 0,7; \quad f_{\text{thermo,gb}} = 1; \quad f_{\text{thermo,b}} = 1$$

Das Haven-Verhältnis beträgt für β -Silbertellurid ca. 0,7 und ist unabhängig von der Temperatur [oka77]. Der gleiche Wert wurde auch für die Körner und die Korngrenzen von α -Silbertellurid angenommen. Der thermodynamische Faktor von α -Silbertellurid wurde aus Daten von SITTE und mit Hilfe von Glg. 2.50 zu ≈ 25.600 bei 110°C , ≈ 15.000 bei 140°C und ≈ 44.200 bei 160°C und bei einer EMK von 50 mV bestimmt [bur01]. Mit den Daten für 110 und 140°C wurde f_{thermo} für 100°C zu ≈ 29.000 extrapoliert. Wird bei der Messtemperatur von 100°C das $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ in den Körnern in der α -Phase und für die Korngrenzen in der β -Phase vorliegend angenommen, so ergibt sich aus den thermodynamischen Faktoren für q ein Wert von 1,5. Diese Annahme wird durch die gefundenen Diffusionskoeffizienten gestützt, da sie denen der α - bzw. β -Phase entsprechen (siehe unten). Mit Daten von R. WAGNER wurden durch Auswertung der coulometrischen Titrationskurve (s. Abb. 2.5) thermodynamische Faktoren von ≈ 14.500 für 100°C und ≈ 26.700 für 170°C bestimmt, woraus sich ein Wert von 1,8 für q ergibt [wag84]. Die Werte für beide Faktoren wurden gleich eins gesetzt, da die Abhängigkeit der reduzierten Impedanz von q nicht sehr groß ist, wie weiter unten gezeigt ist.

Die Werte für die Diffusionskoeffizienten für die Körner und die Korngrenzen wurden zunächst aus der Messung der Probe ag2te-s1_p03 (s. Abb. F.3) mit Hilfe der

Gleichungen 2.44 abgeschätzt. Da der Wert für ω_3 aus der Messung nicht zugänglich war, wurden Startwerte für \tilde{D}_{gb} und \tilde{D}_b für die Simulation aus ω_1 und ω_2 abgeschätzt und anschließend variiert, bis sich mit den Werten $\tilde{D}_{gb} = 0,113 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $\tilde{D}_b = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ eine gute Übereinstimmung der Simulation mit der Messung von Probe ag2te-s1_p03 ergibt (vergl. a. Abb. F.3). Die Simulationen und die Messung sind in Abb. 4.2 dargestellt. Die Abweichungen der Simulation von der Messung im Hochfrequenzteil ab $\omega = 10^3 \text{ Hz}$ können mit einem starken induktiven Einfluss aus der Messapparatur erklärt werden. Die Abweichungen der Messung von der Simulation im Frequenzbereich $\omega = 10^3 - 10^{-1} \text{ Hz}$ werden darauf zurückgeführt, dass in der gemessenen Probe, anders als in dem Modell angenommen, keine einheitliche Korngröße vorliegt, sondern eine Korngrößenverteilung.

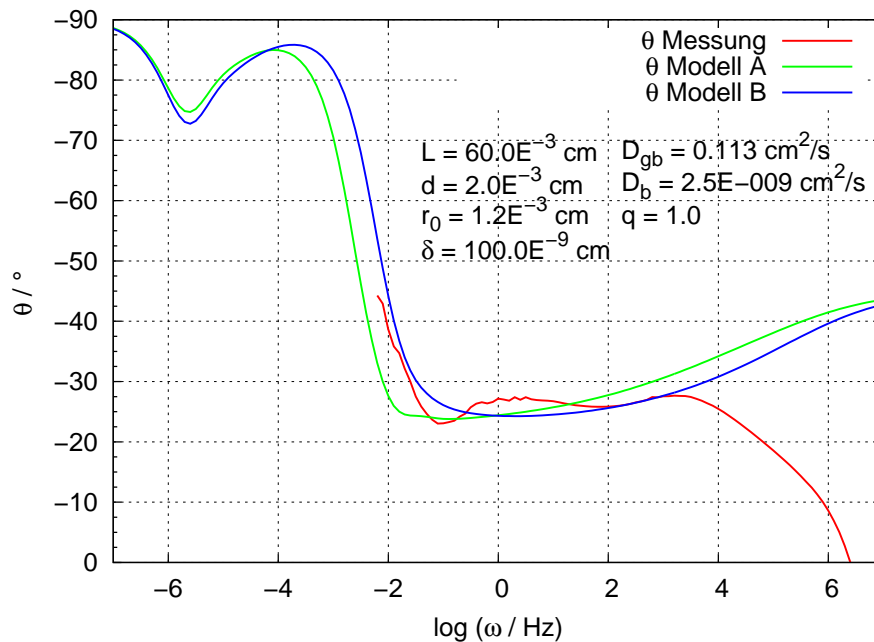


Abb. 4.2: Phasenwinkel der Parallelschaltung der reduzierten Impedanzen von Korn und Korngrenze nach Modell A und B und der Messung der Probe ag2te-s1_p03 bei 100°C zum Vergleich (vergl. Abb. F.3).

Der gefundene chemische Diffusionskoeffizient der Korngrenzen liegt mit $0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$ in der gleichen Größenordnung wie die Diffusionskoeffizienten der β -Phase bei Temperaturen zwischen $160\text{--}200^\circ\text{C}$. Diese sind abhängig von der Zusammensetzung und betragen beispielsweise $0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $E = 170 \text{ mV}$ und $0,34 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $E = 35 \text{ mV}$ [and97, gri90, sit94]. Der in der Simulation gefundene Wert des chemischen Diffusionskoeffizienten der Körner entspricht mit $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ nicht den in der Literatur

genannten Werten von $1,25 \cdot 10^{-4}$ bzw. $4,75 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ für 110 bzw. 140°C [bur01], sondern eher den Werten des um fünf Größenordnungen kleineren Selbstdiffusionskoeffizienten, für den, aus Messungen mit Tracern, Werte von $1,5\text{--}6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben werden [tub33, val70a].

Die durch Anpassung der Modellparameter an die Messung gefundenen Werte für die beiden Diffusionskoeffizienten zeigen, dass der Transport der Silberionen stark bevorzugt über die Korngrenzen erfolgt. Aus dem ungewöhnlich hohen Wert des chem. Diffusionskoeffizienten für die Korngrenzen, der in der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten der β -Phase liegt, lässt sich vermuten, dass an der Oberfläche der Körner hohe Defektkonzentrationen mit Werten fast wie in der β -Phase vorliegen, obwohl die Temperatur mit 100°C noch 45°C von der Phasenumwandlungstemperatur entfernt ist. Dies passt gut dazu, dass die Gibbs-Energie für die Bildung von Defekten (ΔG_{def}^e) an Oberflächen tendenziell niedriger als im Volumen ist. Die Oberflächen der Körner verhalten sich also so, als wenn dort die α - β -Phasenumwandlung zu niedrigen Temperaturen verschoben ist. Dies könnte die hohen Korngrenzdiffusionskoeffizienten erklären, die gut mit Werten in der β -Phase übereinstimmen.

Solche Randschichtenphasenumwandlungen sind auch an anderen Systemen, wie z.B. dem protonenleitenden CsHSO₄, am AgI/Al₂O₃-Kontakt oder für α -Si₃N₄ mit röntgenographischen Methoden beobachtet worden [mai00, bar86, uva97, yan07, rhe00]. Im Fall von Al₂O₃ und α -Si₃N₄ wird von YANG *et al.* und RHEE *et al.* berichtet, dass mit kleiner werdender Korngröße die Phasenumwandlung zur Hochtemperaturphase schon deutlich vor der für diese Systeme bekannten Phasenumwandlungstemperatur einsetzt (ca. 50°C früher). Als Erklärung dafür wird eine in den Randschichten veränderte Ladungsträgerwechselwirkung (wegen veränderter Fehlerkonzentrationen) angegeben [mai95].

Um den experimentellen Einfluss der Korngröße (Parameter d in Glg. 2.40 und 2.41) auf das Phasenwinkelphänomen über das Impedanzmodell abzuschätzen, wurden mit Modell B Simulationen für verschiedene Korngrößen durchgeführt. Abb. 4.3 zeigt die Ergebnisse dieser Variation. In dieser und in den folgenden Abbildungen ist in der zweidimensionalen Grafik auf der rechten Seite die Projektion der Kurven auf die θ - ω -Ebene dargestellt.

Demnach ist das Phasenwinkelphänomen nur innerhalb eines gewissen Bereichs der Korngröße zu beobachten: Von ca. $0,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ bis ca. $0,2 \cdot 10^{-1} \text{ cm}$. Mit der Korn-

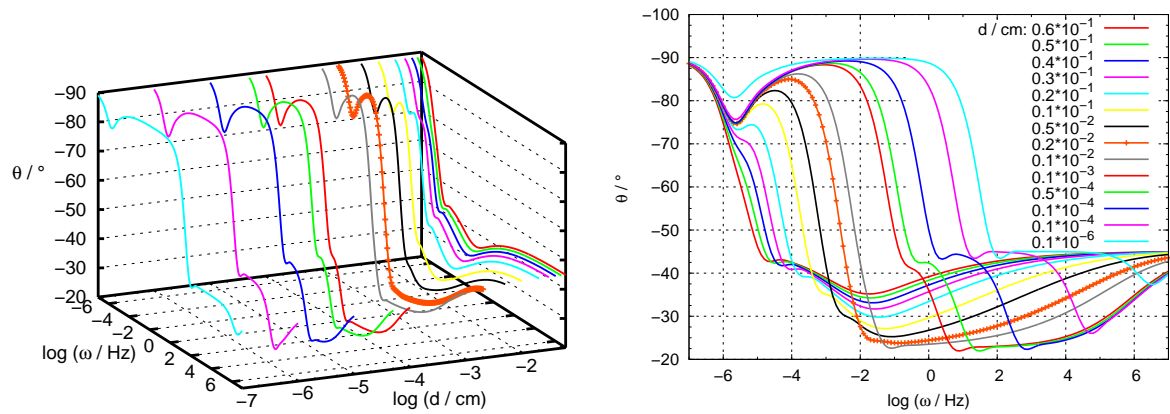


Abb. 4.3: Simulation des Modells B: Variation der Korngröße d . Konstant gehaltene Parameter: $T = 100^\circ\text{C}$; $L = 0,06\text{ cm}$; $\delta = 1 \cdot 10^{-7}\text{ cm}$; $f_{\text{HR,gb}} = 0,7$; $f_{\text{HR,b}} = 0,7$; $\tilde{D}_{\text{gb}} = 0,113\text{ cm}^2/\text{s}$; $\tilde{D}_{\text{b}} = 2,5 \cdot 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$; $q = 1$ – Die Legende in der rechten Grafik gilt auch für die linke Grafik.

größe variiert nicht nur der Frequenzbereich, in dem ein fast konstanter Phasenwinkel von ca. 22° gefunden wird, sondern der Bereich verschiebt sich auch auf der Frequenzachse. Die maximale Frequenzausdehnung des Phasenwinkelphänomens ist bei einer Korngröße von ca. $0,002\text{ cm}$ erreicht.

Mit größer werdenden Körnern wird der Frequenzbereich des Phasenwinkels, in dem er ca. 22° beträgt, kleiner und verschiebt sich zu niedrigeren Frequenzen, bis der Grenzfall $d = L = 0,06\text{ cm}$ erreicht ist. In diesem Fall ist die Korngröße gleich der Probenausdehnung, was dem Fall von mehreren parallel stehenden Einkristallen entspricht (Modell A): Der Phasenwinkel beträgt nahezu 45° , und der Transport erfolgt zum überwiegenden Anteil durch die Körner.

Mit kleiner werdenden Körnern wird der Frequenzbereich des Phasenwinkels, in dem er ca. 22° beträgt, auch kleiner, verschiebt sich aber zu höheren Frequenzen, bis der Grenzfall $d = 0,1 \cdot 10^{-6}\text{ cm}$ ($= 1\text{ nm}$) erreicht ist. Dies entspricht in etwa einer Korngröße von zwei in b-Richtung aufeinanderliegenden Elementarzellen (vergl. Abb. 2.16). Der Phasenwinkel beträgt auch hier nahezu 45° und entspricht dem einer klassischen Warburg-Impedanz. Der Transport erfolgt dann allerdings nicht durch die Körner, sondern fast ausschließlich über die Korngrenzen (Korngrenzanteil am Gesamttransport $> 99\%$).

Der Einfluss der Diffusionskoeffizienten auf den Phasenwinkel wurde im Modell untersucht, indem die obigen Parameter benutzt und der jeweilige Diffusionskoeffizient

variiert wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.4 und 4.5 dargestellt.

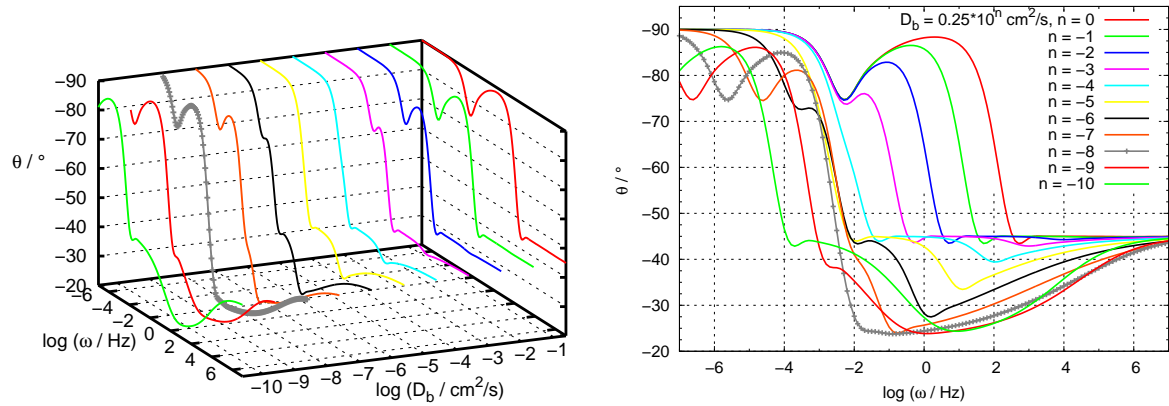


Abb. 4.4: Simulation des Modells B: Variation des Diffusionskoeffizienten der Körner \tilde{D}_b . Konstant gehaltene Parameter: $T = 100^\circ\text{C}$; $L = 0,06\text{ cm}$; $d = 20\ \mu\text{m}$; $\delta = 1 \cdot 10^{-7}\text{ cm}$; $f_{\text{HR,gb}} = 0,7$; $f_{\text{HR,b}} = 0,7$; $\tilde{D}_{\text{gb}} = 0,113\text{ cm}^2/\text{s}$; $q = 1$ – Die Legende in der rechten Grafik gilt auch für die linke Grafik.

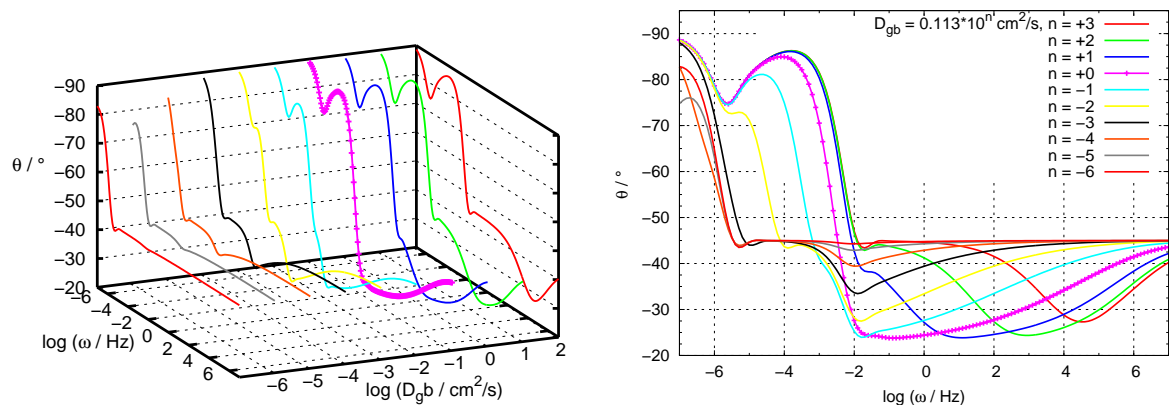


Abb. 4.5: Simulation des Modells B: Variation des Diffusionskoeffizienten der Korngrenzen \tilde{D}_{gb} . Konstant gehaltene Parameter: $T = 100^\circ\text{C}$; $L = 0,06\text{ cm}$; $d = 20\ \mu\text{m}$; $\delta = 1 \cdot 10^{-7}\text{ cm}$; $f_{\text{HR,gb}} = 0,7$; $f_{\text{HR,b}} = 0,7$; $\tilde{D}_b = 2,5 \cdot 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$; $q = 1$ – Die Legende in der rechten Grafik gilt auch für die linke Grafik.

Demnach hängt das Phasenwinkelphänomen, wie erwartet, vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten zueinander ab. Bei einem Verhältnis von $\tilde{D}_{\text{gb}}/\tilde{D}_b \approx 4,5 \cdot 10^7$ ist der Frequenzbereich, in dem es zu beobachten ist, am größten und beträgt ca. 5 Dekaden. Wird die Differenz zwischen den Diffusionskoeffizienten am Rand und im Volumen der Körner kleiner ($\tilde{D}_b \approx 0,25 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2/\text{s}$ entspricht $\tilde{D}_{\text{gb}}/\tilde{D}_b \approx 4,5 \cdot 10^1$), so erfolgt der größte Teil des Transport zunehmend über das Volumen der Körner, und das

Frequenzverhalten nähert sich dem einer klassischen Warburg-Impedanz mit einem Phasenwinkel von 45° an. Wird umgekehrt der Diffusionskoeffizient der Körner immer kleiner, so nimmt der Transportanteil über die Korngrenzen hin zu, bis er fast ausschließlich über die Korngrenze erfolgt. Dies führt dazu, dass auch der Frequenzbereich, in dem der Phasenwinkel von ca. 22° zu beobachten ist, wieder kleiner wird. Ähnlich verhält es sich, wenn der Diffusionskoeffizient der Korngrenze variiert wird: Nähert er sich dem Wert im Volumen der Körner an, so beobachtet man klassisches Warburg-Verhalten, und der Transport erfolgt fast ausschließlich über das Volumen der Körner. Wird der Wert erhöht, so erfolgt der Transport zunehmend über die Korngrenzen. Es ist dann bei einem Verhältnis von $\tilde{D}_{gb}/\tilde{D}_b \approx 4,5 \cdot 10^8$ das Phasenwinkelphänomen über den größten Bereich der Frequenz (ca. 5 Dekaden) zu beobachten. Wird der Wert für die Korngrenzen weiter erhöht, so wird der Frequenzbereich, in dem der Phasenwinkel von ca. 22° zu beobachten ist, wieder kleiner, der Phasenwinkel nähert sich wieder dem klassischen Warburg-Verhalten an, und der Transport erfolgt fast ausschließlich über die Korngrenzen.

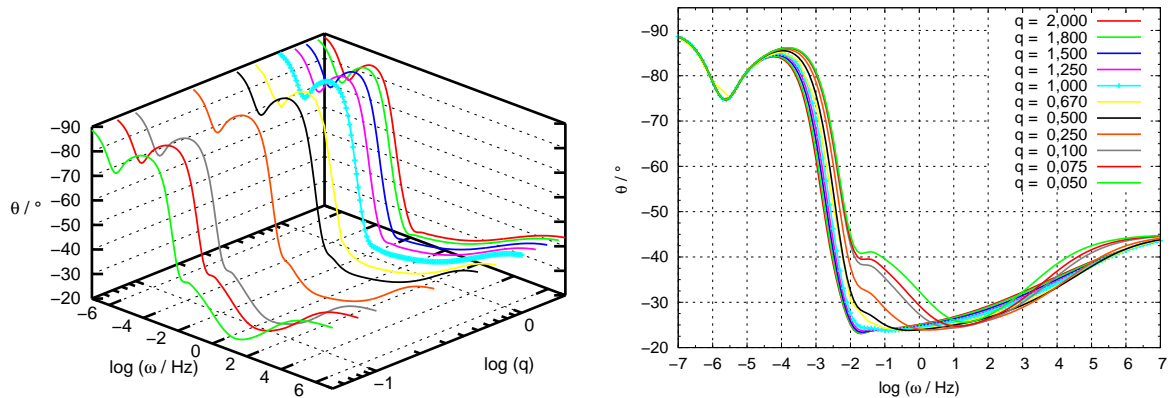


Abb. 4.6: Simulation des Modells B: Variation des Parameters q . Konstant gehaltene Parameter: $T = 100^\circ\text{C}$; $L = 0,06\text{ cm}$; $d = 20\ \mu\text{m}$; $\delta = 1 \cdot 10^{-7}\text{ cm}$; $f_{\text{HR,gb}} = 0,7$; $f_{\text{HR,b}} = 0,7$; $\tilde{D}_{\text{gb}} = 0,113\text{ cm}^2/\text{s}$; $\tilde{D}_b = 2,5 \cdot 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$ – Die Legende in der rechten Grafik gilt auch für die linke Grafik.

Um den Einfluss des Verhältnisses des thermodynamischen Faktors von der Korngrenze zu dem des Kornes zu untersuchen, wurde der Parameter q variiert. Aus Daten von SITTE und WAGNER wurde dieser zu 1,5 bzw. 1,8 bestimmt (s.o.). Daraus wurde für q ein Existenzbereich von 0,08 – 1,6 über den gesamten Bereich der Zusammensetzung von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ abgeschätzt [and97]. Wie aus den Ergebnissen der Simulation in Abb.

4.6 ersichtlich ist, ist der Einfluss des Parameters q auf die Existenz des Phasenwinkels von ca. 22° über einen weiten Bereich der Frequenz gering.

Tab. 4.4: Übersicht über das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{\text{gb}}/\tilde{D}_{\text{b}}$

\tilde{D}_{gb}	\tilde{D}_{b}	\tilde{D}_{gb}	\tilde{D}_{b}	$\tilde{D}_{\text{gb}}/\tilde{D}_{\text{b}}$
0,113	0,25E+00			4,52E-01
0,113	0,25E-01	0,113E-7	2,5E-9	4,52E+00
0,113	0,25E-02	0,113E-6	2,5E-9	4,52E+01
0,113	0,25E-03	0,113E-5	2,5E-9	4,52E+02
0,113	0,25E-04	0,113E-4	2,5E-9	4,52E+03
0,113	0,25E-05	0,113E-3	2,5E-9	4,52E+04
0,113	0,25E-06	0,113E-2	2,5E-9	4,52E+05
0,113	0,25E-06	0,113E-1	2,5E-9	4,52E+06
0,113	0,25E-08	0,113E+0	2,5E-9	4,52E+07
0,113	0,25E-09	0,113E+1	2,5E-9	4,52E+08
0,113	0,25E-10	0,113E+2	2,5E-9	4,52E+09
		0,113E+3	2,5E-9	4,52E+10

Das Auftreten eines Phasenwinkels von ca. 22° über einen größeren Bereich von Frequenzen lässt sich auf die beiden Parameter Korngröße, d bzw. d/δ , und das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Korngrenze zu Korn, $\tilde{D}_{\text{gb}}/\tilde{D}_{\text{b}}$, zurückführen. Beide Parameter müssen hierbei innerhalb eines bestimmten Bereichs liegen, damit dieser Phasenwinkel über einen größeren Bereich der Frequenz beobachtet werden kann. Für die Korngröße beträgt dieser Bereich $d = (0, 1-200) \mu\text{m}$, für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{\text{gb}}/\tilde{D}_{\text{b}} = 10^6-10^9$. Der Transport der Silberionen erfolgt innerhalb dieser Bereiche schnell über das dreidimensionale Netzwerk der Kornoberflächen, in das die Körner eingebettet sind (s. Abb. 2.11). Da der Transport über die Oberflächen sehr viel schneller erfolgt als durch das Volumen der Körner, können die Körner von allen Seiten gleichzeitig mit Silberionen gefüllt werden.

Werden die Körner größer, so schwindet die Transportkapazität des dreidimensionalen Netzwerks immer weiter, und es bedarf länger andauernder Polarisierung (kleinere Frequenzen), bis der Transport der Silberionen über die Korngrenzen an das andere Ende des Korn gelangt ist, um es auch von dieser Seite her aufzufüllen. Werden die Körner aber größer, so dauert es immer länger, bis die Ionen über die Korngrenze an die andere Seite des Korns transportiert werden, und es kommt zu einem mehr und mehr

ungleichförmigen Auffüllen der Körner. Dies äußert sich darin, dass der Bereich des Phasenwinkels von 22° immer kleiner wird, sich zu niedrigeren Frequenzen verschiebt und schließlich in Richtung 45° geht, was einem klassischen Auffüllen der Körner in einer homogenen Probe entspricht. Werden die Körner hingegen immer kleiner, so sind sie schon bei immer kürzeren Polarisationszeiten (höhere Frequenzen) gefüllt, und der Bereich des 22° -Phasenwinkels wird auch hier wieder kürzer, verschiebt sich nun aber zu höheren Frequenzen und geht auch hier wieder mit weiter fortschreitender Verkleinerung der Körner in Richtung 45° , was dem klassischen Verhalten vom Auffüllen von nur einer Seite entspricht, nun der Korngrenzen.

Ähnlich verhält es sich mit dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{\text{gb}}/\tilde{D}_{\text{b}}$: Unterschreitet dieses einen Wert von 10^6 , so ist der Transport über die Korngrenzen nicht mehr schnell genug, und es dauert zunehmend länger, bis eine ausreichende Menge von Silberionen das andere Ende des Korns erreicht haben. Dies drückt sich darin aus, dass der Bereich des 22° -Phasenwinkels zu tieferen Frequenzen verschoben ist. Wird $\tilde{D}_{\text{gb}}/\tilde{D}_{\text{b}}$ weiter erniedrigt, so wird das Korn innerhalb einer Schwingungsperiode nicht mehr von allen Seiten gleichzeitig aufgefüllt, sondern bevorzugt aus einer Richtung, was dem klassischen Verhalten entspricht und zu einer Annäherung des Phasenwinkels an 45° führt. Wird hingegen $\tilde{D}_{\text{gb}}/\tilde{D}_{\text{b}}$ immer weiter erhöht, so erfolgt der Transport über die Korngrenzen so schnell, dass die Ionen die Körner auch nicht mehr von allen Seiten gleichmäßig auffüllen können, so dass sich der Bereich von 22° verkleinert und zu höheren Frequenzen verschiebt.

Diese Abhängigkeiten lassen sich in den Abb. 4.3 – 4.5 gut erkennen.

4.6.1 Konzentrationsprofile

Um die Änderung der Silberkonzentration in einem Korn mit schneller Korngrenzdifffusion darzustellen wurden für zylindrische Körner (Abb. 4.7) Konzentrationsprofile für Körner mit und ohne schnelle Korngrenzdifffusion berechnet (Abb. 4.8).

Wie in Abbildung 4.7 skizziert, wurden dafür zylindrische Körner angenommen, die zu einer Säule übereinander gestapelt sind. Oben auf dem Zylinder befindet sich der elektronenblockierende Kontakt (RbAg_4I_5), auf der Unterseite der ionenblockierende Kontakt (Pt), so dass die Diffusion des Silbers von oben nach unten erfolgt. Die Konzentrationsprofile wurden für die Schnittfläche entlang der Symmetrieachse des Zylinders (Abb. 4.7) berechnet. Dafür wurden für die Oberflächen und die sich berührenden Stirnflächen der Zylinder eine schnelle Diffusion entlang dieser Oberflächen

bzw. Stirnflächen angesetzt (schwarze Linien in Abb. 4.8 a); für die Diffusion in das Innere der Zylinder wurde eine langsame Diffusion angenommen ($\tilde{D}_{gb}/\tilde{D}_b = 10^3$). Die mit der Zeit fortschreitende Eindiffusion in die Körner ist in den einzelnen Abbildungen zu unterschiedlichen relativen Zeiten (t_r) dargestellt.

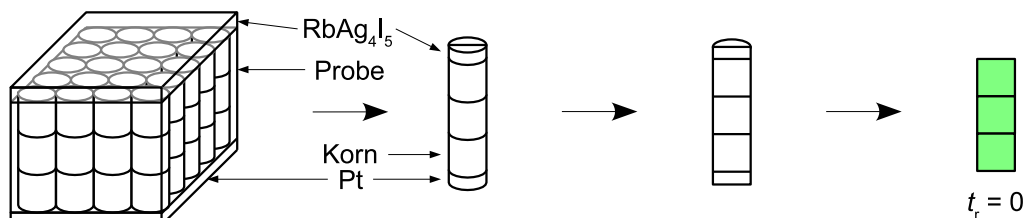


Abb. 4.7: Modell der Probe für die Berechnung der Konzentrationsprofile

Zum Zeitindex 0 ist die Silberkonzentration in allen Körnern gleich groß. Dies stellt die minimale Silberkonzentration in der Simulation dar und ist mit dem Wert Null gekennzeichnet ($\Delta c = 0$; grüne Farbe). Die maximal mögliche Silberkonzentration ist mit dem Wert $\Delta c = 1$ gekennzeichnet und in roter Farbe dargestellt. Je stärker rot ein Bereich eingefärbt ist, desto höher ist dort die Konzentration. In ausgezeichneten Abständen sind Äquikonzentrationslinien eingezeichnet; sie markieren einen Bereich gleich hoher Konzentration.

Mit fortschreitender Zeit diffundieren die Silberionen sehr schnell entlang der Korngrenze, so dass sie zum Zeitindex 0,05 entlang der Kornoberfläche schon weit in das Innere des Korn vorgedrungen sind und auch schon die Konzentration dicht unterhalb der Oberfläche der zweiten Korn erhöht haben (Abb. 4.8 a). Im Gegensatz dazu ist die Diffusionsfront bei Abwesenheit der schnellen Korngrenzdiffusion zum gleichen Zeitpunkt noch nicht sehr weit in das oberste Korn vorgedrungen (Abb. 4.8 b). Mit weiter fortschreitender Zeit, Zeitindex 0,3, erreichen die Silberionen auch schon das dritte Korn, und dies obwohl das erste Korn noch gar nicht vollständig gefüllt ist. Das Einströmen in das Innere der Körner nimmt von den Kornoberflächen aus immer mehr zu, so dass sich in den oberen Körnern eine nahezu radiale Konzentrationsverteilung relativ zum Mittelpunkt eines Korn ergibt, während die Konzentrationsprofile in dem untersten Korn eher parallel zur Kornoberfläche in das Innere des Korn verlaufen, so wie auch bei Abwesenheit der schnellen Korngrenzdiffusion (Zeitindizes 0,4-1,0). Schreitet die Diffusion weiter voran, so ergeben sich schließlich Konzentrationsprofile entlang der Zylinderachse auch in den oberen Körnern (Zeitindex 3,0). Die Konzentrationsgradienten im Korn in horizontaler Richtung sind fast vollständig abgebaut; es besteht nur noch ein Konzentrationsgradient in vertikaler Richtung, der fast linear

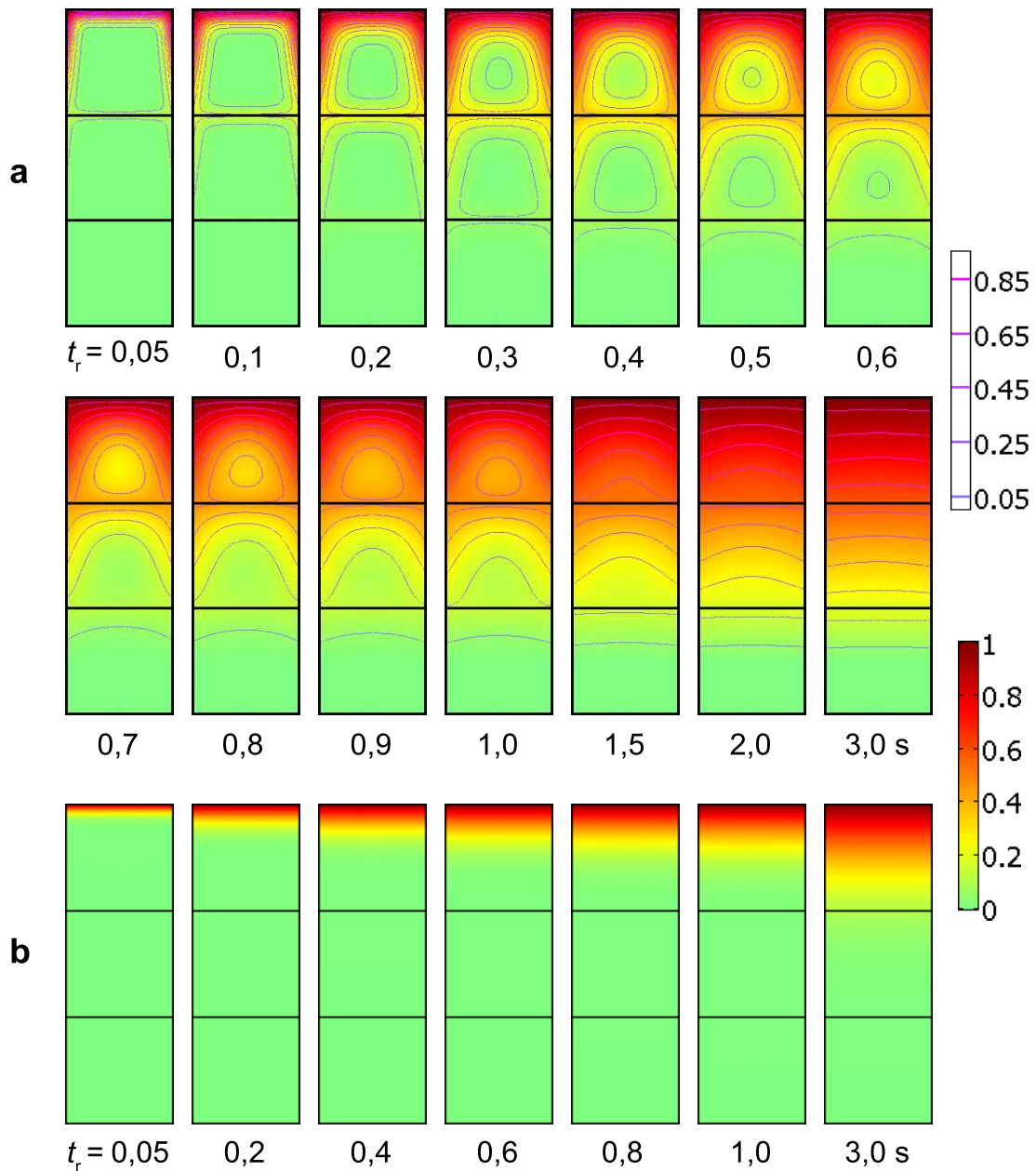


Abb. 4.8: Konzentrationsprofile für zylinderförmige Körner. (a) Volumendiffusion mit schneller Korngrenzdifffusion. (b) nur Volumendiffusion. $D_b = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$; $D_{gb} = 10 \text{ cm}^2/\text{s}$; $L = 1,2 \text{ cm}$ $d = 0,4 \text{ cm}$

durch den gesamten Zylinder verläuft. In dieser Simulation ist gut zu erkennen, dass über die schnelle Korngrenzdifffusion die Konzentration auch in von der Oberfläche der Probe entfernten Körnern schon zu jenen Zeiten erhöht werden kann, zu denen die Diffusionsfront durch das erste Korn noch gar nicht am anderen Ende des ersten Korn

angekommen ist. Sehr deutlich wird dies bei Zeitindex 0,4: Im Inneren des ersten Kornes ist Konzentration gerade um ca. 0,1 Einheiten erhöht worden; an der Oberfläche des zweiten Kornes dagegen schon um ca. 0,3 Einheiten.

4.7 Ausblick

Gemischtleitende Materialien, die zwei stark unterschiedliche chemische Diffusionskoeffizienten aufweisen, können in der Impedanzspektroskopie bei immer kleiner werdender Korngröße durch das klassische Modell der Warburg-Impedanz nicht mehr ausreichend gut beschrieben werden, da der Einfluss der Korngrenzdifffusion mit abnehmender Korngröße zunimmt. Es ist demzufolge für gemischtleitende nanoskalige Materialien zu erwarten, dass diese das hier diskutierte Phasenwinkelverhalten zeigen. Tatsächlich wird bei einer Vielzahl von Impedanzuntersuchungen mit sehr kleiner Korngröße ein vom klassischen Warburg-Verhalten abweichendes Verhalten beobachtet, so beispielsweise an ionenleitenden Gassensormaterialien mit nanoskaligem YCO (= Y_2O_3 dotiertes CeO_2) [sne07].

Für das in dieser Arbeit behandelte Modellsystem $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ sind zwar bisher keine markanten Anwendungen bekannt, jedoch bieten die hier gewonnenen Erfahrungen allgemein gültige Ansätze, um Transport in nanokristallinen Materialien quantitativ zu untersuchen, so z.B. auf jene, wie sie für Ladungsspeichersysteme wie Batterien und Akkumulatoren verwendet werden. In diesen Anwendungen werden Materialien mit hohen chemischen Diffusionskoeffizienten benötigt, die nur durch schnelle Diffusionspfade ermöglicht werden können. Die zur Zeit für Lithiumionenbatterien verwendeten Materialien, wie Nickel-, Mangan- oder Cobaltoxide, besitzen nur niedrige chem. Diffusionskoeffizienten im Volumen. Um dennoch schnellen Ein- und Ausbau von Ionen zu ermöglichen, werden sehr kleine Korngrößen zusammen mit schnellem Transport an den Kornoberflächen und im Zwischenraum der Körner ausgenutzt.

Das in dieser Arbeit vorgestellte erweiterte Modell ist sehr gut geeignet, Impedanzmessungen an solchen Systemen quantitativ zu beschreiben. Es stellt daher einen neuen theoretischen Ansatz zur Beschreibung von Impedanzuntersuchungen an zunehmend eingesetzten nanoskaligen Materialien mit gemischter Leitfähigkeit dar und kann damit zu deren Optimierung genutzt werden.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine ungewöhnliche Frequenzabhängigkeit im Beitrag der Silberdiffusion zur Impedanz einer galvanischen Kette mit $\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ analysiert. Während für die klassische Warburg-Impedanz im Hoch- bis Mittelfrequenzbereich ein Phasenwinkel von 45° erwartet wird, ergab sich hier über mehrere Frequenzdekaden ein nahezu konstanter Phasenwinkel von ca. $25^\circ (\pm 3^\circ)$.

Um dieses ungewöhnliche Verhalten zu erklären, muss ein modifiziertes Diffusionsmodell mit lokal unterschiedlich schneller Diffusion behandelt werden, das die geänderte Frequenzabhängigkeit im Modell beschreibt und die experimentellen Ergebnisse möglichst gut nachvollziehen lässt. Eine Reihe von Einwänden und Hypothesen bestand zu Anfang des Projektes, die eine Reihe anderer möglicher Erklärungen für das besondere Frequenzverhalten lieferten. Ein Großteil dieser Arbeit bestand deshalb aus der kritischen Analyse verschiedener Hypothesen. Letztlich konnte das Verhalten auf einen Korngrößeneffekt bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei stark unterschiedlich schnellen Diffusionspfaden zurückgeführt werden: Einer langsamen Diffusion durch das Volumen der Körner und parallel dazu einer schnellen Diffusion entlang der Kornoberflächen bzw. Korngrenzen. Auf der Basis eines erweiterten Fisher-Modells konnte gezeigt werden, dass der hier diskutierte und ausgearbeitete Ansatz die experimentellen Daten sehr gut beschreibt. Es ergaben sich für die Verbindung $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ mit einer mittleren Korngröße von etwa $20\ \mu\text{m}$, einer Temperatur von 100°C und einer Zellspannung von $50\ \text{mV}$ chemische Diffusionskoeffizienten des Silbers für die Körner von $\tilde{D}_b = 2,5 \cdot 10^{-9}\ \text{cm}^2/\text{s}$ und für die Korngrenzen von $\tilde{D}_{gb} = 0,113\ \text{cm}^2/\text{s}$.

Literaturverzeichnis

- [agr99] AGRAWAL, R. C.; GUPTA, R. K.: Superionic solids: composite electrolyte phase - an overview. In: *Journal of Materials Science* 34 (1999), Nr. 6, S. 1131-1162
- [akh61] AKHUNDOV, G.A.; ABDULLAEV, G.B.; ALIEVA, M.KH.; EFETDINOV, G.A.. In: *Vopr. Met. i Fiz. Poluprov. Akad. Nauk SSSR Tr. 4-go Soveshch.* (1961), S. 104-106
- [ali03] ALIEV, F. F.: Electrical and Thermoelectrical Properties of p -Ag₂Te in the β -Phase. In: *Semiconductors* 37 (2003), Nr. 9, S. 1057-1060
- [and97] ANDREAUS, R.; SITTE, W.: Ionic Transport Properties of Mixed Conductors: Application of AC und DC Methods to Silver Telluride. In: *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), Nr. 3, S. 1040-1044
- [app55] APPEL, J.: Über Elektrische und Optische Eigenschaften des Silbertellurids Ag₂Te. In: *Zeitschrift für Naturforschung, Part A, Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie* 10 (1955), Nr. 7, S. 530-541
- [bar86] BARANOV, A. I.; SINITSYN, V. V.; PONYATOVSKII, E. G.; SHUVALOV, L. A.: Phase transitions in the surface layers of bisulfate crystals. In: *Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki* 44 (1986), Nr. 4, S. 186-189
- [bar89] BARIN, I.: *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim: Wiley-VCH, 1989
- [bon83a] BONNECAZE, G.; LICHANOT, A.; LIOTARD, D.; ADELL, A.; GROMB, S.: Proprietes Electroniques et electrogalvaniques du Telluride D'Argent β Domaine D'Existence. In: *J. Phys. Chem. Solids* 44 (1983), Nr. 2, S. 95-105
- [bon83b] BONNECAZE, G.; LICHANOT, A.; GROMB, S.: Proprietes Electroniques et Electrogalvaniques du Telluride D'Argent α Domaine D'Existence. In: *J. Phys. Chem. Solids* 44 (1983), Nr. 10, S. 967-974

- [bot62] BÖTTGER, O.; MEISTER, W.: Über die Halbleitereigenschaften des Silbertellurids (Ag_2Te). In: *Annalen der Physik* 464 (1962), Nr. 7-8, S. 367-381
- [bur01] BÜRGERMEISTER, A.; SITTE, W.: Chemical diffusion in $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$. In: *Solid State Ionics* 141-142 (2001), S. 331-334
- [bou89] BOUKAMP, B. A.: *Equivalent circuit – Users manual*. Report CT89/214/128, University of Twente
- [cab65] CABRI, L. J. P.: Discussion of “Empressite and Stuetzite redefined” by R. M. Honea. In: *The American Mineralogist* 50 (1965), Nr. 5-6, S. 795-801
- [chu96] CHUNG, Y.-C.; WUENSCH, B. J.: An improved method, based on Whipple’s exact solution, for obtaining accurate grain-boundary diffusion coefficients from shallow solute concentration gradients. In: *J. Appl. Phys.* 79 (1996), Nr. 11, S. 8323-8329
- [dal66] DALVEN, R.; GILL, R.: Energy Gap in $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$. In: *Physical Review* 143 (1966), Nr. 2, S. 666-670
- [dei04] DEISEROTH, H.-J.; WAGENER, M.; NEUMANN, E.: $(\text{AgI})_2\text{Te}_6$ and $(\text{AgI})_2\text{Se}_6$: New Composite Materials with Cyclic Te_6 and Se_6 Molecules Stabilized in the SSolid Solvent AgI . In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 24 (2004), S. 4755-4758
- [esc05] ESCHEN, M.: winProfile, Version 2005-09-29, Universität Münster (2005)
- [far39] FARADAY, M.: *Experimental Research in Electricity*. London: Taylor & Francis, 1839, S. 1339
- [fis51] FISHER, J. C.: Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. In: *Journal of Applied Physics* 22 (1951), Nr. 1, S. 74-77
- [foe07] FÖLL, H.: *Hyperscript Defects in Crystals* [online]. zitiert am 2007-06-09, verfügbar im World Wide Web: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_e_n/index.html.
- [fru59] FRUEH, A. J.: The structure of hessite, Ag_2Te -III. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 112 (1959), S. 44-52.
- [fun93] FUNKE, K.: JUMP RELAXATION IN SOLID ELECTROLYTES. In: *Progress in Solid State Chemistry* 22 (1993), 2, S. 111-195.
- [gob95] **p, el** GOBEC, M.; SITTE, W.: Phase diagram, thermodynamic and transport properties of $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$. In: *J. Alloys. Comp.* 220 (1995), S. 152-156

- [goe81] GÖHR, H.: Über Beiträge einzelner Elektrodenprozesse zur Impedanz. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981), S. 274-280
- [got60] Gottlieb, G. E.; Kane, W. M.; Walsh, J. J.; Wood, C.: Electrical properties of Ag₂Te. In *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15 (1960), Nr. 1-2, S. 183-185
- [gme51] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.* 68, A: *Platin Teil A*, 1951, S. 810
- [gme53] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.* 68, C: *Platin Teil C*, 1953, S. 113
- [gme72] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.* 61, B2: *Silber Teil B 2*, 1973, S. 412
- [gme73] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.* 61, B3: *Silber Teil B 3*, 1973, S. 199-237
- [gme97] Gmelin Institut; FIZ-Karlsruhe: *ICSD Datenbank* (1997)
- [gri90] GRIENTSCHNIG, D.; SITTE, W.: Electrochemical-Cell for Composition Dependent Electronic Conductivity Measurements on Mixed Conductors and Application to Silver Tellurides. In: *Z. Phys. Chem. (NF)* 168 (1990), S. 143-159
- [gri91] GRIENTSCHNIG, D.; SITTE, W.: Interpretation of Ionic Transport Properties of some Silver Chalcogenides. In *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991), Nr. 6, S. 805-820
- [haa95] DE HAART, L.G.J.: *Impedanzspektroskopische Untersuchungen von elektrokeramischen Materialien.* In: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH *Vorlesungsmanskripte des 26. IFF-Ferienkurses 1995: Elektrokeramische Materialien – Grundlagen und Anwendungen*, 1995. - ISBN 3-89336-146-4
- [heb52] HEBB, M.: Electrical conductivity of silver sulfide. In: *J. Chem. Phys.* 20 (1952), S. 185-190
- [hol95] HOLZINGER, M.; FLEIG, J.; MAIER, J.; SITTE, W.: Chemical Sensors for Acid-Base-Active Gases - Applications to CO₂ and NH₃. In: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 99 (1995), Nr. 11, S. 1427-1432
- [hon64] HONEA, R. M.: Empressite and Stuetzite redefined. In: *The American Mineralogist* 49 (1964), S.325-338
- [izu73] IZUMI, Y.; MIYATANI, S.: Polymorph of Ag₂Te. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 35 (1973), Nr. 1, S. 321-321

- [kas02] KASHIDA, S.; WATANABE, N.; HASEGAWA, T.; IIDA, H.; MORI, M.: Electronic structure of Ag_2Te , band calculation and photoelectron spectroscopy. In: *Solid State Ionics* 148 (2002), S. 193-201
- [kau89] KAUR, I.; GUST, W.: *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*. 2nd. ed. Stuttgart: Ziegler Press, 1989
- [kiu57] KIUUKKOLA, K.; WAGNER, C.: Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes. In: *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957), Nr. 6, S. 379-387
- [kob88] KOBAYASHI, M.; ISHIKAWA, K.; TACHIBANA, F.; OKAZAKI, H.: Diffusion path and Haven's ratio of mobile ions in $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$. In: *Physical Review B* 38 (1988), Nr. 5, S. 3050-3055
- [kob89] KOBAYASHI, M.; TOMARI, T.; TACHIBANA, F.; OKAZAKI, H.: Jump frequency of silver ions for diffusion in $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$. In: *Physical Review B* 40 (1989), Nr. 14, S. 9552-9557
- W. Kohlrausch., *Ann. Phys. Chem.* 1882, N.F. 17, 624.
- [koh82] KOHLRAUSCH, W.: Das elektrische Leitungsvermögen von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber. In: *Annalen der Physik* N.F. 17 (1882), Nr. 12], S. 642-654
- [koz03] KOZICKI, M. N.; MITKOVA, M.; PARK, M.; BALAKRISHNAN, M.; GOPALAN, C.: Information storage using nanoscale electrodeposition of metal in solid electrolytes. In: *Superlattices and Microstructures*, 34 (2003), Nr. 3-6, S. 459-465
- [kro04] KRÖGER, CHRISTOPH: *Transportprozesse in Hydrogenfluoriden*. Münster, Universität, FB 12, Dissertation, 2004
- [kro56] KRÖGER, F. A.; VINK, H. J.: RELATIONS Between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In: *Solid State Physics, Advances in Research and Applications* 3 (1956), S. 307-435
- [lan07] LANGE, STEFAN: *Darstellung und Charakterisierung von münzmetallhaltigen (Poly)chalkogenidhalogeniden, Polyphosphiden und Stanniden*. Münster, Universität, FB 12, Dissertation, 2007
- [lec63] LE CLAIRE, A. D.: The analysis of grain boundary diffusion measurements. In: *Brit. J. Appl. Phys.* 14 (1963), Nr. 6, S. 351-356
- [mai00] MAIER, J.: *Festkörper – Fehler und Funktionen: Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie*. Stuttgart, Leipzig: B.G. Teubner, 2000. - ISBN 3-519-03540-5

- [mai85] MAIER, J.: Space-Charge Regions In Solid 2-Phase Systems And Their Conduction Contribution. 1. Conductance Enhancement In The System Ionic Conductor-Inert Phase And Application on AgCl-Al₂O₃ and AgCl-SiO₂. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 46 (1985), Nr. 3, S. 309-320
- [mai89] MAIER, J.: *Recent Trends in Superionic Solids and Solid Electrolytes*. New York: Academic Press, 1989.
- [mai89a] MAIER, J.: THIN-FILM CONDUCTANCE - EVALUATION AND CORRELATION WITH DEFECT FORMATION PARAMETERS. In: *Physica Status Solidi, A - Applied Research* 112 (1989), Nr. 1, S. 115-122
- [mai95] MAIER, J.: Ionic conduction in space charge regions. In: *Progress in Solid State Chemistry* 23 (1995), Nr. 3, S. 171-263
- [mas86] MASSALSKI, T. B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986. - 0-87170-263-0
- [mcd87] MACDONALD, J.R.: *Impedance Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1987
- [mil72] p, el [MILLS, K. C.: The dissociation pressures and thermodynamic properties of Cu₂Te(c), Ag₂Te(c), Ag_{1.9}Te(c), and Ag_{1.64}Te(c). In: *J. Chem. Thermodynamics* 4 (1972), S. 903-913
- [miy58] MIYATANI, S.: Electrical Properties of Ag₂Te. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 13 (1958), Nr. 4, S. 341-350
- [miy59] MIYATANI, S.: Ionic Conduction in β -Ag₂Te and β -Ag₂Se. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 14 (1959), Nr. 8, S. 996-1002
- [mos57] MOOSER, E.; PEARSON, B.: Recognition and Classification of Semiconducting Compounds with Tetrahedral sp³ Bonds. In: *The Journal of Chemical Physics* 26 (1957), Nr. 4, S. 719-974
- [oka77] OKAZAKI, H.: Deviation from the Einstein Relation in Average Crystals. II. Self-Diffusion of Ag⁺ Ions in α -Ag₂Te. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 43 (1977), Nr. 1, S. 213-221
- [pap62] PAPARODITIS, C.: Properties of silver telluride thin films. In *Journal de Physique et le Radium* 23 (1962), S. 411-424
- [pet96] PETERS, J.; CONRAD, O.; BREMER, B.; KREBS, B.: The crystal structure of synthetic stuetzite, Ag_{5-x}Te₃. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996), 11, S. 823-1832

- [per] PERKINELMER: Pyris Software, Version 8.0.0.0172
- [pre95] PREIS, W.; SITTE, W.: Electrochemical cell for composition dependent measurements of electronic and ionic conductivities of mixed conductors an application to silver telluride. In: *Solid State Ionics* 76 (1995), S. 5-14
- [pre96] PREIS, W.; SITTE, W.: Grain boundary diffusion through thin films. Application to permeable surfaces. In: *J. Appl. Phys.* 79 (1996), Nr. 6, S. 2986-2994
- [ray02] RAYTEST ISOTOPENMESSGERÄTE GMBH: BAS Reader, Version 3.14 (2002)
- [ray02a] RAYTEST ISOTOPENMESSGERÄTE GMBH: AIDA – Advanced Image Data Analyzer – Annotation Crystallography, Version 3.21.001 (2002)
- [rhe00] RHEE, S.-H.; LEE, J. D.; KIM, D.-Y.: Effect of α -Si₃N₄ initial powder size on the microstructural evolution and phase transformation during sintering of Si₃N₄ ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000), Nr. 11, S. 1787-1794
- [ric60] RICKERT, H.: Zur Kinetik der Sulfidierung von Silber und Kupfer in flüssigem Schwefel. In: *Z. physik. Chem. N. F.* 23 (1960), S. 355-374
- [ric82] RICKERT H.: *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*. Berlin: Springer Verlag, 1982
- [rom94] ROM, I.; SITTE, W.: Composition dependence of chemical diffusion coefficient and ionic conductivity of α' - und α -Ag₂Te. In: *Solid State Ionics* 70/71 (1994), S. 147-152
- [row51] ROWLAND, J. F.; BERRY, L. G.: The Structural Lattice of Hesseite. In: *The American Mineralogist* 36 (1951), Nr. 5-6, S.471-479
- [ruh05] RÜHRUP, VERA: *Einfluss des Zirkonium-Gehalts auf die Leitfähigkeitseigenschaften dotierter Cerdioxid-Zirkondioxidssysteme*. Münster, Universität, FB 12, Dissertation, 2005
- [sch95] SCHNIEDERS, F.; BÖTTCHER, P.: Synthesis and crystal-structure of AgTeI. In: *Z. Kristallogr.* 210 (1995), S. 323-327
- [scr00] *Combined Manual for ZPlot and ZView Part 2: ZView for Windows - Impedance / Gain Phase Graphing and Analysis Software - Operating Manual*. Scribner Associates, Inc., Southern Pines, NC (2000)
- [scrv] SCRIBNER ASSOCIATES, INC.: CView, Version 2.9b
- [scrcw] SCRIBNER ASSOCIATES, INC.: CorrWare, Version 2.9b2

- [scrzp] SCRIBNER ASSOCIATES, INC.: ZPlot, Version 2.9b
- [scrzv] SCRIBNER ASSOCIATES, INC.: ZView, Version 2.9b
- [sfb458] Sonderforschungsbereich der DFG Nr. 458: Ionic Motion in Materials with Disordered Structures - From Elementary Steps to Macroscopic Transport. [online] zitiert am 2007-06-11, verfügbar im World Wide Web: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.pc/sfb458/welcome.html>.
- [sit88] SITTE, W.; BRUNNER, A.: INVESTIGATION OF THE BINARY SYSTEM Ag-Te IN THE TEMPERATURE RANGE BETWEEN 25 AND 200°C USING SOLID SILVER ELECTROLYTES. In: *Solid State Ionics* 28-30 (1988), Nr. 2, S. 1324-1328
- [sit94] SITTE, W.: Chemical diffusion in mixed conductors: α' -Ag₂Te and β -Ag₂Se. In: *Solid State Ionics* 94 (1997), S. 85-90
- [sne07] SNEHA, B.R.; THANGADURAI, V.: Synthesis of nano-sized crystalline oxide ion conducting fluorite-type Y₂O₃-doped CeO₂ using perovskite-like BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} (BCY) and study of CO₂ capture properties of BCY. In: *Journal of Solid State Chemistry* (2007), doi:10.1016/j.jssc.2007.07.016 (akzeptiertes Manuskript)
- [sne93] SCHNEIDER, J.; SCHULZ, H.: X-ray powder diffraction of Ag₂Te at temperatures up to 1123K. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 203 (1993), S.1-15
- [sol07] SOLARTRON ANALYTICAL: Technical Notes - Overviews [online]. zitiert am: 2007-06-18, verfügbar im World Wide Web: <http://www.solartronanalytical.com/technicalsupport/technicalnotes/index.htm>
- [spa99] SPAETH, M.; KREUER, K. D.; CRAMER, C.; MAIER, J.: Giant Haven ratio for proton transport in sodium hydroxide. In: *J. Solid St. Chem.* 148 (1999), 1, S. 169-177
- [sto01] STOE & CIE GMBH: Win XPOW, Version 1.2 und darin enthaltene ICDD-Datenbank (2001)
- [str85] STROETMANN, B.: *Chemische Diffusion in α -Ag₂Te, β -Ag₂S und β -Ag₂Se – Ein Beitrag zur Anwendung von Impedanzmessungen an galvanischen Festkörperketten*. Dortmund, Universität, Abteilung Chemie, Dissertation, 1985
- [suz61] SUZUOKA, T.: Lattice and Grain Boundary Diffusion in Polycrystals. In: *Trans. Jap. Inst. Metals* 2 (1961), S. 25

- [tak71] TAKAHASHI, T.; YAMAMOTO, Y.: Solid-State Ionics—Coulometric Titrations and Measurements of Ionic Conductivity of Beta Ag_2Se and Beta Ag_2Te and Use of These Compounds in an Electrochemical Analog Memory Element. In: *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971), Nr. 7, S. 1051-1057
- [tsi61] TSIDIL'KOVSKII, I.M.. In: *Proc. Intern. conf. Semicond. Phys., Prague* (1960), S. 96-100
- [tub14] TUBANDT, C.; LORENZ, E.: The molecular condition and electrical conductivity of crystallized salts. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 87 (1914), S. 513-542
- [tub32] TUBANDT, C.: *Methoden zur Bestimmung der Leitungsart fester Stoffe*. In: WIEN, W.; HARMS, F. (Hrsg.): *Handbuch der Experimentalphysik*. Bd. 12, Teil 1. Leipzig; Akadem. Verlagsges., (1932), S. 383-469
- [tub33] TUBANDT, C.; REINHOLD, H.; NEUMANN, A.-L.: Über Elektrizitätsleitung und Diffusion in festem Silbersulfid, -selenid, und -tellurid und über den Mechanismus der Bildung dieser Verbindungen aus den Elementen. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* 39 (1933), Nr. 4, S.227-244
- [tub34] TUBANDT, C.; REINHOLD, H.: Über die Elektrizitätsleitung in festem Silbersulfid, -selenid und -tellurid. In: *Z. Physik Chem. B* 24 (1934), S. 22-34
- [uva97] UVAROV, N. F.; HAIRETDINOV, E. F.; RYKOV, A. I.; PAVLYUKHIN, YU. T.: Unusual transport and structural properties of mechanically treated polycrystalline silver iodide Part III Structural study. In: *Solid State Ionics*, 96 (1997), Nr. 3-4, S. 233-237
- [val70] VALVERDE, N.: Coulometrische Titration zur Bestimmung des Homogenitätsbereiches von festem Silbersulfid, Silberselenid und Silbertellurid. In: *Z. physik. Chem., Neue Folge* 70 (1970), Nr. 3-4, S. 113-127
- [val70a] VALVERDE, N.: Ionen- und Elektronen-Bewegung in festem Silbersulfid, Silberselenid und Silbertellurid. In: *Z. physik. Chem., Neue Folge* 70 (1970), Nr. 3-4, S. 128-138
- [vdl93] VAN DER LEE, A.; DE BOER, J.L.: Redetermination of the Structure of Hesseite, Ag_2Te -III. In: *Acta Cryst.*, C 49 (1993), Nr. 8, S.1444-1446
- [wag57] WAGNER, C.: *Galvanic Cells with solid electrolytes involving ionic and electronic conduction*. In: *Proc. of the International Committee for Thermodynamics*

- and Kinetics of Electrochemistry, London, (1955)*. London: Butterworth Scientific Publication, (1957), S. 361-377
- [wag84] WAGNER, R.: *Druckabhängige EMK-Messungen an galvanischen Festkörperketten zur Bestimmung des partiellen molaren Volumens des Silbers im Silbersulfid, Silberselepid und Silbertellurid*. Dortmund, Universität, Abteilung Chemie, Dissertation, 1984
- [war99] WARBURG, E.: Über das Verhalten sogenannter unpolarisierter Elektroden gegen Wechselstrom. In: *Wie. Ann. Phys.* 67 (1899), S. 493-499
- [wdl97] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 4., völlig überarbeitete und erweiterte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. - ISBN 3-527-29481-3
- [whi54] WHIPPLE, R. T. P.: Concentration Contours In Grain Boundary Diffusion. In: *Philosophical Magazine* 45 (1954), S. 1225-1236
- [wie91] WIEMHÖFER, H.-D.: *Elektroden in der Festkörperelektrochemie : Grenzflächen, Potentiale und Messung von Transportgrößen*. Tübingen, Universität, Habilitationsschrift, 1991
- [wie97] WIEMHÖFER, H.-D.; HAUBER, T.; STROETMANN, B.: Study of Fast Grain Boundary Diffusion in Mixed Conducting Compounds by Impedance Spectroscopy. In: *Defect and Diffusion Forum Vols.* 143-147 (1997), S. 1323-1328.
- [woo61] WOOD, C.; HARRAP, V.; KANE, W. M.: Degeneracy in Ag₂Te. In: *Physical Review* 121 (1961), Nr. 4, S.978-982
- [yan07] YANG, R.-J.; YEN, F.-S.; LIN, S.-M.; CHEN, C.-C.: Microstructure-controlled effects on temperature reduction of α -Al₂O₃ crystallite formation. In: *Journal of Crystal Growth* 299 (2007), Nr. 2, S. 429-435
- [yok61] YOKOTA, I.: On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to the Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors. In: *J. Phys. Soc. Japan* 16 (1961), S. 2213-2223
- [yok62] YOKOTA, I.; MIYATANI, S.: Low-Frequency Characteristics of Mixed Conductors. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 1 (1962), Nr. 3, S. 144-147
- [yok66] YOKOTA, I.: On the Deviation from the Einstein Relation Observed for Diffusion of Ag⁺ Ions in α -Ag₂S and Others. In: *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966), Nr. 3, S. 420-423

Abkürzungsverzeichnis & Liste der verwendeten Symbole

\ominus	Standardzustand: Temperatur 298,15 K, Druck 1,013 bar. [wdl97] S. 43, 376
0	allgemein irgendein Standardzustand, der nicht auf ein bestimmtes p oder T festgelegt ist, sondern dem Problem angepasst werden kann [wdl97] S.376
δ	Abweichung von der idealen Zusammensetzung in einer Summenformel; Dicke der Korngrenzen
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
ϕ	elektrisches Potential
$\mu_{Ag}(p)$	chemisches Potential von Ag in der Phase p
$\tilde{\mu}_{Ag^+}(p)$	elektrochemisches Potential von Ag^+ in der Phase p
ν	Sprungrate; Frequenz
σ	Leitfähigkeit
θ	Phasenwinkel in der Impedanzspektroskopie
Θ	Beugungswinkel in der Röntgenbeugung
ω	Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$
$a_{Ag^+}(p)$	Aktivität des Ions Ag^+ in der Phase p
d	Tag
<i>d</i>	Durchmesser eines Korns; Dicke der Probe
def	als Index: Defekt
e	Elementarladung $1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ als Index: Elektronen
ges	als Index: gesamt

h	Stunde
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	$h/2\pi$
i	imaginäre Einheit = $\sqrt{-1}$
i_x	elektrische Stromdichte für Teilchen x
ion	als Index: Ion
j_x	Teilchenstromdichte für Teilchen x
k	Wellenzahl
k_B	Boltzmann-Konstante
n	Konzentration; Elektronenkonzentration;
p	Konzentration von Defektelektronen
t	Zeit; Überföhrungszahl
u	Beweglichkeit
x	Ortskoordinate in x-Richtung
x	Stoffmengenanteil
y	Ortskoordinate in y-Richtung
z	Zahl der bei einem Redoxsystem auftretenden Elektronen
A	Fläche der Stirnseite einer Probe
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$)
C	Einheitenzeichen für die Einheit der Größe Ladung: Coulomb Schaltkreiszeichen für einen Kondensator
D	Komponentendiffusionskoeffizient
\tilde{D}	chemischer Diffusionskoeffizient
E	Spannung, synonym zu U
F	Faradaykonstante: 96.487 C/mol
G	freie Enthalpie
$\Delta_f G$	freie Bildungsenthalpie, Index f: formation
H	Enthalpie

$\Delta_f H$	Bildungsenthalpie, Index f: formation
I	Strom
I_{pol}	Polarisationstrom: Strom der durch die Zelle fließt, wenn U_{pol} an die Zelle angelegt wird
L	Schaltkreiszeichen für eine Spule
L	Länge (= Dicke) der Probe zwischen den Elektroden
N_i	Teilchendichte der Teilchen i
Q	Ladung
R	Schaltkreiszeichen für Widerstand
R	allgemeine Gaskonstante: 8,31441 J/(K·mol)
S	Entropie
$\Delta_f S$	Bildungsentropie, Index f: formation
T	Temperatur
U	Spannung
U_{Bias}	Gleichspannung, der in einem Impedanzexperiment die Wechselspannung überlagert wird
U_{pol}	Polarisationsspannung: Gleichspannung, die an die Zelle angelegt wird.
U_{Zelle}	Zellspannung: An den Platin-Elektroden der Zelle abgegriffene Spannung
Z	Impedanz
Z'	Realteil der Impedanz (Wirkwiderstand)
Z''	Imaginärteil der Impedanz (Blindwiderstand)

Danksagung

Bei der experimentellen Arbeit im Labor und der Anfertigung dieser Schrift bin ich von vielen Seiten durch Ratschläge und/oder praktische Hilfe unterstützt worden. Hierfür möchte ich mich bei allen Beteiligten herzlich bedanken, insbesondere bei:

Herrn Prof. Dr. H.-D. Wiemhöfer für die Themenstellung, seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, seine gute Betreuung und seinen Rat in allen Fragen sowohl wissenschaftliche, als auch messtechnische Probleme betreffend und auch für die finanzielle Förderung der gesamten Promotionszeit.

Herrn Dr. T. Nilges, Herrn Dr. S. Lange und Frau Dipl.-Chem. Melanie Bawohl für ihre stete Diskussionsbereitschaft bei röntgenographischen Fragen, Fragen rund um das System Ag-Te-X und die Einweisung in der Abschmelzanlage.

Herrn Dr. S. Lange für die freundliche zur Verfügungstellung der Substanz $\text{Ag}_{22}(\text{Te}, \text{I})_{12}$ und deren röntgenographischen Daten.

Herrn Dipl.-Chem. Falko Schappacher, Herrn Dr. S. Lange und Frau Dipl.-Chem. Melanie Bawohl für das freundliche Anfertigen von SEM- und EDAX-Aufnahmen.

Herrn Dr. N. Stolwijk für die Möglichkeit DSC-Messungen in seiner Gruppe durchzuführen zu lassen und Herrn Dipl. Phys. Jens Bastek für die Durchführung selbiger.

Den Mitarbeitern der Glasbläserei und der Feinmechanikwerkstatt (namentlich Herrn Manfred Krause) für ihre stete Hilfsbereitschaft, die zahlreichen guten Tipps, wenn man mal wieder mit „Ideen“ ankam und die Anfertigung und Reparatur all der wichtigen Geräte, ohne die diese Arbeit unmöglich gewesen wäre. Auch für die immer verständnisvolle und schnelle Bearbeitung der Anliegen möchte ich mich an dieser Stelle ausdrücklich

bedanken.

Herrn Dipl.-Chem. Andy Scheffer für die Durchführung der quantitativen Platin-Bestimmung.

Frau Dipl.-Chem. Anke Nehmelmann, Frau Caterina Metje, Frau Dr. S. Tiepolt, Herrn Dr. H.-G. Bremes und Herrn Dr. S. Lange für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis (ausdrücklich auch den ehemaligen Mitgliedern) für das nette Arbeitsklima und die Arbeit und das Leben inspirierende Gespräche - im Kaffeeraum und bei einigen „Administrationshilfen“.

Herrn Dr. J. Paulsdorf und Herrn Dr. F. Rocholl für die Zurverfügungstellung ihrer $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ -Files von denen ich viel lernen konnte. Herrn Dipl.-Chem. Lutz Kogel für das freundliche Ausleihen seines $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ -Buches.

Frau Dipl.-Chem. Nina Kolbe für die freundliche Kaffeeversorgung.

Frau Dr. Benedikte Roberz für die netten Gespräche und die Versorgung mit „Denkhilfen“ im Computerraum.

Den Arbeitskreisen Andersson, Buscher und Karst für allerlei nette und inspirierende Gespräche auf dem Flur.

Meinen Mitbewohnern Cornelia Ullrich, Sara Lohoff, Maike Braukmann und Philipp Stangier für die tagtägliche Unterstützung und das ausgesprochen nette und unkomplizierte Verhältnis in der WG.

Den vielen Menschen, die nicht namentlich erwähnt sind, mir aber durch viele Kleinigkeiten weiter geholfen haben.

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern, Geschwistern und Sabine danken, deren stete Unterstützung, Begleitung und Anteilnahme mir in der gesamten Promotionszeit und in der Zeit des Zusammenschreibens sehr viel bedeutet hat.

A Simulation der Modelle A und B

Auf den folgenden Abbildungen ist die reduzierte Gesamtimpedanz ($Z_{\text{red,ges}}$) simuliert. Diese ergibt sich aus einer Parallelschaltung von reduzierter Korngrenzimpedanz ($Z_{\text{red,gb}}$) nach Modell A und B und reduzierter Kornimpedanz ($Z_{\text{red,b}}$) nach Glg. 2.47.

Dabei wurde als obere Grenze für die Größe der Körner die halbe Probenlänge angenommen, so dass die Probe in diesem Grenzfall aus zwei übereinander liegenden Körnern besteht. Als untere Grenze wurde die Korngröße ausgewählt bei der die Gesamtimpedanz schon bei mittlere Diffusionskoeffizienten ($\tilde{D}_{\text{gb}} \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) allein durch die Korngrenzimpedanz bestimmt wird.

Für den Diffusionskoeffizienten der Korngrenze wurde als untere Grenze ein Wert von $\tilde{D}_{\text{gb}} = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ gewählt. Dieser Wert ist im Vergleich zum gewählten Diffusionskoeffizienten der Körner ($\tilde{D}_{\text{b}} = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) noch schnell genug, so dass die Voraussetzung für paralleles Eindiffundieren in die Körner von der Seite der Korngrenze her angenommen werden kann.

Die Anordnung der Grafiken entspricht von links nach rechts zunehmender Korngröße $d = (0, 2; 20; 500) \mu\text{m}$ und von oben nach unten abnehmendem Diffusionskoeffizienten der Korngrenzen $\tilde{D}_{\text{gb}} = (10^{-1}; 10^{-3}; 10^{-7}) \text{ cm}^2/\text{s}$, so dass in der Abbildung oben links (Abb. A.1) die Ergebnisse für kleine Körnern und schnelle Korngrenzdifffusion dargestellt sind. Dementsprechend sind in der Abbildung unten rechts (Abb. A.9) die Ergebnisse für große Körner und langsamere Korngrenzdifffusion dargestellt.

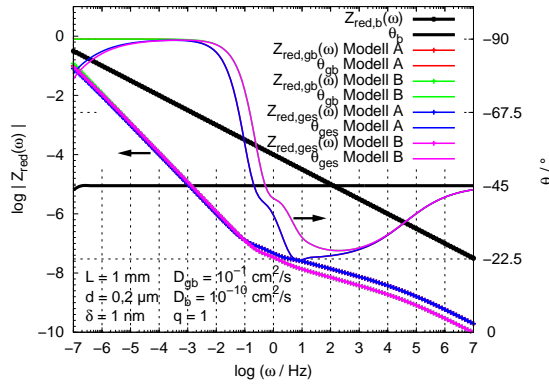


Abb. A.1: $Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 0,2 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$

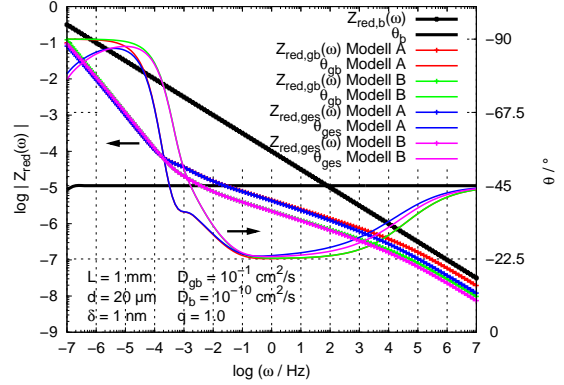


Abb. A.2: $Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 20 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$

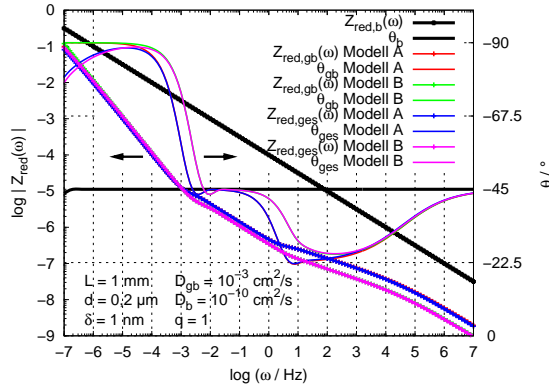


Abb. A.3: $Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 0,2 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$

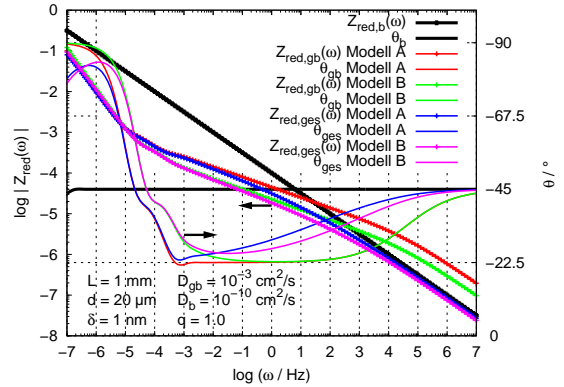


Abb. A.4: $Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 20 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$

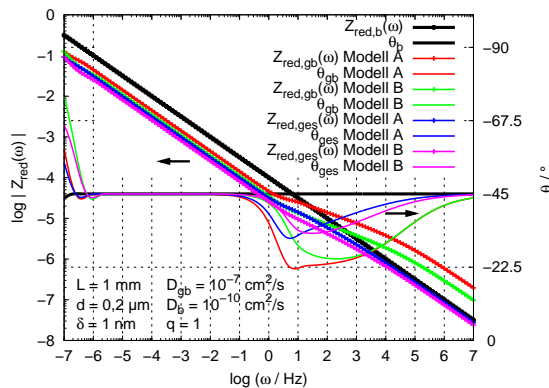


Abb. A.5: $Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 0,2 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$

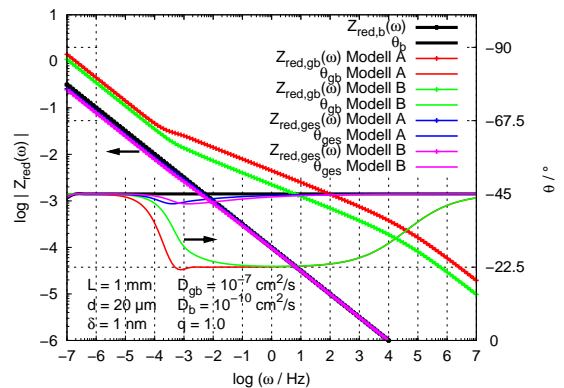


Abb. A.6: $Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 20 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$

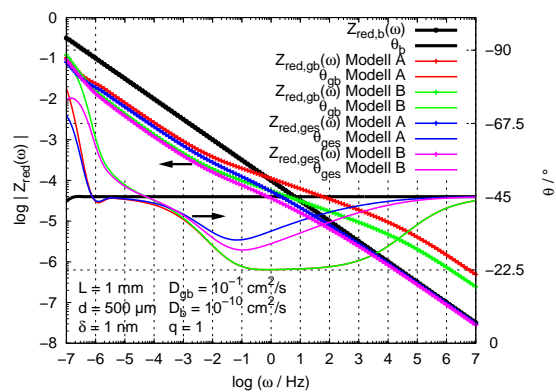


Abb. A.7: $Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 500 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$

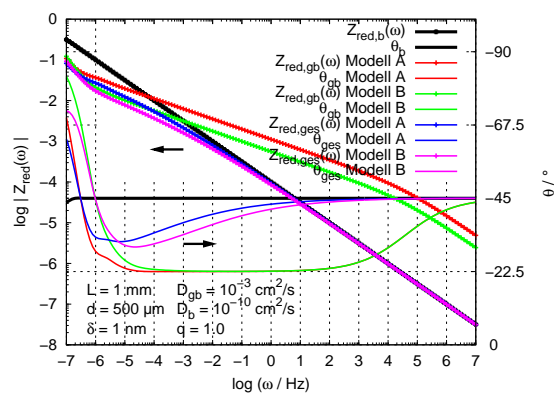


Abb. A.8: $Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 500 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$

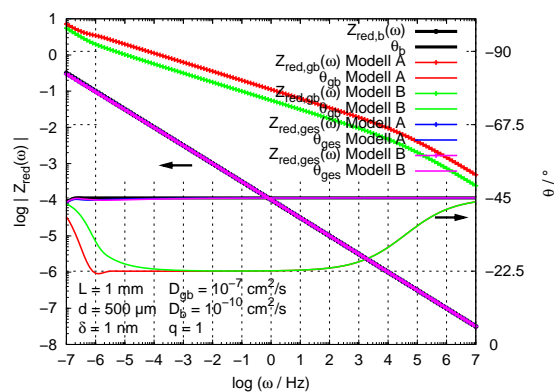


Abb. A.9: $Z_{gb} \parallel Z_b$ mit $d = 500 \mu\text{m}$ und $\tilde{D}_{gb} = 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$

B Guinieraufnahmen

Die folgende Abschnitt enthält gemessene Pulverdiffraktogramme und zum Vergleich aus Literaturdaten theoretisch berechnete Diffraktogramme der synthetisierten Substanzen. Die Berechnung der simulierten Diffraktogramme erfolgte auf Basis der mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmten Strukturmodelle, die der ICSD-Datenbank entnommen sind. Die berechneten Diffraktogramme sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit negativen Intensitäten aufgetragen.

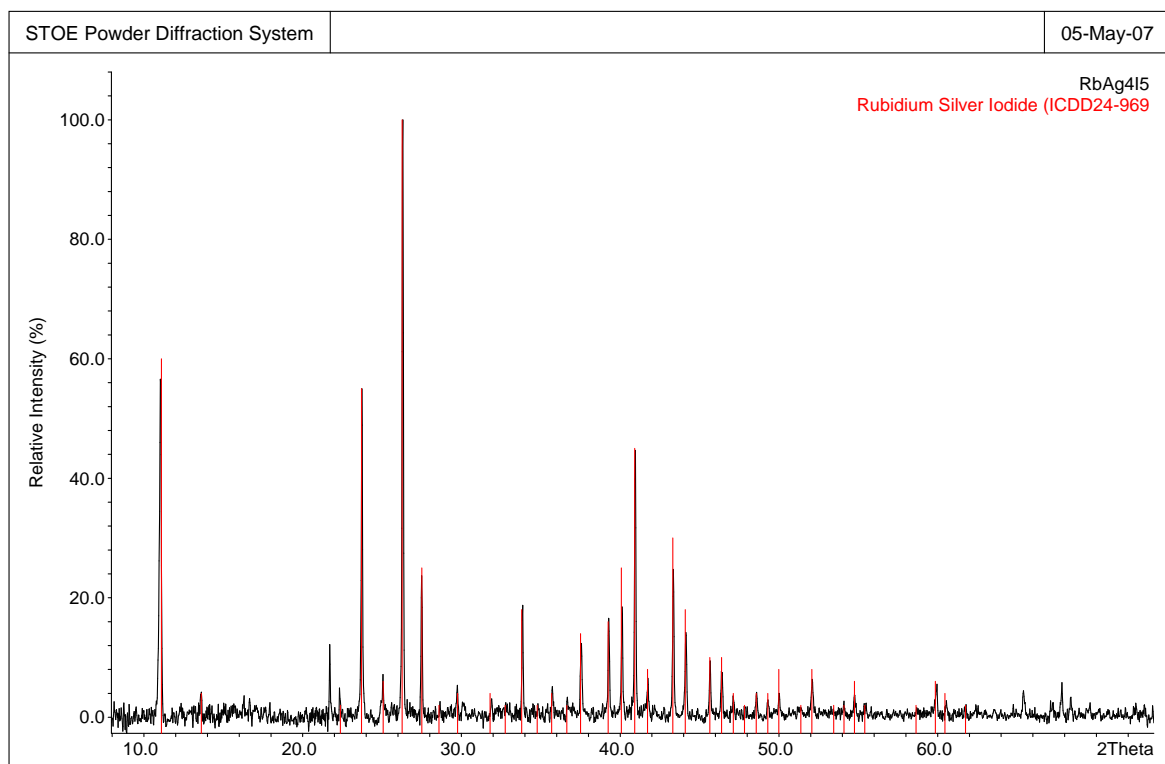


Abb. B.1: RbAg₄I₅ (oben) im Vergleich mit ICDD 24-968 (unten)

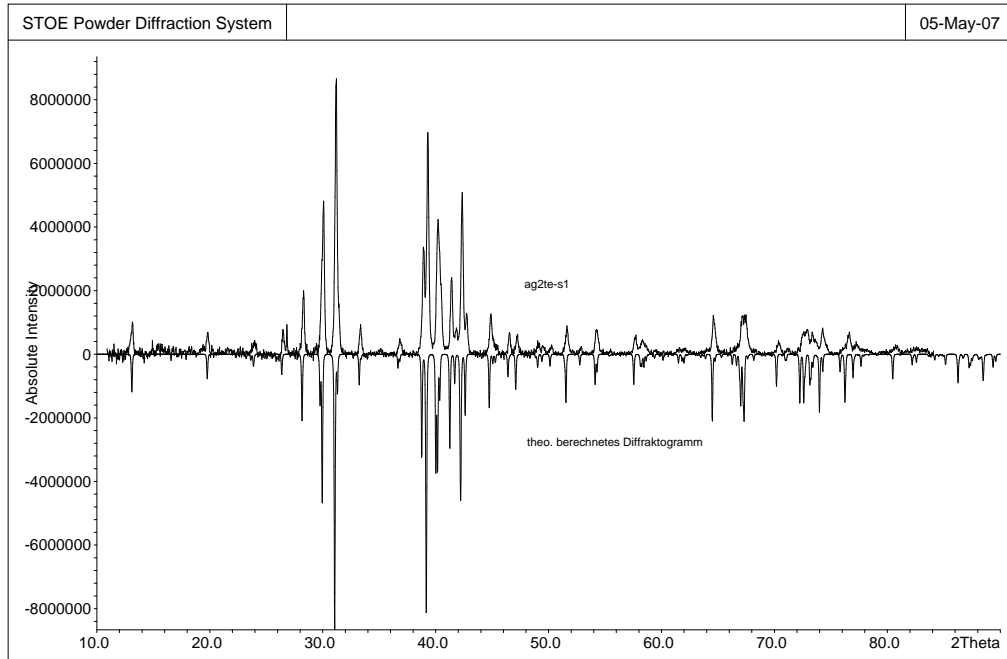


Abb. B.2: ag2te-s1 (Ag_{2+δ}Te, oben) im Vergleich mit theo. Berechnetem aus ICSD (unten)

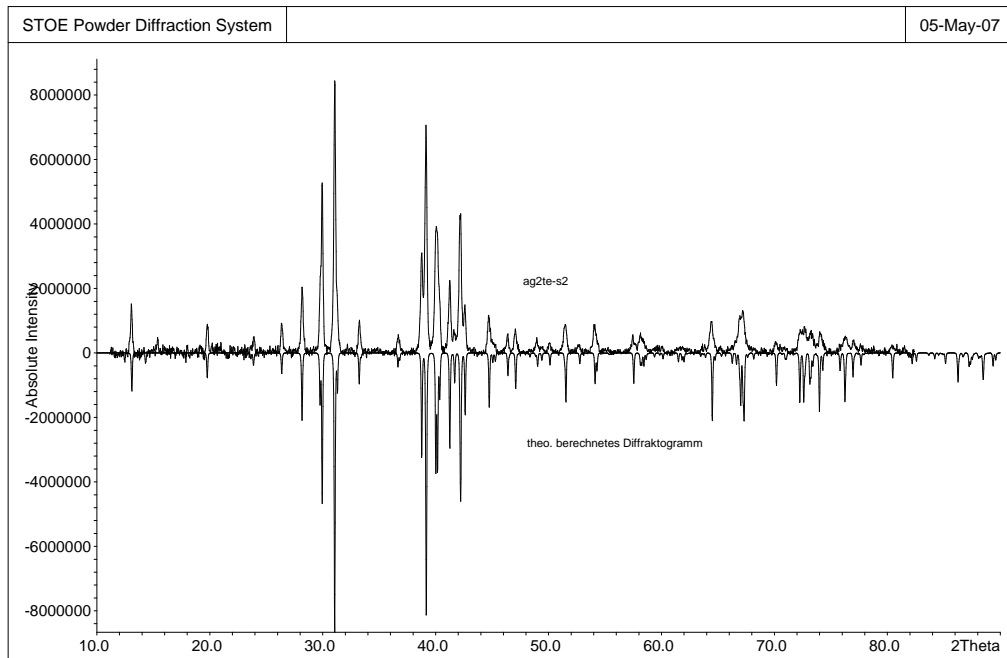


Abb. B.3: ag2te-s2 (Ag_{2+δ}Te, oben) im Vergleich mit theo. Berechnetem aus ICSD (unten)

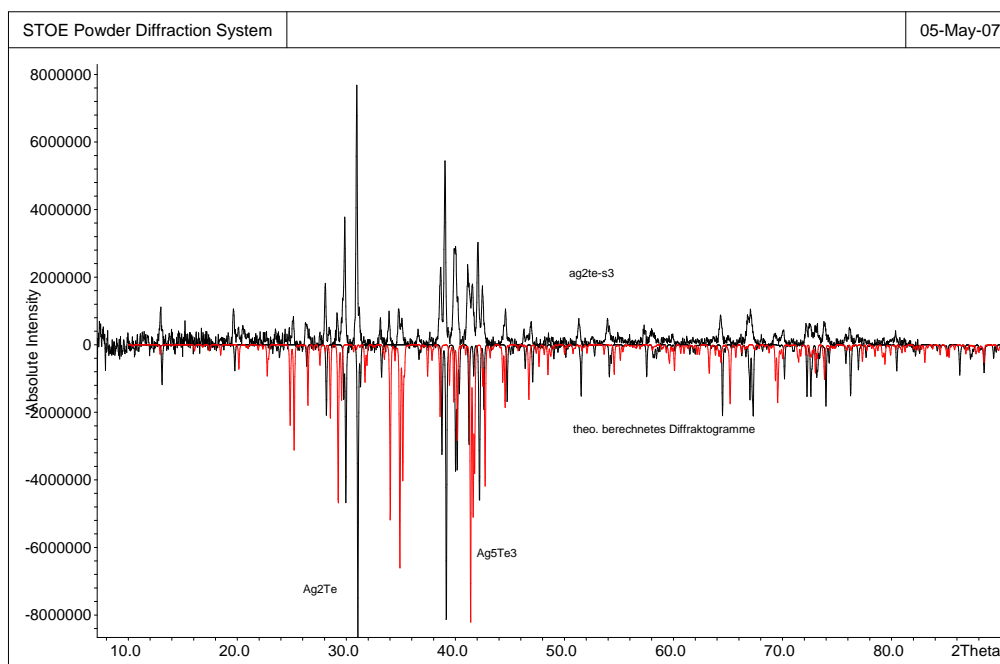


Abb. B.4: ag2te-s3 (Gemisch aus $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ und $\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$, oben) im Vergleich mit theo. Berechneten aus ICSD (unten)

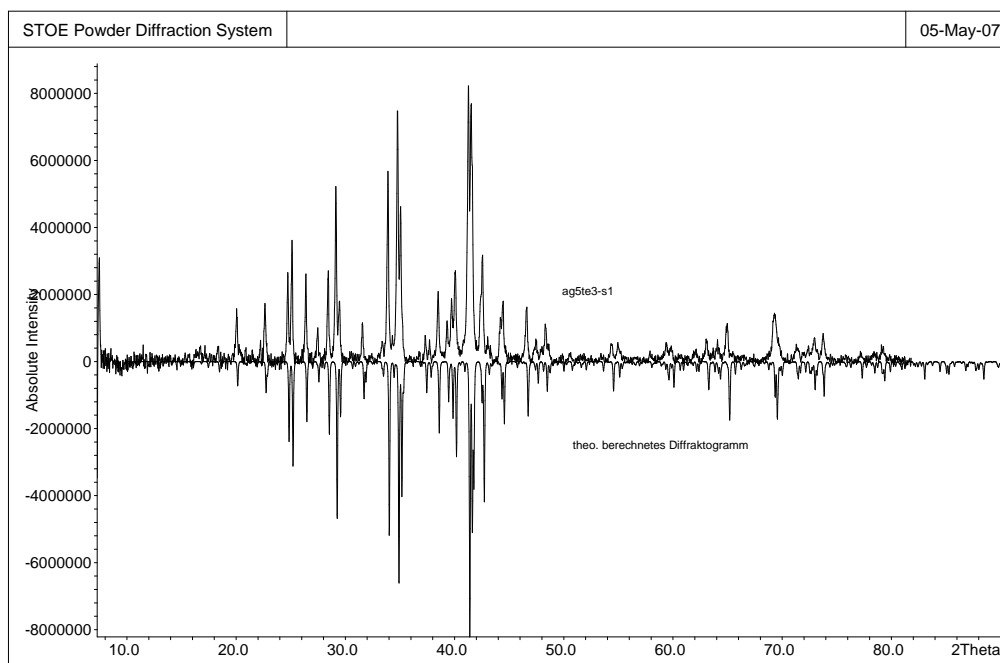


Abb. B.5: ag5te3-s1 ($\text{Ag}_{5+\delta}\text{Te}_3$, oben) im Vergleich mit theo. Berechneten aus ICSD (unten)
s.a.[pet96]

C SEM-Aufnahmen

Vergleichende Abbildungen der SEM-Aufnahmen der Proben ag2te-s1_p03 (Pulverpressling, obere Abbildung) und ag2te-s2_p01 (aus eindimensionalem Wachstum hervorgegangen, untere Abbildung) bei verschiedenen Vergrößerungen:

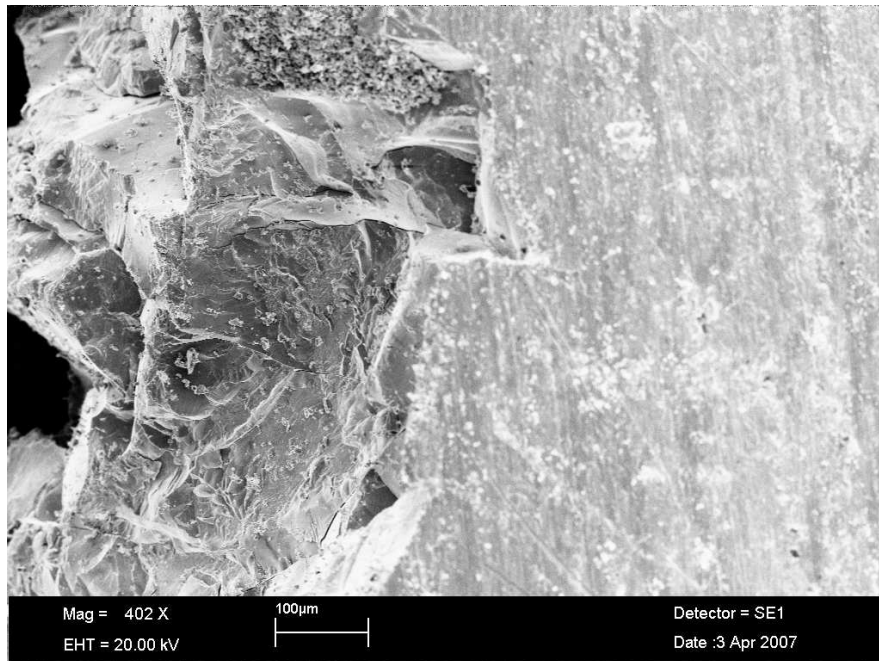


Abb. C.1: Probe ag2te-s2_p01: Aufnahme einer Abbruchkante; rechte Bildhälfte: geschliffene Oberfläche der Probe

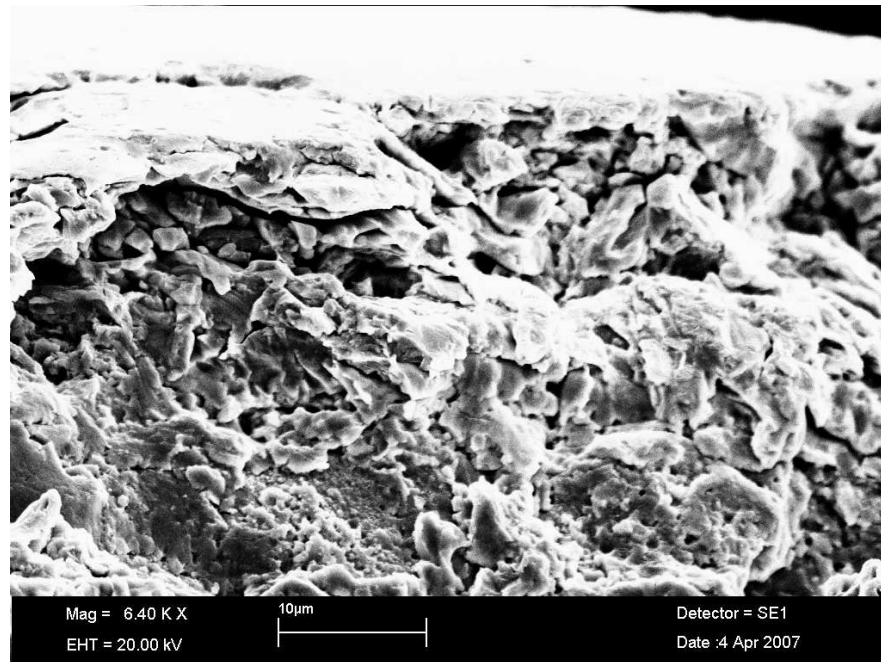


Abb. C.2: Probe ag2te-s1_p03: Aufnahme einer Abbruchkante; obere Bildhälfte: geschliffene Oberfläche der Probe

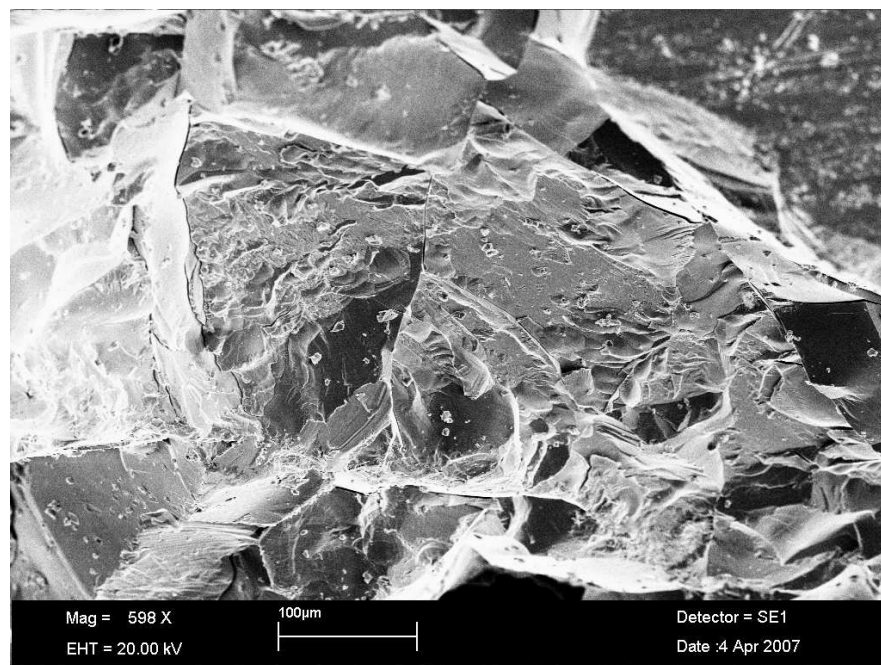


Abb. C.3: Probe ag2te-s2_p01: Aufnahme einer Abbruchkante; gleiche Stelle, anderer Blickwinkel als in Abb. C.1 - oben rechts: geschliffene Oberfläche der Probe

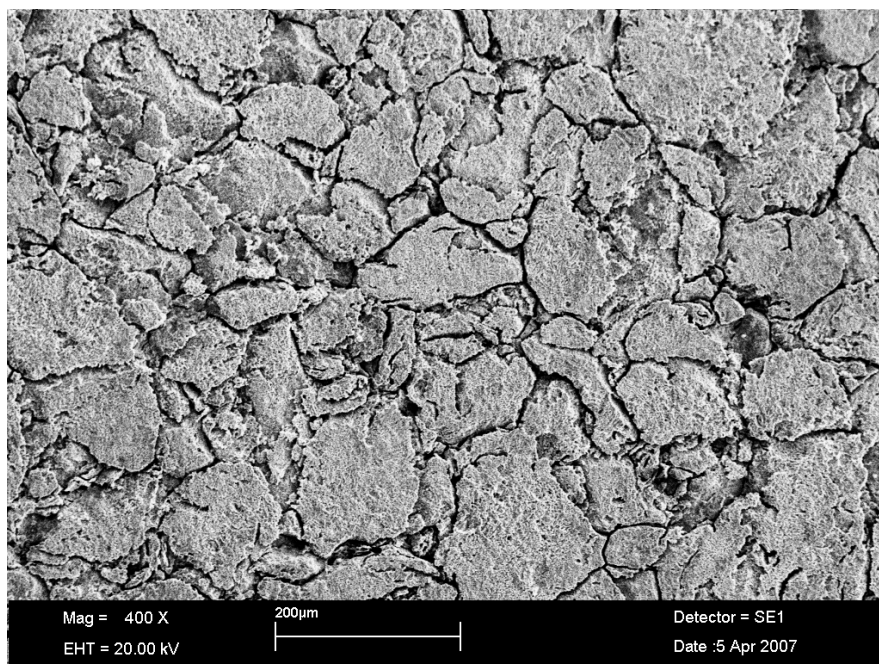


Abb. C.4: Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche

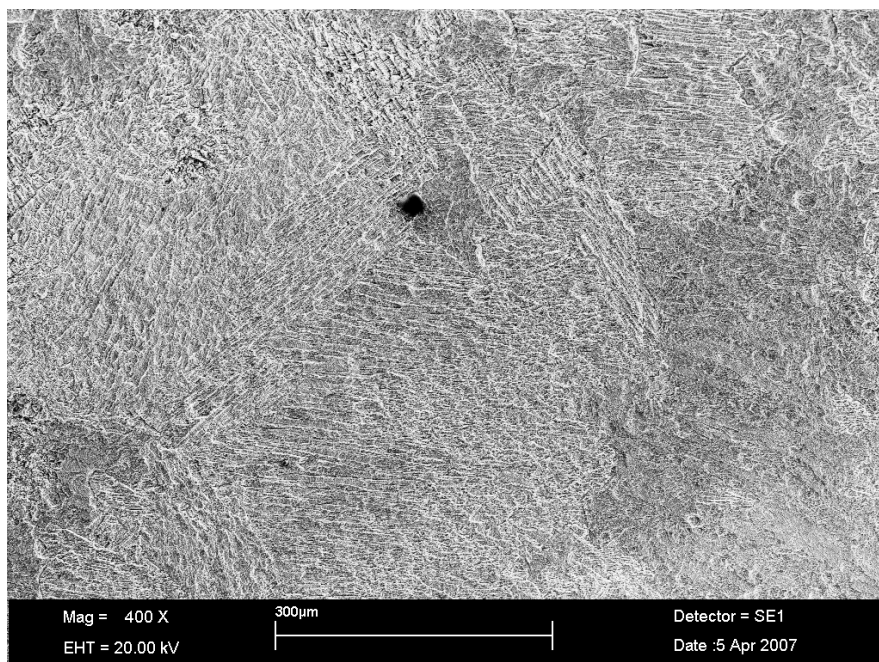


Abb. C.5: Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche

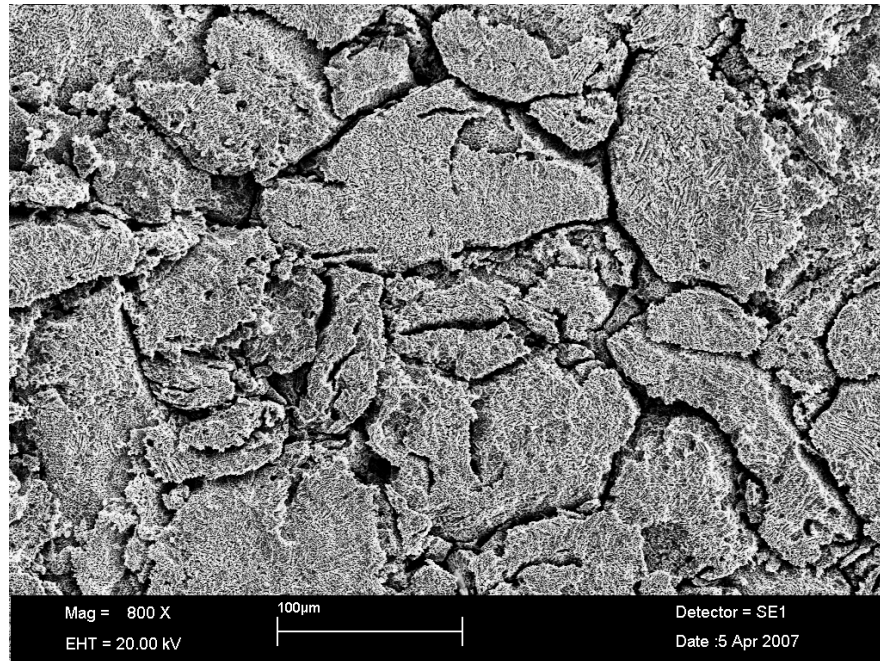


Abb. C.6: Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche

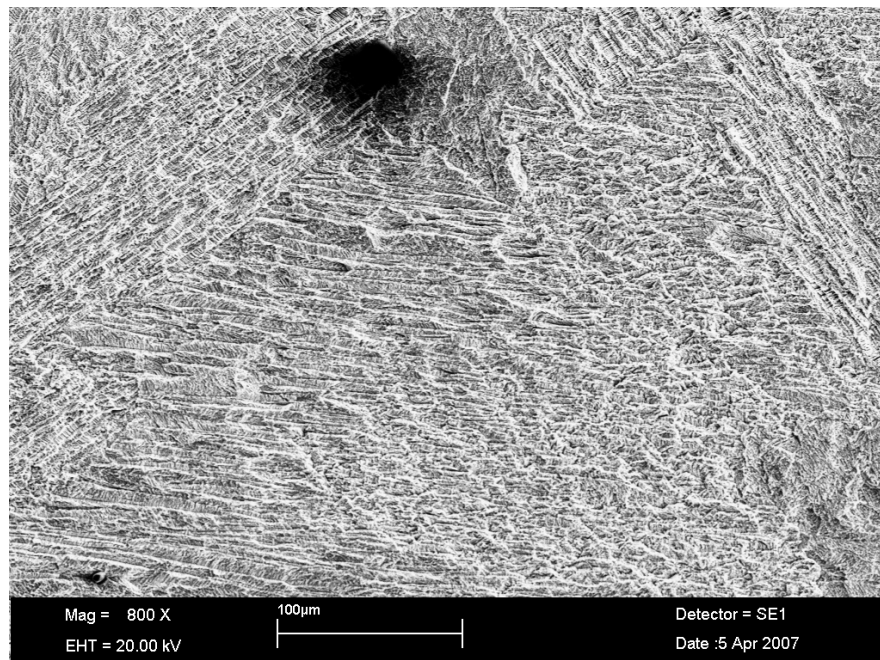


Abb. C.7: Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche

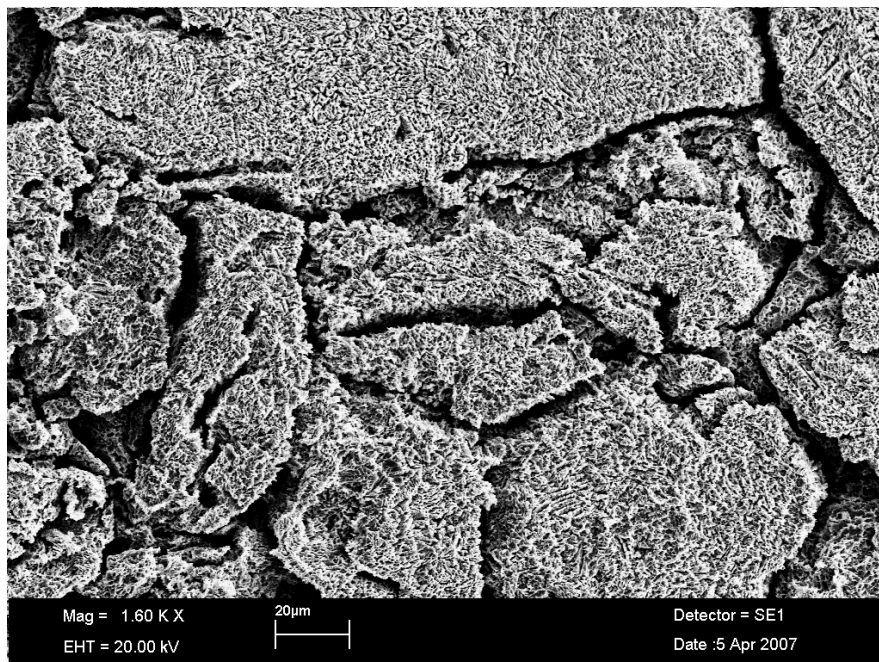


Abb. C.8: Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche

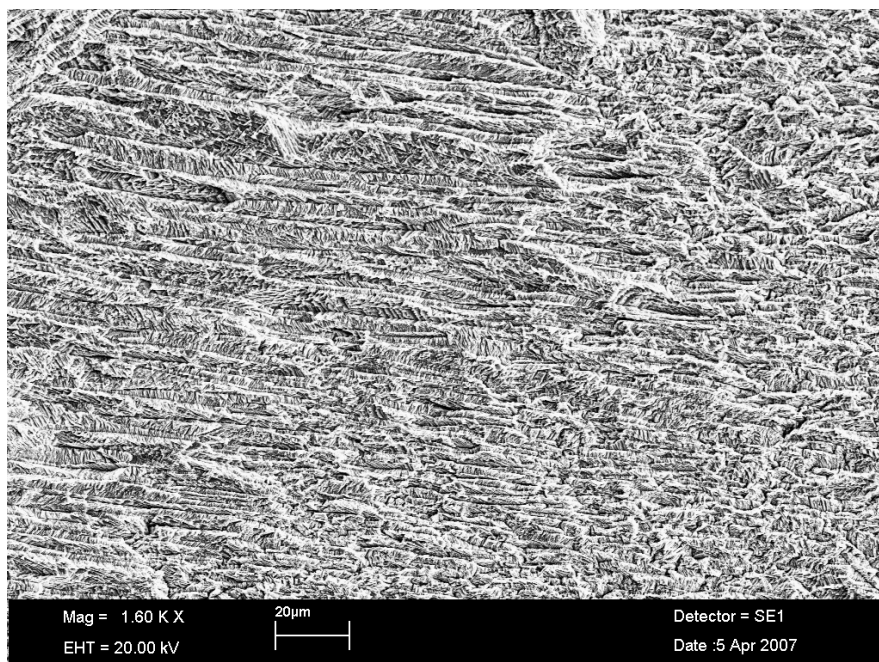


Abb. C.9: Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche

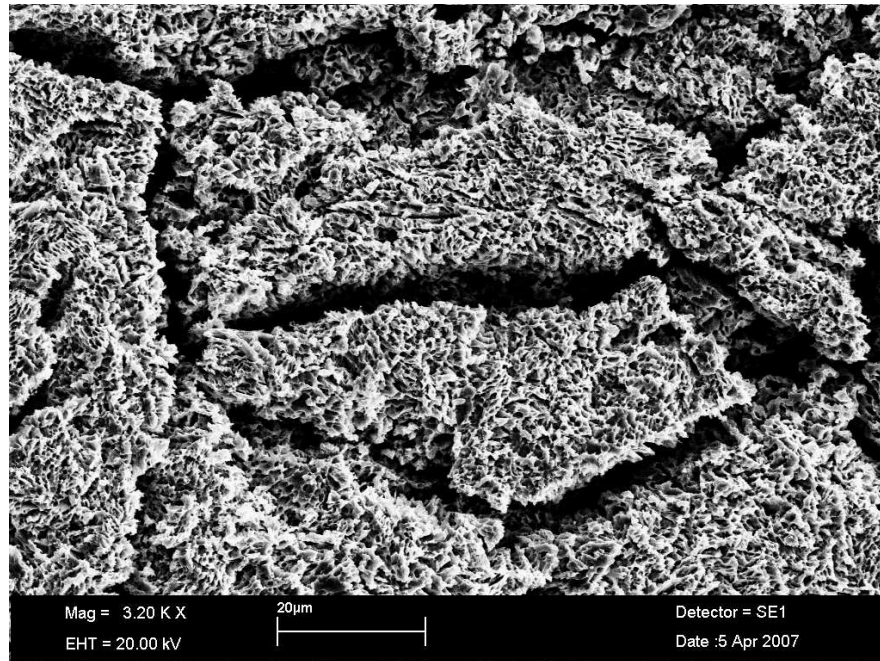


Abb. C.10: Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche

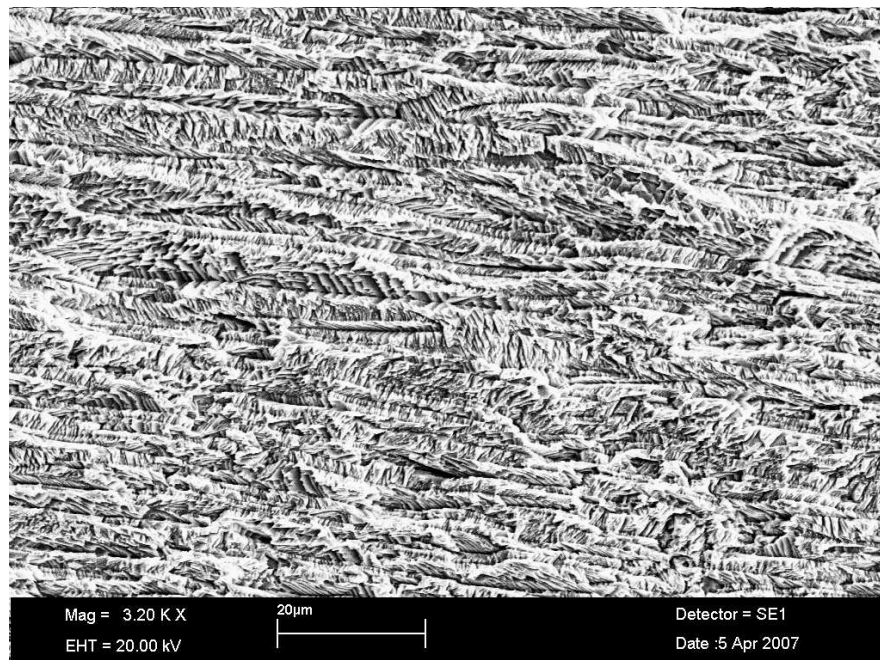


Abb. C.11: Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche

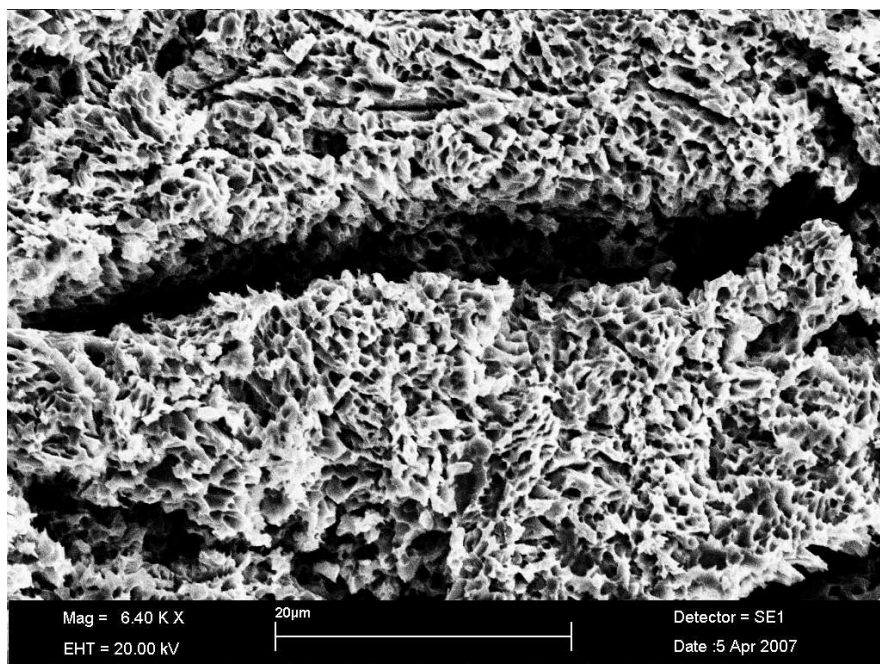


Abb. C.12: Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche

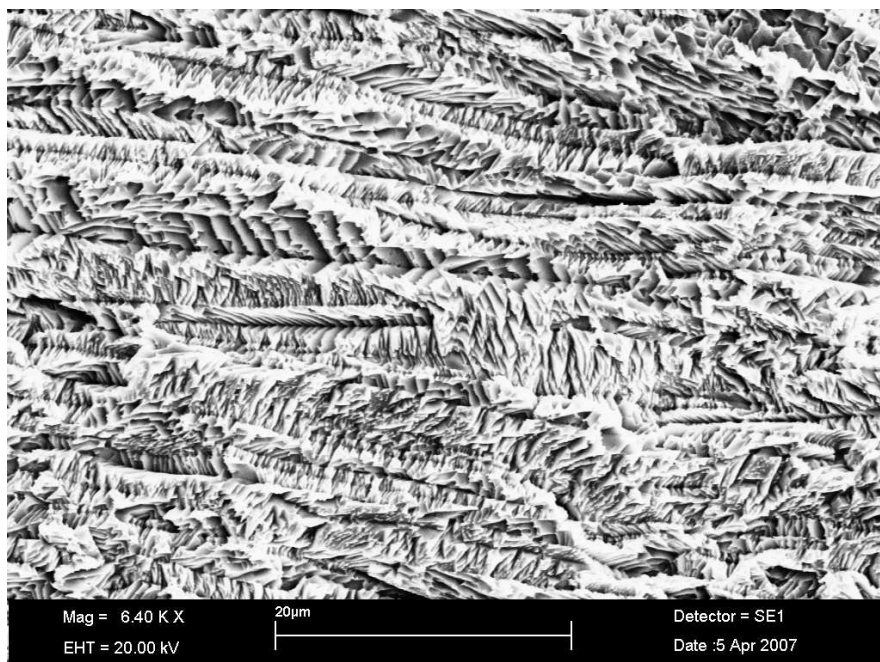


Abb. C.13: Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche

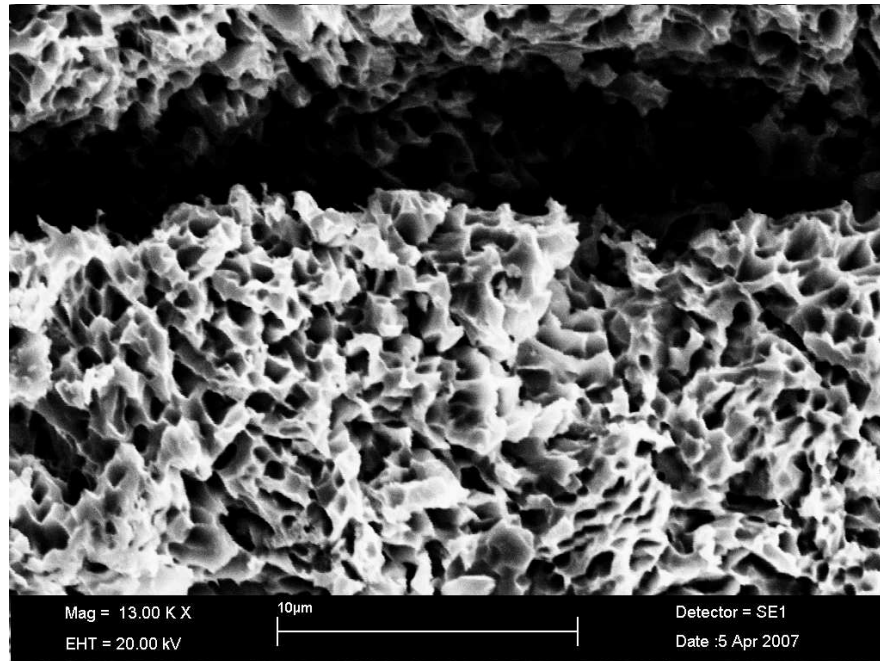


Abb. C.14: Probe ag2te-s1_p03: angeätzte Oberfläche

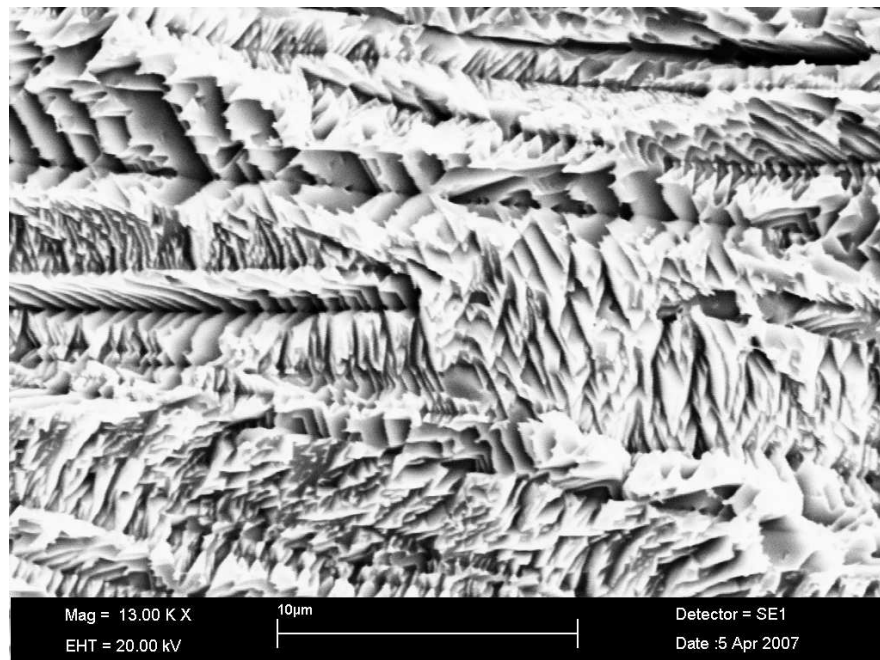


Abb. C.15: Probe ag2te-s2_p01: angeätzte Oberfläche

D DSC-Messungen

Abbildung von DSC-Messungen der verschiedenen Substanzen:

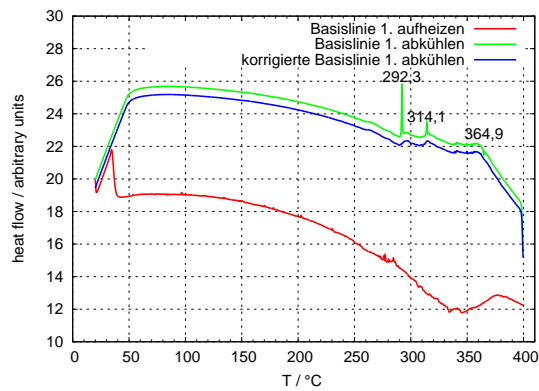


Abb. D.1: Basislinie: Aufheizen und abkühlen. Die Abkühlkurve ist der Übersichtlichkeit halber um 0.3 Einheiten gegenüber der Korrigierten dargestellt

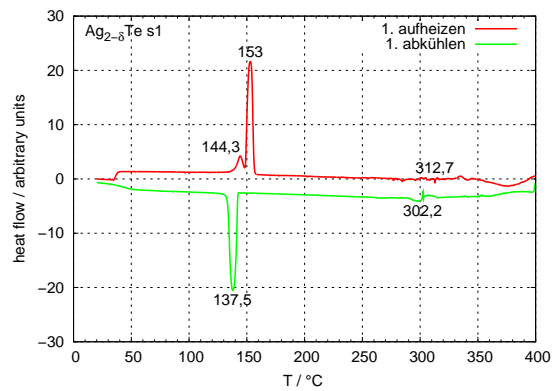


Abb. D.2: DSC-Messung der Substanz $ag2te-s1$

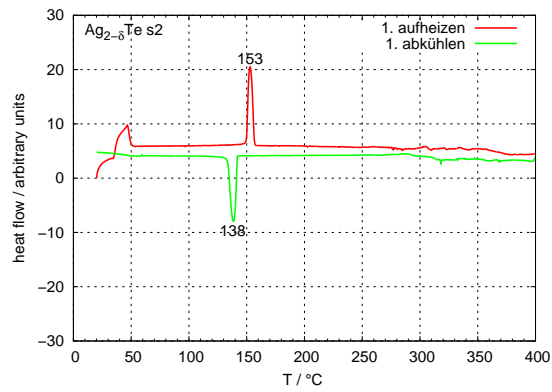


Abb. D.3: DSC-Messung der Substanz ag2te-s2

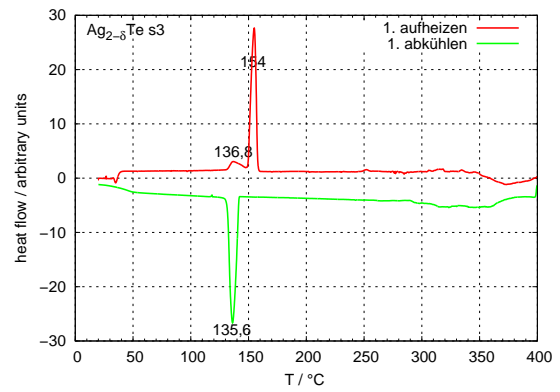


Abb. D.4: DSC-Messung der Substanz ag2te-s3

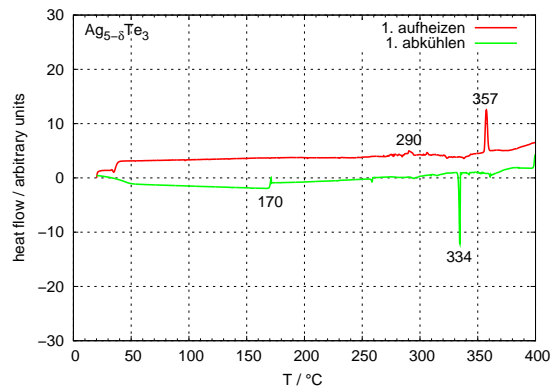


Abb. D.5: DSC-Messung der Substanz ag5te3-s1

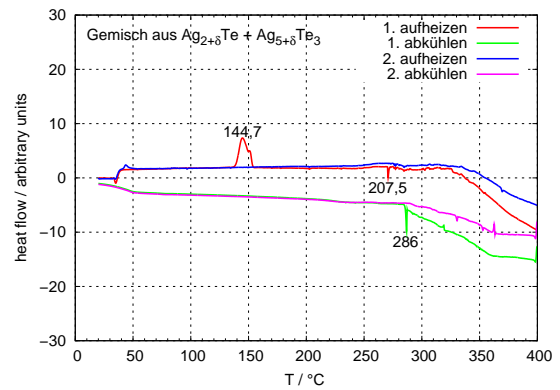


Abb. D.6: DSC-Messung eines 2:1 Gemisches der Substanzen ag2te-s2 und ag5te3-s1

E Polarisations-Messungen

Abbildungen von Polarisations-Messungen der verschiedenen Substanzen:

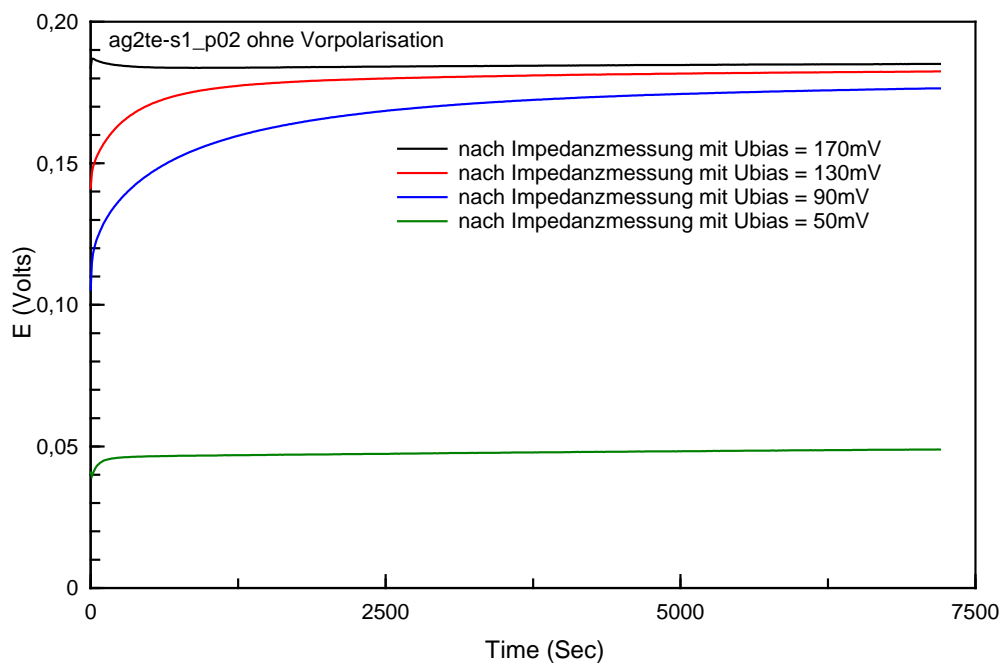


Abb. E.1: Probe ag2te-s1_p02: U-t-Graphen nach Impedanzmessung mit $U_{\text{Bias}} = (170, 130, 90, 50)\text{ mV}$ ohne Vorpolarisation

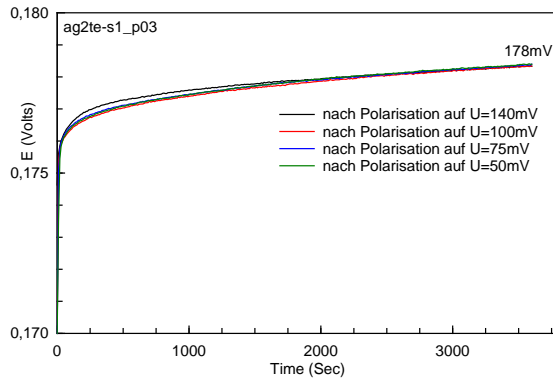


Abb. E.2: Probe ag2te-s1_p03: U-t-Graphen nach Polarisation

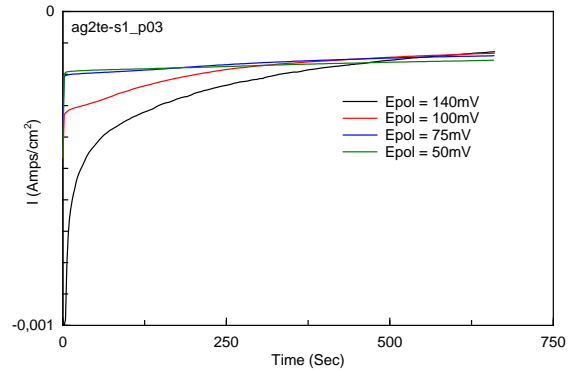


Abb. E.3: Probe ag2te-s1_p03: I-t-Graphen während Polarisation

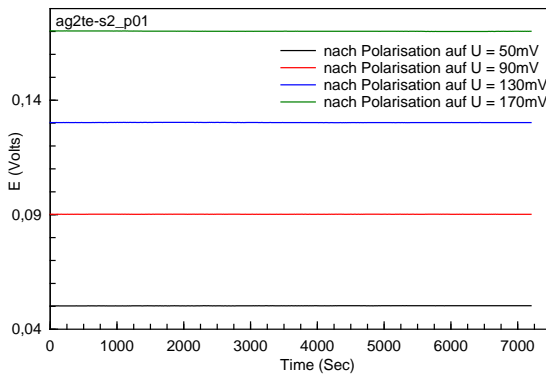


Abb. E.4: Probe ag2te-s2_p01: U-t-Graphen nach Polarisation

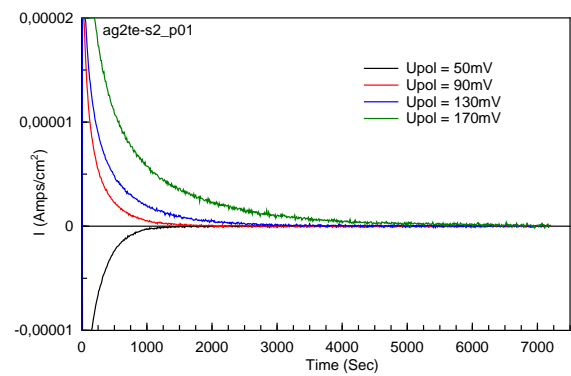


Abb. E.5: Probe ag2te-s2_p01: I-t-Graphen während Polarisation

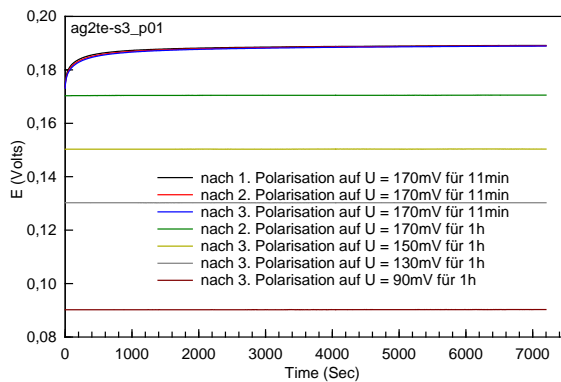


Abb. E.6: Probe ag2te-s3_p01: ausgewählte U-t-Graphen nach Polarisation

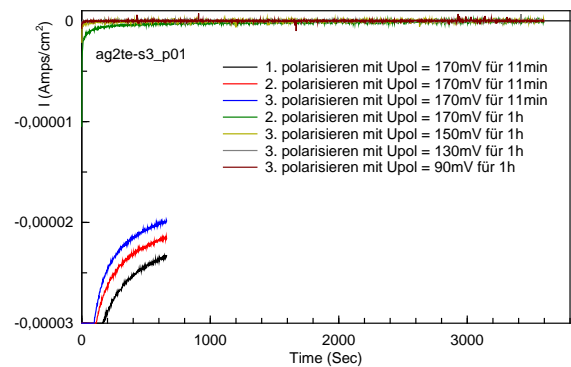


Abb. E.7: Probe ag2te-s3_p01: ausgewählte I-t-Graphen während Polarisation

F Impedanz-Messungen

Abbildungen von Impedanz-Messungen der verschiedenen Substanzen:

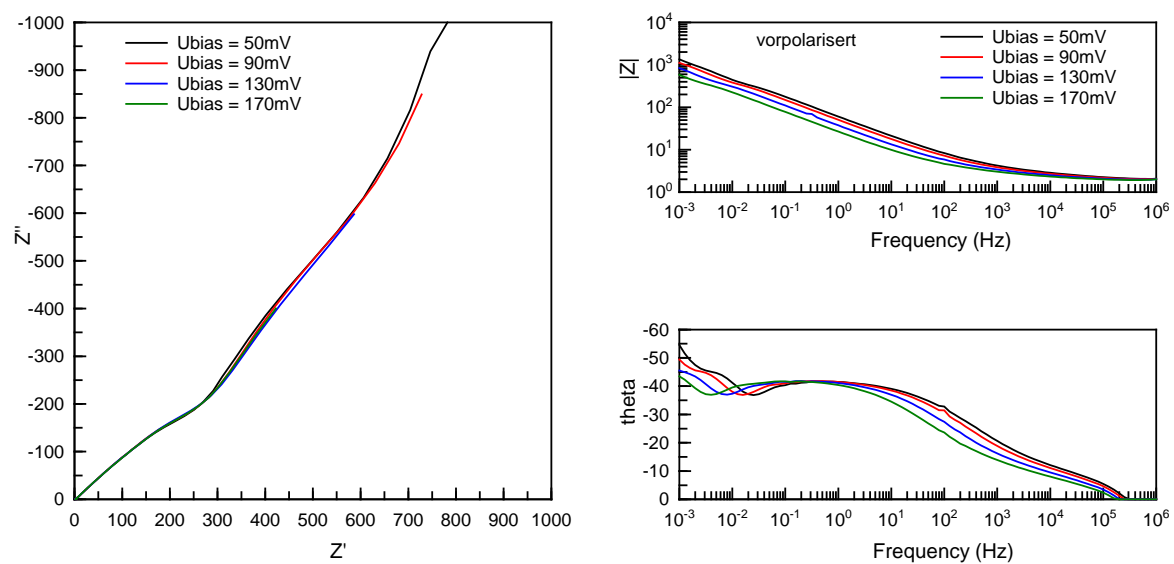


Abb. F.1: Probe ag2te-s1_p02: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (170, 130, 90, 50)\text{ mV}$, $T = 100^\circ\text{C}$
- mit Vorpolarisation ($t_{\text{pol}} = 2\text{ h}$)

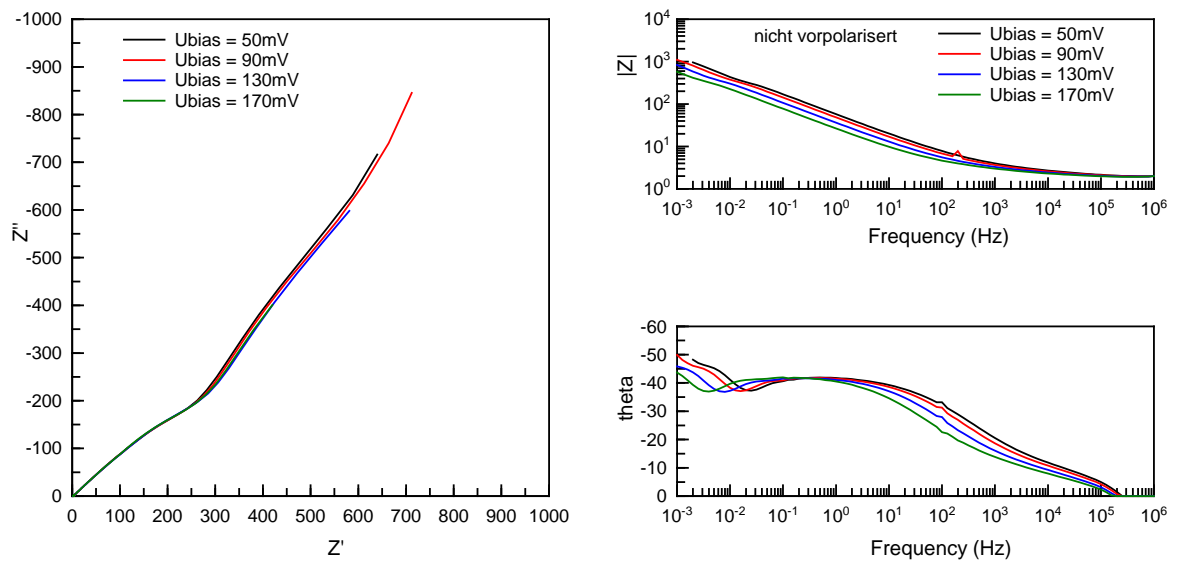


Abb. F.2: Probe ag2te-s1_p02: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (170, 130, 90, 50) \text{ mV}$, $T = 100^\circ\text{C}$
- ohne Vorpolarisation

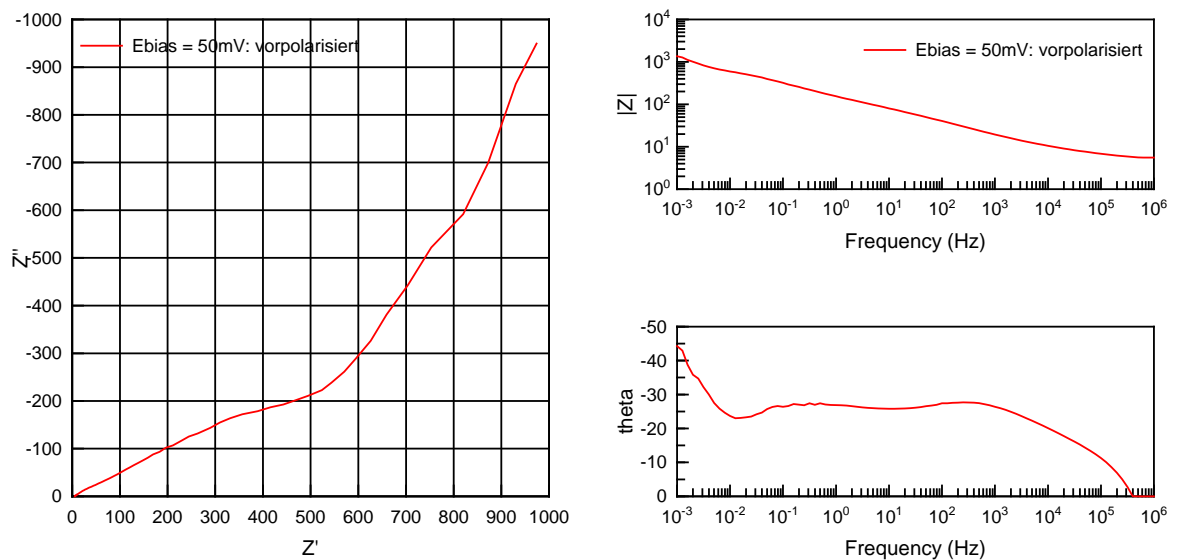


Abb. F.3: Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = 50 \text{ mV}$ (1 h vorpolarisiert)
 $T=100^\circ\text{C}$

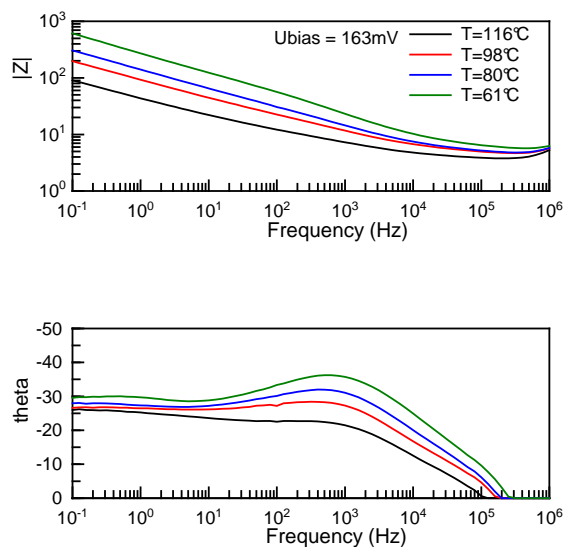


Abb. F.4: Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = 163 \text{ mV}$, $T = (116, 98, 80, 61)^\circ\text{C}$

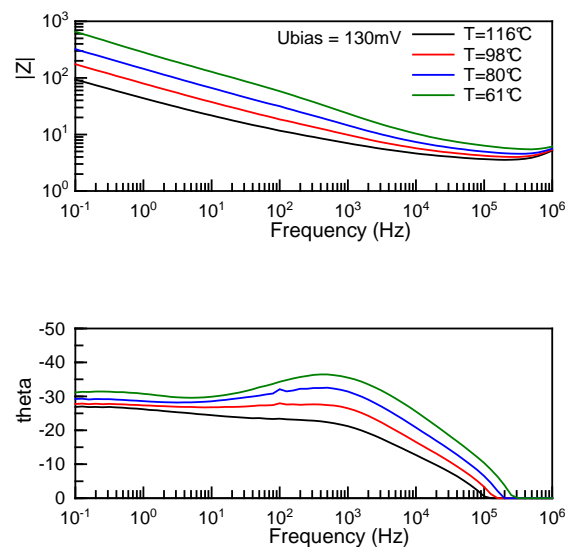


Abb. F.5: Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = 130 \text{ mV}$, $T = (116, 98, 80, 61)^\circ\text{C}$

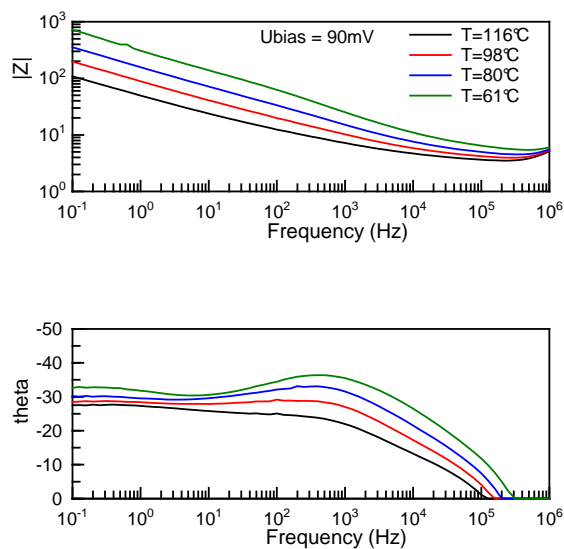


Abb. F.6: Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = 90 \text{ mV}$, $T = (116, 98, 80, 61)^\circ\text{C}$

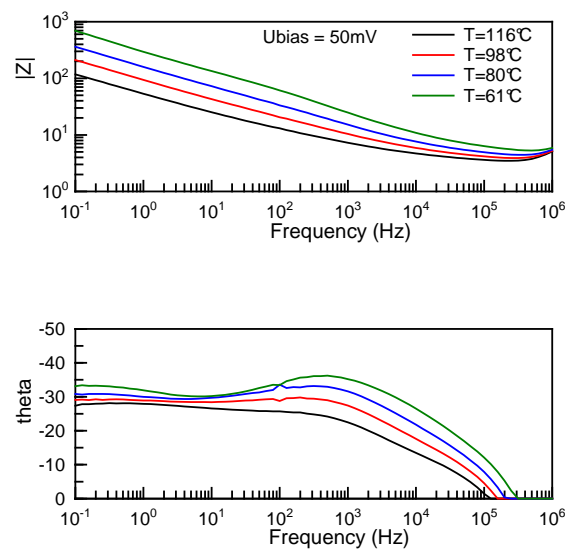


Abb. F.7: Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = 50 \text{ mV}$, $T = (116, 98, 80, 61)^\circ\text{C}$

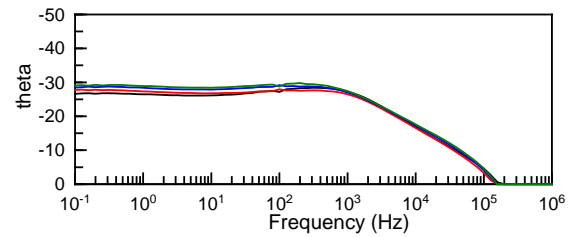
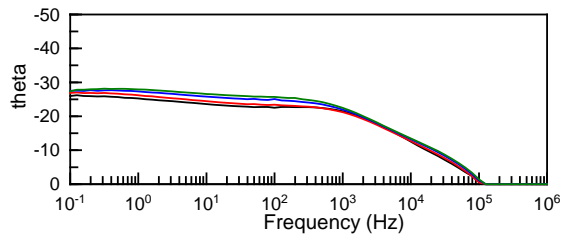
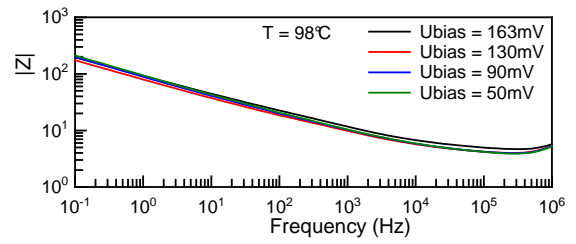
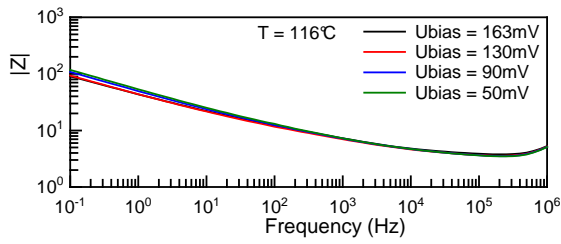


Abb. F.8: Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (163, 130, 90, 50) \text{ mV}$, $T = 116^\circ\text{C}$

Abb. F.9: Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (163, 130, 90, 50) \text{ mV}$, $T = 98^\circ\text{C}$

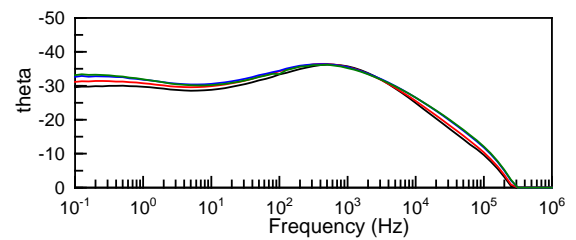
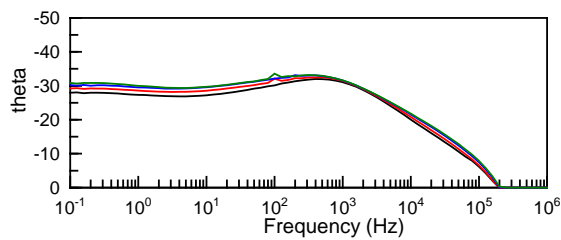
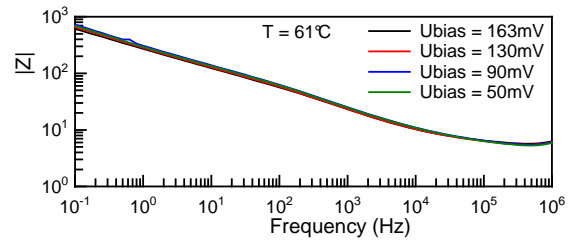
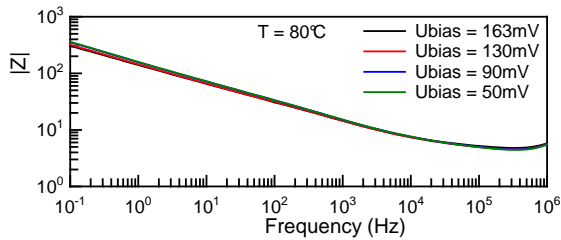


Abb. F.10: Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (163, 130, 90, 50) \text{ mV}$, $T = 80^\circ\text{C}$

Abb. F.11: Probe ag2te-s1_p03: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (163, 130, 90, 50) \text{ mV}$, $T = 61^\circ\text{C}$

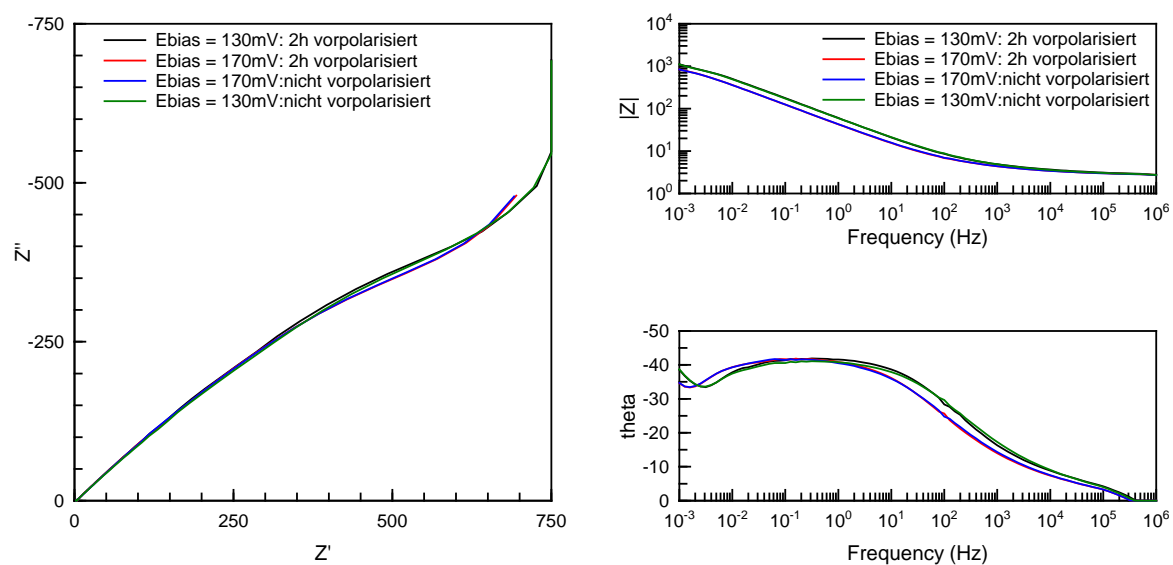


Abb. F.12: Probe ag2te-s2_p01: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (130, 170)$ mV, $T = 100^\circ\text{C}$ - mit und ohne Vorpolarisation

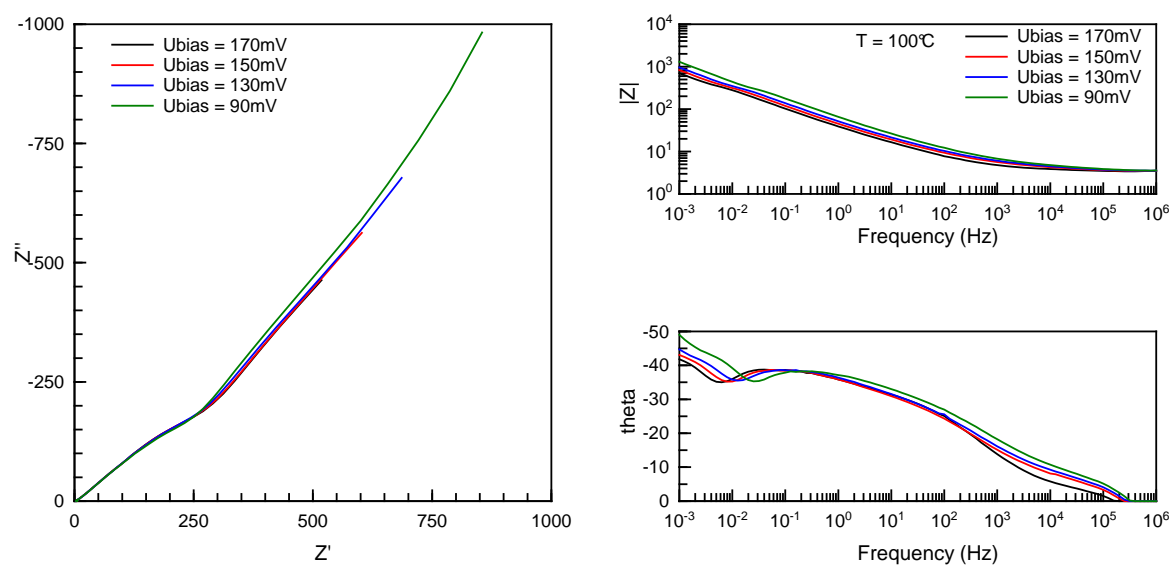


Abb. F.13: Probe ag2te-s3_p01: Impedanzmessung $U_{\text{pol}} = (170, 150, 130, 90)$ mV, $T = 100^\circ\text{C}$ - mit Vorpolarisation

G verwendete Software

Für die Entstehung dieser Arbeit und der präsentierten Ergebnisse sind verschiedenste Software-Produkte zum Einsatz gekommen. Im einzelnen:

Für die Impedanz- und Polarisationsmessungen:

- Scribner: Coreware, Coreview, ZPlot, ZView in der Version 2.9c

Für die Aufnahme, Auswertung und Darstellung der Röntgen- und Kristallstrukturdaten:

- Raytest Isotopenmeßgeräte GmbH: BASReader, Version 3.14
- Raytest Isotopenmeßgeräte GmbH: AIDA, Version 3.21.001
- Marcus Eschen: winProfile, Version 2005-09-29
- STOE: Win XPOW, Version 1.2
- Crystal Impact: Diamond, Version 3

Für die DSC-Messungen:

- PerkinElmer: Pyris, Version 8.0.0.0172

Für die Auswertung und grafische Darstellung der Messdaten:

- gnuplot version 4.0 patchlevel 0
- SUN: StarOffice 6.0, 7.0, 8.0
- Microcal Software: Origin, in den Versionen 6.0, 7.0G
- Adobe: Illustrator, in den Versionen 8.0, 10.0

Für die Simulationen der Modelle:

- Wolfram Research: Mathematica Version 5.0

- COMSOL Inc.: Comsol Multiphysics 3.3a

Für den Textsatz dieser Arbeit:

- $\LaTeX 2_{\epsilon}$
- TExnicCenter 1 Beta 7.01

H Parameter der Scribner-Software

H.1 Coreware

Parameter der Software „Coreware“ für eine Polarisations-Messung. Bei den durchgeführten Messungen wurden lediglich der Parameter Potential variiert, um auf verschiedene Zellpotentiale zu polarisieren.

```
File Type:                               CorrW Setup File - Version 2.0
Pstat Type:                              1287
Begin Pstat:                             1287
Pstat Title:                             Instrument #1
Current Range:                           0
Current Limit:                           0
Current LimitType:                       2
Sweep Type:                              1
Use Error Beep:                          0
Auxiliary Type:                          0
iR Comp. Type:                           0
iR Ohms:                                  0
iR Time:                                  27
iR Ratio:                                 255
LP Filter Type:                          1
Drift Correction:                        1
Null Correction:                         0
Pstat Bandwidth Type:                   2
Gstat Bandwidth Type:                   2
External Input:                         0
End Pstat:                               1287
Begin Information:                       Cell Information
Surface Area:                            1
Density:                                  0
Weight:                                   0
Polarity:                                 0
PolarityI:                               0
Corrosion Unit Type:                    0
Reference Type:                          0
Reference Potential:                     0
User-Defined Potential:                  0
Stern-Geary:                             26
End Information:                         Cell Information
Experiment Type:                         0
Begin Experiment:                        Open Circuit [2 Hour][default] U-t_2h.cor
Data File:                               U-t_2h.cor
Data Append:                             0
Comment Lines:                           0
```

```

Total Time:                2
Time Units:                2
Measure Rate Type:        1
Measure Rate #1:          2000
Measure Rate #2:          1
Measure Rate #3:          0,1
Measure Rate #4:          2
Use Threshold:             0
Threshold E_Min:          -15
Threshold E_Max:          15
Threshold T_Min:          0
Threshold T_Max:          100
Threshold Delta:          5
Threshold Time:           60
Axes Type:                 0
Use Custom Pstat:         0
End Experiment:            Open Circuit [2 Hour][default] U-t_2h.cor
Experiment Type:          1
Begin Experiment:         Potentiostatic [0,13 Ref;2 Hour][default] pol_2h.cor
Data File:                pol_2h.cor
Data Append:              0
Comment Lines:            0
Potential:                0,13
Potential Type:           1
Total Time:                2
Time Units:                2
Measure Rate Type:        1
Measure Rate #1:          2000
Measure Rate #2:          1
Measure Rate #3:          0,1
Measure Rate #4:          2
Use Threshold:             0
Threshold I_Min:          -15
Threshold I_Max:          15
Threshold Delta:          5
Threshold Time:           60
Axes Type:                 1
Use Custom Pstat:         0
End Experiment:            Potentiostatic [0,13 Ref;2 Hour][default] pol_2h.cor

```

H.2 ZPlot

Parameter der Software „ZPlot“ für eine Impedanz-Messung. Bei den durchgeführten Messungen wurde lediglich der Parameter Potential-DC variiert.

```

ZPlot Setup File:         2.0
Begin Experiment:         0
Potential-DC:             0,05
Potential-DC Type:        1
Potential-AC:             20
Potential-Monitor Type:   0
Potential-Monitor TargetI:1
Potential-Monitor Limit:  3000
Potential-Monitor Error:  25
Current-DC:               0
Current-AC:               0,1
Current-Monitor Type:     0
Current-Monitor TargetE:  20

```

```

Current-Monitor Limit:    60
Current-Monitor Error:   25
vs Freq-Initial:         1000000
vs Freq-Final:           0,001
vs Freq-Lin/Log Type:    1
vs Freq-Linear Type:     1
vs Freq-Linear Interval: 100
vs Freq-Log Type:        0
vs Freq-Log Interval:    10
Harmonics:               3
PolE-Initial:            0
PolE-Final:               0,2
PolE-InitialType:        0
PolE-FinalType:          0
PolE-SweepRate:          1
PolE-SweepRateType:      0
PolE-DataRate:           5
PolE-SegmentNo:          2
PolE-IR:                  0
AmplE-Initial:           10
AmplE-Final:              200
AmplE-SweepRate:         1
AmplE-DataRate:           5
AmplE-SegmentNo:          2
PolI-Initial:             0
PolI-Vertex:              0,01
PolI-Final:               0,01
PolI-SweepRate:           0,1
PolI-SweepRateType:      0
PolI-DataRate:            5
PolI-SegmentNo:           2
AmplI-Initial:            0,1
AmplI-Final:              10
AmplI-SweepRate:          0,1
AmplI-DataRate:           5
AmplI-SegmentNo:          2
vs Time-Freq:             1000
vs Time-Harmonic:         1
vs Time-Total Time:       100
vs Time-Time Type:        0
vs Time-Interval:         5
End Experiment:           0
Begin Pstat/Gstat:        1287
Pstat Range High:         0
Pstat Range Low:          0
Pstat Range Frequency:    5000
Pstat Range Minimum:      0
Pstat Limit Range:        0
Pstat Limit Type:         2
Pstat Bandwidth:          2
Pstat Use Aux:            0
Gstat Range:              0
Gstat Bandwidth:          2
Filter:                   1
Error Beep:               1
Bias Rejection:           1
Attenuator:                2
Grounding:                 0
Calibration File
Nulling-Short File
Nulling-Open File
End Pstat/Gstat:          1287
Begin Analyzer:            1260
Z60 Mode:                  3

```

Z60 GD Freq-:	5
Z60 GD Freq+:	5
Bias Voltage:	0
Auto Integration Type:	2
Integration Time Type:	1
Integration Seconds:	0,2
Integration Cycles:	10
Delay Time Type:	1
Delay Seconds:	0
Delay Cycles:	0
Source:	2
SourceI:	1
Error Beep:	1
Range V1:	0
Coupling V1:	0
Input V1:	0
Outer V1:	1
Location V1:	0
Range V2:	0
Coupling V2:	0
Input V2:	0
Outer V2:	1
Location V2:	0
Coupling I:	0
End Analyzer:	1260
Begin Information:	Cell Information
Surface Area:	1
Density:	0
Weight:	0
Polarity:	0
PolarityI:	0
Corrosion Unit Type:	0
Reference Type:	0
Reference Potential:	0
User-Defined Potential:	0
Stern-Geary:	26
End Information:	Cell Information