Festkörperelektrochemische Untersuchungen an mikro- und nanostrukturiertem Ag₂S und Ag₂Se

Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der

Justus-Liebig-Universität Giessen

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte

Inaugural-Dissertation

von

Dipl.-Chem. Tadios Tesfu Zeru

aus Eritrea

Giessen 2004

Diese Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig -Universität Giessen in der Zeit zwischen Januar 2000 bis Februar 2004 angefertigt.

Tag der Disputation: 31. März 2004

gewidmet meinem Sohn Joel

- 1. Berichterstatter: Prof. Dr. Jürgen Janek
- 2. Berichterstatter: Prof. Dr. Ing. Siegfried Schindler
- 3. Dekan: Prof. Dr. J. Mayer

About Miles and me in common



"Don't just play the notes

which are written on the paper; improvise and go one step more" Miles Davis Jazz musician

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften von mechanisch (mit der Kugelmühle) bzw. in flüssigem Medium (nach der Methode der inversen Mizellen) hergestelltem, mikro- und nanokristallinem Ag_{2+δ}S und Ag_{2±δ}Se untersucht. Im Unterschied zu den klassischen Herstellungsmethoden wurden Synthesemethoden gewählt, die besser geeignet sind, Teilchen einheitlicher Korngröße herzustellen. Es wurden Ag₂S- und Ag₂Se-Proben mit mittleren Teilchengrößen von 3 µm, 28,1 nm und 2,6 nm bzw. 120 nm und 75 nm hergestellt.

Ziel war die Bestimmung der Phasenbreite dieser Verbindungen als Funktion von Korngröße und Temperatur mittels coulometrischer Titration. Bei einigen Proben ergab sich eine Vergrößerung der Phasenbreite in Abhängigkeit der Teilchengröße und Temperatur. Aus den Titrationskurven wurden der thermodynamische Faktor, die Standardreaktionsenthalpie und die Konzentration der quasi-freien Elektronen im Gleichgewicht mit Silber berechnet. Die Maxima des thermodynamischen Faktors sinken mit steigender Temperatur. Die Standardreaktionsenthalpie sinkt und die Anzahl der quasi-freien Elektronen steigt mit der Verkleinerung der Teilchengröße.

Es wurde die elektronische Leitfähigkeit von Ag₂S gemessen und daraus die Aktivierungsenergie bestimmt. Im Fall der elektronischen Leitfähigkeit konnte das in der Literatur beschriebene Verhalten (steigende elektronische Leitfähigkeit mit sinkender Korngröße) beobachtet werden. Bei den nanokristallinen Ag₂S-Proben wurde jedoch eine höhere Aktivierungsenergie ermittelt als bei den mikrokristallinen, was nicht im Einklang mit Literaturdaten steht.

Ein möglicher Einfluss der Korngröße auf den Magnetowiderstandseffekt von Ag_2Se , wie in der Literatur von G. Beck beschrieben, war in Abhängigkeit der Magnetfeld-Induktion und der Temperatur zu prüfen. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten für alle untersuchten Korngrößen einen normalen MR-Effekt.

Abstract

In the course of this thesis the thermodynamic and kinetic properties of micro- and nano-sized particles of $Ag_{2+\delta}S$ and $Ag_{2\pm\delta}Se$ produced by mechanical ball milling and in liquid system (reverse micelle) have been studied. Unlike to classical methods of synthesis, these materials required an approach which has been used to produce particles with improved monodispersity. The particle sizes of $Ag_{2+\delta}S$ were 3 µm, 28,1 nm and 2,6 nm, those of $Ag_{2\pm\delta}Se$ 120 nm and 75 nm.

The investigation of the thermodynamic and kinetic properties of these materials has been realised by studying the nonstoichiometry of the binary compounds as a function of their particle size and temperature by coulometric titration. Some of the specimens show an enrichment of the nonstoichiometry dependent on their particle size and temperature. The thermodynamic factor has been calculated from the coulometric titration curves, the standard reaction enthalpy and the concentration of free electrons at equilibrium with silver too. The maximum of the thermodynamic factor decreases with increasing temperature. With decreasing particle size, the standard reaction enthalpy decreases and the concentration of free electrons at equilibrium with silver increases.

The activation energy of Ag_2S has been calculated from the electronic conductivity. The dependency of the electronic conductivity from the particle size and temperature that can be found in the literature was verified. There was an enhancement of the electronic conductivity with decreasing particle size. On contrary to the literature is the result, that the activation energy of the micro-crystals was higher than that of the nano-crystal.

In this work the influence of particle size on the magneto-resistance effect of Ag_2Se , firstly described by G. Beck has been examined as well. The magneto-resistance effect is proportional to the magnetic induction and temperature. The results of these measurements show a normal magneto-resistance effect for all particle sizes.

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Janek bedanke ich mich herzlich für sein Vertrauen in meine Person, die interessante Themenstellung, sowie die wissenschaftliche Erziehung durch die einfühlsamen Hinweise und die Kritik, die mir geholfen haben, ein höheres Niveau zu erreichen.

Großer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden für die Liebe und jegliche Unterstützung in allem Lebenslagen.

Besonders danken möchte ich meinen Schwestern ("Drei Engel für Charlie") Elsa, Yordanos und Luam. Sie waren immer für mich da und gingen mit mir durch dick und dünn.

Allen Institutsmitgliedern danke ich für ihre Hilfe und die schöne Zeit, die sie mir bereitet haben. Große Unterstützung habe ich auch in den anregenden Diskussionen mit den Oberräten erfahren. Daher gilt meine Achtung verbunden mit einem großen Dankeschön den Herren Dr. von Zerssen, Dr. Al-Yawir, Dr. Seibert und Dr. Witzke.

Herrn Dr. Bjoern Luerßen, Dr. Frank Schneider, Dipl.-Chem. Andreas Peters, Dipl.-Phys. Bernhard Franz, M.A. Tobias J. Wolters und meiner besten Freundin Bibiche Faber danke ich für die sorgfältige Korrektur dieser Arbeit.

Für alle Hilfe bei Computerproblemen und für die Bereitstellung von Ag₂Se-Proben danke ich Dipl.-Chem. Boris Mogwitz herzlich. Dr. Carsten Korte, Dipl.-Chem. Holger Fischer und Dr. Mertin danke ich für REM- bzw. TEM-Aufnahmen. Für die Messung der IR-Spektren danke ich Frau G. Stammler und Herrn Dr. J. Glatthaar.

Herrn Dr. Marc Kreutzbruck und Frau Dipl.-Phys. Fredericke Gruhl vom Physikalischen Institut der Universität Gießen danke ich für die Magnetowiderstandsmessungen an Ag₂Se-Proben. "Respect for the Ladies" Frau Dr. Gesa Beck und Mistress of Science Alicia Robledo möchte ich an dieser Stelle danken, da sie für mich und meine unendlichen Probleme immer ein Ohr hatten.

Herrn Prof. Dr. Ing. Siegfried Schindler danke ich für seine finanzielle Unterstützung in Not und erbauliche Unterhaltungen über Jazzmusik und das "Vaterwerden".

Nicht zu vergessen ist die aller schönste Zeit mit meiner WG in Giessen; daher danke an Sanja, Moritz und Andree. Meiner Freundin Kvetoslava Pica danke ich für die psychologische Betreuung in guten wie in schlechten Zeiten.

Großer Dank gilt Miniya für den Sohn, den sie mir während dieser Promotion zum Geschenk machte.

Inhaltverzeichnis

1.0	Moti	Motivation und Aufgabenstellung		
2.0	Zustandsdiagramm und Struktur von Silbersulfid			
3.0	Thermodynamik und Transporteigenschaften von Ag ₂ S			
	3.1	Fehlordnung im Ag _{2+δ} S-Kristall	7	
	3.2	Die Zellpotentiale elektrochemischer Ketten	15	
	3.3	Die Halbzellenpotentiale und die Zellspannung	15	
	3.4	Die EMK der Kette Pt(I) $ Ag RbAg_4I_5 \alpha - Ag_{2+\delta}S Pt(II)$	20	
	3.5	Eindimensionales Wachstum von Ag ₂ S	22	
	3.6	Theorie der coulometrischen Titration	23	
	3.7	Thermodynamischer Faktor	26	
4.0	Theo	orie zur Synthese von Nanopartikeln	28	
	4.1	Selbstorganisation von Nanopartikeln	28	
	4.2	Inverse Mizellen als Mikroreaktoren	29	
5.0	Apparative Grundlagen			
	5.1	Transmissionselektronenmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie	33	
	5.2	Infrarotspektroskopie	36	
	5.3	Röntgenbeugungsanalyse von Nanopartikeln	37	
6.0	Der e	experimentelle Teil	41	
	6.1	Apparativer Aufbau: Ofen und Probenhalter	41	
7.0	Synthese von Nanopartikeln			
	7.1	Synthese von Ag ₂ S-Nanopartikeln im wässrigen Medium	43	
	7.2	Herstellung von Bis-(trimethyl-silyl)selenid	47	
	7.2.1	Präparation von Silberselenid (Ag ₂ Se)	47	
	7.3	Darstellung von α -Ag ₂ S-Polykristallen durch eindimensionales Wachstum	49	
	7.4	Darstellung von Rubidiumsilberiodid (RbAg ₄ I ₅)	50	
	7.5	Präparation von Ag ₂ S-Nanopartikeln mit der Kugelmühle	53	
	7.6	Teilchengrößenbestimmung von Ag2S-Nanopartikeln mittels Röntgendiffrak	cto-	
		metrie (XRD)	57	
7.7	Coulometrische Titration			
	7.8	Whiskerwachstum bei der coulometrischen Titration	71	
	7.9	Ergebnisse der coulometrischen Titration von α-Ag ₂ S	74	
8.0	Die elektronische Teilleitfähigkeit von Ag ₂ S		87	

	8.1	Experimentelle Durchführung und Ergebnisse	
9.0	Magnetowiderstand von polykristallinem Ag ₂ Se		96
	9.1	Grundlagen zum Magnetowiderstands-Effekt	96
	9.2	Das System Ag ₂ Se	
	9.3	Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse:	
		MR-Effekt in kristallinem Mikro- und Nano-Ag ₂ Se	102
10	Fehlerbetrachtung		
11	Zusammenfassung und Ausblick		111
12	Literaturverzeichnis1		114

Liste der verwendeten Symbole

Konstanten

ħ	$\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ mit h = Plancksches Wirkungsquantum
e_0	Elementarladung
F	Faraday-Konstante
k	Boltzmann-Konstante
N_{A}	Avogadro-Zahl

R allgemeine Gaskonstante

Chemische Symbole

e	Bauelement Elektron (negativ)
h•	Bauelement Loch (positiv)
V_i^x	Leerstelle im Zwischengitter ohne Relativladung (neutral)
Ag^{x}_{Ag}	Silberion auf regulärem Gitterplatz ohne Relativladung (neutral)
Ag_i^{\bullet}	Silberion auf Zwischengitterplatz mit positiver Relativladung
$\dot{V_{Ag}}$	Leerstelle im regulären Silberionengitter mit negativer Relativladung
Ag	Bauelement Leerstelle im regulären Silberionengitter (negativ)
Ag•	Bauelement Silberion im Zwischengitter (positiv)

Thermodynamische Größen

S	Entropie
G	freie Enthalpie
Н	Enthalpie
$\overline{\mu}_{i}$	elektrochemisches Potential der Komponente i
$\mu_{ m i}$	chemisches Potential der Komponente i
ϕ	elektrisches Potential
a _i	Aktivität der Komponente i
<i>n</i> _i	Teilchendichte der Komponente i
x _i	Molenbruch der Komponente i
<i>c</i> _i	Konzentration der Komponente i
V _m	Molvolumen in m ³ mol ⁻¹
Ke	Gleichgewichts-Konstante der Elektron-Loch-Paarbildung
$K_{ m F}$	Gleichgewichts-Konstante der Frenkelpaarbildung
$\Delta H_{\rm e}^{\circ}$	Standardbildungsenthalpie der Elektron-Loch-Paarbildung
$\Delta G_{ m e}^{\circ}$	freie Standardbildungsenthalpie der Elektron-Loch-Paarbildung
ΔS_{e}°	Standardbildungsentropie der Elektron-Loch-Paarbildung

Allgemeine physikalische Größen

\bar{B}	magnetische Induktion
\vec{H}	magnetische Feldstärke
i	Stromdichte
Ι	Stromstärke
J	Teilchenfluss
R	elektrischer (ohmscher) Widerstand
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
M	molare Masse
q	Ladung

absolute Temperatur in Kelvin
Gasdruck
Zeit
Geschwindigkeit
elektrische Beweglichkeit der Spezies j
Bandlücke
Wellenlänge
Teilchengröße
Länge
chemischer Diffusionskoeffizient
Spannungsdifferenz U = $\phi_2 - \phi_1$
Signalbreite in Höhe des halben Maximums
Stöchiometrieabweichung

geometrische Faktoren

A Querschnitt oder Fläche

Superscripte

- # am stöchiometrischen Punkt
- 0 im Standardzustand

Lebenslauf

Tesfu Zeru, Tadios		
23.11.1970 in Mendefra/ Eritrea		
1976 - 1984 Eritreische Grundschule in Eritrea		
1985 - 1988 Realschule in der GAZ und Gesamtschule		
Waldau in Kassel		
1992 - 1999 Studium der Chemie in der Universität Ge-		
samthochschule Kassel (GhK)		
1997 bei Firma B. Braun Melsungen AG bei Dr. J. Hoff-		
mann (analytisches Kontrolllabor)		
1999 bei Herrn priv. Doz. Dr. N. Nicoloso (Max-Planck		
Institut für Festkörperchemie Stuttgart in Kooperation mit		
der Universität Gesamthochschule Kassel.		
Herstellung und katalytische Aktivität von Polythiophen und		
Polythiophen- Platinkompositen		
Juni 1999 Diplom – Chemiker		
1997-1999 Studentische Hilfskraft im Institut für physikali-		
sche Chemie der Universität Gesamthochschule Kas-		
sel/Max-Planck Institut für Festkörper Chemie Stuttgart.		
Okt. 1999 bis Jan. 2004 wissenschaftlicher Mitarbeiter am		
physikalisch-chemischen Institut der Justus-Liebig-		
Universität in Giessen.		

1.0 Motivation und Aufgabenstellung

Die Motivation zur Erforschung nanostrukturierter Verbindungen beruht auf der Beobachtung, dass mit der Verkleinerung der Partikelgröße in den nm-Bereich eine Änderung in den physikalischen Eigenschaften einhergeht (z.B. Eigenschaften bezüglich des atomaren Transports wie Leitfähigkeit, Magnetowiderstand oder Thermokraft). Nanostrukturierte Stoffe werden häufig durch mechanische Verfahren (Kugelmühle) oder durch Edelgaskondensation hergestellt. Eine gezielte Synthese von nanostrukturierten Stoffen mit einheitlicher Partikelgröße und einer geordneten Überstruktur führt über die Verkleinerung von Mikrosystemen mit Hilfe der Photolithographie oder von Rastersondentechniken zu einem großen technischen und finanziellen Aufwand. Alternativ haben sich in den letzten Jahren auch chemische Wege etabliert.

In der vorliegenden Arbeit wurden Nanopartikel auf zwei Wegen hergestellt: erstens durch mechanische Zerkleinerung der Substanz in einer Kugelmühle, zweitens (im Fall der nanostrukturierten Silberchalkogenide) durch eine Fällungsreaktion in einem organischen Lösungsmittel, in dem eine wässrige Phase mit einem Lösungsvermittler dispergiert ist. Die Fällung findet in den sich ausbildenden "inversen" Mizellen statt, die die Größe der Silberchalkogenidpartikel vorgeben. Diese Synthese führt daher zu Partikeln definierter Größe, die sich anschließend infolge eines Selbstorganisationsmechanismus zu größeren Aggregaten zusammenlagern.

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung der thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften dieser Materialien möglichst als Funktion der über die Wahl der Synthesebedingungen einstellbaren Partikel- und Aggregatgröße.

Die Charakterisierung der mit der Kugelmühle präparierten Nanosilberchalkogenide erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) sowie Röntgenbeugung der Substanz (XRD-Diffraktometrie). Die im wässrigen Medium hergestellten Nanopartikel wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. An den auf solche Weise charakterisierten Proben wurden dann coulometrische Titrationen, Messungen der elektronischen Leitfähigkeit und des Magnetowiderstandseffektes, in Abhängigkeit der Teilchengröße und der Temperatur, durchgeführt. Einleitung

Diese Arbeit ist in einen theoretischen und einen experimentellen Teil unterteilt. Im ersten Kapitel wird die Motivation zur Erstellung dieser Arbeit erläutert. Im zweiten und dritten Kapitel wird eine Zusammenfassung elementarer theoretischer Zusammenhänge und den aus der Literatur bekannten chemischen und physikalischen Daten zur Fehlstellenthermodynamik und den Transporteigenschaften des Ag₂S gegeben. Von entscheidender Bedeutung sind hierbei die Potentialverläufe über die Phasengrenzen elektrochemischer Zellen, die einen Zusammenhang zwischen der gemessenen EMK und der Silberaktivität in Ag₂S während der coulometrischen Titration widerspiegeln. In den Kapiteln 4 und 5 werden verschiedene Methoden zur Herstellung von Nano-Ag₂S-Partikeln bzw. ihrer Charakterisierung (Teilchengrößenbestimmung mittels spektroskopischer Messung und Beugungsmethoden) dargestellt.

Kapitel 6 beschreibt den experimentellen Teil dieser Arbeit (apparativer Aufbau). In Kapitel sieben wird die Präparation der Nanopartikel bzw. Festkörperelektrolyte (RbAg₄I₅) und die Teilchengrößenbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) behandelt. In den Abschnitten 7.7 und 7.9 wird die Bestimmung der stöchiometrischen Abweichung mittels coulometrischer Titration behandelt. Weiterhin werden in diesem Kapitel einige thermodynamische Größen, wie der thermodynamische Faktor, die Anzahl der quasi-freien Standardreaktionsenthalpie für Elektronen im Ag_2S und die das Elektron-Lochgleichgewicht ($\Delta_{\rm R} H_{\rm e}^{\circ}$) berechnet bzw. graphisch dargestellt. Abschnitt 7.8 geht kurz auf das Ag-Whiskerwachstum während der coulometrischen Titration ein. In Kapitel 8 werden Theorie und experimentelle Ergebnisse der elektronischen Teilleitfähigkeit von mikro- und nanokristallinem Ag₂S vorgestellt. In Kapitel 9 werden die Grundlagen und experimentellen Ergebnisse des Magnetowiderstandseffekts (MR-Effekt) für mikro- und nanokristallines Silberselenid (Ag₂Se) anhand verschiedener Modelle in der Literatur diskutiert. In den Kapiteln 10 und 11 erfolgt eine Fehlerbetrachtung der Daten des experimentellen Teils und die Zusammenfassung sowie die Diskussion der Ergebnisse.

2.0 Zustandsdiagramm und Struktur von Silbersulfid

Silbersulfid $(Ag_{2+\delta}S)$ ist eine der am umfassendst erforschten nichtstöchiometrischen Verbindungen, was u.a. auch auf die leichte Handhabung zurückzuführen ist. Bis in die 30er Jahre waren die Ursachen für die erhöhte elektrische Leitfähigkeit dieses Stoffs nicht bekannt [19]. Die Besonderheit von Ag₂S ist seine hohe Ag-Ionenleitfähigkeit neben der guten elektronischen Leitfähigkeit. Diese Eigenschaften machen das Material seit den dreißiger Jahren zum Modellsystem für zahlreiche Untersuchungen zur Defektchemie und den Transporteigenschaften. Dementsprechend sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Volumenmaterials inzwischen sehr gut bekannt.

Es sind drei Modifikationen von Ag₂S bekannt. Die Tieftemperaturmodifikation von Silbersulfid (α -Ag₂S, als Akanthit bezeichnet) bildet bei Temperaturen *T* < 176 °C eine monokline Struktur (P2₁/c). Die häufig als Hochtemperaturmodifikation von Silbersulfid bezeichnete Phase (β -Ag₂S oder Argentit) liegt bei Temperaturen von 178 °C bis 597 °C in einer kubischen Struktur (Im3m) vor. β -Ag₂S ist ein gemischter Leiter mit struktureller Fehlordnung im Kationengitter, während die Sulfidionen in einem kubisch innenzentrierten Gitter vorliegen. Die Silberionen (4 Ag⁺ pro Elementarzelle) sind nahezu statistisch über die oktaedrischen (6 Lagen), tetraedrischen (12 Lagen) und triangulären Lücken (24 Lagen) des Anionengitters verteilt [19]. Oberhalb 598 °C bis zum Schmelzpunkt bei 837 °C existiert noch die γ -Ag₂S Modifikation, die ebenfalls eine kubische Struktur hat, welche noch bei hohem Druck von ca. 20 k bar und bei einer Temperatur von 170 °C stabil ist [19].

 α -Ag₂S weist sowohl eine ionische (Frenkeltyp mit $K_{\rm F} = 9 \cdot 10^{-6}$), als auch eine elektronische Fehlordnung (Halbleiter mit $K_{\rm e} = 1,089 \cdot 10^{-13}$) auf. Alle drei Modifikationen haben eine Phasenbreite, die mittels der Stöchiometrieabweichung δ angegeben wird. Die maximal erreichbare Stöchiometrieabweichung nimmt von α -Ag₂S über β -Ag₂S bis hin zum γ -Ag₂S um mehrere Größenordnungen zu. Bei 160 °C beträgt die stöchiometrische Abweichung von α -Ag₂S im Gleichgewicht mit Silber $\delta = 4 \cdot 10^{-6}$ und im Gleichgewicht mit Schwefel $\delta = -6 \cdot 10^{-6}$ [18]. Die stöchiometrische Abweichung von β -Ag₂S beträgt bei 300 °C im Gleichgewicht mit flüssigem Schwefel $\delta = 0,1 \cdot 10^{-3}$. Im Gleichgewicht mit Silber steigt die maximale Stöchiometrieabweichung dagegen von $\delta = 2,0 \cdot 10^{-3}$ bei 178 °C bis auf $\delta = 2.5 \cdot 10^{-3}$ bei 300 °C [20]. Hier ist noch zu bemerken, dass die α/β -Umwandlungstemperatur von der Stöchiometrieabweichung abhängt. Im Gleichgewicht mit Silber liegt sie bei etwa 176 °C, im Gleichgewicht mit Schwefel bei etwa 178 °C [23].

Die Kenntnis des Phasendiagramms (Abb. 1 und 2) ist bei der Züchtung von Einkristallmaterial unerlässlich. In Abb. 1 ist eine Vergrößerung des von Reye und Schmalzried [20] aufgestellten Phasendiagramms des Silbersulfids dargestellt. Um eine brauchbare Auflösung des (α + β)- Zweiphasengebiets und des β - bzw. α -Homogenitätsbereichs zu erzielen, wurde der Temperaturbereich von 165 °C und 185 °C zehnfach, die Koordinate der Nichtstöchiometrie im Bereich des β -Ag₂S um den Faktor 10 und im Bereich des α -Ag₂S um den Faktor 100 geweitet. Dies stellt auch den Verlauf der Isoaktivitätslinien klar da. Die Daten für die Aufstellung des Phasendiagramms wurden von Schmalzried et al. [20] aus verschiedenen Quellen zusammengestellt [20, 22, 23, 25, 26–31]. Das Phasendiagramm wurde mit Hilfe von experimentellen Ergebnissen aus coulometrischen Titrationen sowie thermodynamischen Berechnungen aus den Quellen der bereits aufgeführten Autoren zusammengestellt.

Abbildung 2 zeigt das in [24] konstruierte Phasendiagramm, das im wesentlichen auf Daten aus Differentialthermoanalysen, die zwischen 100 °C und 970 °C in einer druckdichten Spezialapparatur durchgeführt wurden, basiert.

Nach Abb. 2 existiert im System Ag-S nur die Verbindung Ag₂S in den 3 Modifikationen α -Ag₂S, β -Ag₂S, und γ -Ag₂S. Das System weist 2 Eutektika auf. Das Eutektikum mit Silber und Ag₂S liegt bei 804±2 °C und 32,05 Atom -% Schwefel. Das andere Eutektikum mit Schwefel und Ag₂S als festen Phasen liegt bei 119,3±0,2 °C. Nach den Angaben von Kracek [22] und nach thermodynamischen Berechnungen liegt der α/β -Umwandlungspunkt von Ag₂S zwischen 176 °C und 178 °C. Der α/β -Umwandlungspunkt von Ag₂S, das sich im Gleichgewicht mit metallischem Ag befindet, liegt etwa 2 °C niedriger als jener Ag₂S, das sich im Gleichgewicht mit flüssigem Schwefel befindet [23]. In beiden Abbildungen 1 und 2 wurde die unstabile Verbindung Ag₄S, die bei Temperaturen kleiner als 450 °C existiert, nicht abgebildet.



Abb. 1: Ausschnittvergrößerung aus dem Phasendiagramm Ag - S, im Bereich von α-Ag₂S und β-Ag₂S, aus Ref. [20]



Abb. 2: Phasendiagramm des Systems Ag - S, aus Ref. [24].

In Abbildung 3a und b ist das Verhältnis zwischen der monoklinen Struktur von α -Ag₂S und einem pseudo-kubisch innenzentrierten Untergitter dargestellt. Abbildung 3a zeigt die Projektion von α -Ag₂S entlang der b-Achse. Die großen weißen Kugeln stellen die Schwefelatome dar, die näherungsweise auf +1/4b bzw. –1/4b sitzen. Die oktaedrisch koordinierten Silberatome sind grau, die tetraedrisch koordinierten Silberatome schwarz gefärbt. In Abbildung 3b ist die Atomanordnung im Teilgitter der Abb. 3a dargestellt. Der Schwefel sitzt auf seinem Ursprungsplatz [56].



Abb. 3: Der Vergleich der monoklinen Struktur von α-Ag₂S mit einem pseudo-kubischen innenzentrierten Untergitter. (a) zeigt die Projektion von α-Ag₂S entlang der b-Achse. Die großen weißen Kugeln stellen die Schwefelatome dar, die näherungsweise auf +1/4b bzw. -1/4b sitzen. Die oktaedrisch koordinierten Silberatome sind schwarz gefärbt und die tetraedrisch koordinierten Silberatome sind grau gefärbt. (b) zeigt die Atomanordnung in dem Teilgitter der Abb. 3a. Der Schwefel sitzt an seinem Ursprungsplatz, aus Ref. [56].

3.0 Thermodynamik und Transporteigenschaften von Ag₂S

3.1 Fehlordnung im $Ag_{2+\delta}S$ - Kristall

Kristalline Festkörper sind im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes grundsätzlich fehlgeordnet. Im Gleichgewicht treten nur nulldimensionale Fehlstellen, die sogenannten Punktfehlstellen, auf, da alle höherdimensionalen Fehlstellen zu einer Erhöhung der freien Enthalpie des Kristalls führen würden. Nach der Gibbschen Phasenregel hat eine binäre Verbindung wie Ag_{2+δ}S bei gegebenen Werten von Druck und Temperatur lediglich einen Freiheitsgrad, nämlich eine Komponentenaktivität. Als Folge davon kann die Zusammensetzung variiert werden: Jeder binäre Kristall hat einen endlichen Homogenitätsbereich [43].

Punktfehlstellen in Ionenkristallen sind meist relativ zum Gitter geladen und treten dementsprechend nur paarweise auf. Die regulären Bauelemente des Ag_{2+δ}S-Gitters sind Kation $\{Ag_{Ag}^{x} - V_{Ag}^{'}\}$ und Anion $\{S_{S}^{x} - V_{S}^{**}\}$. Zu den wichtigsten Punktfehlstellen zählen neben Zwischengitterkation $\{Ag_{i}^{*} - V_{i}^{x}\}$ und Kationenleerstelle $\{V_{Ag}^{'} - Ag_{Ag}^{x}\}$ die Elektronen $\{e_{c}^{'} - h_{c}^{x}\}$ und Elektronenlöcher $\{h_{v}^{*} - e_{v}^{x}\}$. Im Vergleich zum ausgedehnten Ag₂S-Kristall ist es fraglich, ob weitere Strukturelemente bzw. Assoziate des Silbers in der Form $V_{Ag}^{(z-1)'} =$ $V_{Ag}^{'} + e^{-}$ oder Ag_{Ag}^{'} = Ag_{Ag}^{x} + e^{-} im Korngrenzbereich bei Nano-Ag₂S, wegen der Segregation des Silbers und Entstehung einer Raumladungszone [46] berücksichtigt werden müssen. Gemäß der Kröger-Vink-Notation sind also mindestens folgende Strukturelemente in einem Ag_{2+δ}S-Kristall zu formulieren [57]:

	Reguläre	Irreguläre	Bauelemente
	Strukturelemente	Strukturelemente	
Kationenuntergitter	Ag ^x _{Ag}	V _{Ag}	$\left\{Ag_{Ag}^{x}-V_{Ag}^{'}\right\},\left\{V_{Ag}^{'}-Ag_{Ag}^{x}\right\}$
Zwischengitter	V _i ^x	Agi	$\left\{ Ag_{i}^{\bullet}-V_{i}^{x}\right\}$
Anionenuntergitter	S ^x _S	V _s ••	$\{\mathbf{S}_{\mathrm{S}}^{\mathrm{x}}-\mathbf{V}_{\mathrm{S}}^{\mathrm{\bullet}}\},\{\mathbf{V}_{\mathrm{S}}^{\mathrm{\bullet}}-\mathbf{S}_{\mathrm{S}}^{\mathrm{x}}\}$
Leitungsband	h _c ^x	e _c	$\left\{ e_{c}^{\prime}-h_{c}^{x}\right\}$
Valenzband	e ^x _v	h_v^{\bullet}	$\left\{ h_{v}^{\bullet} - e_{v}^{x} \right\}$

 Tabelle 1: Die Zusammenaufstellung von Strukturelementen und Bauelementen des Silbersulfids.

 $Ag_{2+\delta}S$ ist ein ausgeprägter elektronischer Halbleiter, so dass das Elektron-Loch-Gleichgewicht berücksichtigt werden muss. Die Formulierung eines regulären Kations $\{Ag_{Ag}^{x} - V_{Ag}^{'}\}$ ist der einer Kationenleerstelle $\{V_{Ag}^{'} - Ag_{Ag}^{x}\}$ formal gleichwertig, doch lässt sich mit letzterer das Frenkelgleichgewicht in einer dem Elektron-Loch-Gleichgewicht analogen Form schreiben:

Frenkelgleichgewicht:
$$\left\{Ag_{i}^{\bullet} - V_{i}^{x}\right\} + \left\{V_{Ag}^{\bullet} - Ag_{Ag}^{x}\right\} = 0$$
 3.1.1

Elektron-Loch-Gleichgewicht:
$$\left\{ e_{c}^{'} - h_{c}^{x} \right\} + \left\{ h_{v}^{\bullet} - e_{v}^{x} \right\} = 0$$
 3.1.2

Die Aktivitäten (Konzentrationen) der Fehlstellenpaare sind über Fehlordnungsgleichgewichte miteinander verknüpft. Unter Beachtung der Platz-, Stoff- und Ladungsbilanzen lassen sich die Konzentrationen aller Punktfehlstellen als Funktionen der unabhängigen thermodynamischen Variablen im Prinzip berechnen, sofern die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten bekannt sind. In den meisten Fällen reicht es aus, die Konzentrationen der Majoritätsfehlstellen zu berücksichtigen [36].

Da die Komponentenaktivität und damit auch die Abweichung δ von der idealen Stöchiometrie der chemischen Verbindungen Ag_{2+ δ}X im Gleichgewicht eindeutige Funktionen der Punktfehlstellenkonzentrationen sind und andererseits der Transport von Ladung und Materie im Ionenkristall nur über Fehlstellen verläuft, liegt hier der Schlüssel zum Verständnis der Thermodynamik und der Reaktivität geordneter Mischphasen bei den Fehlstellen selbst. Jedem der einzelnen Bauelemente kann ein chemisches Potential zugeschrieben werden [36]. Somit ergibt sich für die totale Änderung der freien Enthalpie eines Ag_{2+ δ}S –Kristalls auf der Basis der Bauelemente:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{4} \mu_i dn_i$$
 3.1.3

Hierbei bezeichnet *i* das Bauelement. Das chemische Potential μ_i der Punktdefekte hängt von den jeweiligen Aktivitäten a_i ab [36].

$$\mu_{i} = \mu_{i}^{\circ} + RT \ln a_{i} \qquad \qquad 3.1.4$$

Als Konzentrationsangabe für die einzelnen Defektspezies *i* kann ein auf die Gesamtzahl von Gittermolekülen Ag_{2+ δ}S bezogener Molenbruch *x_i* verwendet werden. Ein so definierter Molenbruch hat den Vorteil, dass er in einem besonders einfachen rechnerischen Zusammenhang mit der Stöchiometrieabweichung δ steht.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{Ag_2S}} = n_i \frac{V_m}{V} = c_i V_m$$
 3.1.5

Für kleine Punktdefektkonzentrationen kann man näherungsweise ideales Verhalten annehmen, d.h. der Aktivitätskoeffizient γ wird 1. Für die elektronischen Defekte bedeutet dies, dass keine Entartung der Energiezustände vorliegt und die Boltzmann-Näherung angewendet werden kann [57].

$$\mu_{i} = \mu_{i}^{\circ} + RT \ln \gamma_{i} x_{i} \approx \mu_{i}^{\circ} + RT \ln x_{i} \qquad 3.1.6$$

Das Frenkel-Gleichgewicht (3.1.1) und das Elektron-Loch-Gleichgewicht (5.1.2) lassen sich nun mit den elektrochemischen Potentialen ($\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$) der beteiligten Defekte aus Gleichung (3.1.6) formulieren.

Frenkelgleichgewicht:

$$\widetilde{\mu}_1 + \widetilde{\mu}_2 = 0 \qquad \qquad 3.1.7$$

$$x_{Ag'} \cdot x_{|Ag|'} = K_F = exp\left(-\frac{\mu_1^\circ + \mu_2^\circ}{RT}\right) = exp\left(-\frac{\Delta G_F^\circ}{RT}\right)$$
3.1.8

Elektron-Loch-Gleichgewicht:

$$\widetilde{\mu}_3 + \widetilde{\mu}_4 = 0 \qquad \qquad 3.1.9$$

$$x_{\rm e} \cdot x_{\rm h} = K_{\rm e} = \exp\left(-\frac{\mu_3^{\circ} + \mu_4^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\rm e}^{\circ}}{RT}\right) \qquad 3.1.10$$

Die Molenbrüche der einzelnen Defekte sind untereinander über die Elektroneutralitätsbedingung verknüpft:

$$x_{Ag'} + x_h = x_{|Ag|'} + x_e$$
 3.1.11

Bei einer Änderung der Stöchiometrieabweichung δ zu positiven Werten werden entweder Zwischengitterplätze besetzt oder Leerstellen durch Besetzung vernichtet. Bei einer Änderung in die negative Richtung werden umgekehrt Zwischengitterplätze geleert, oder Leerstellen auf regulären Gitterplätzen erzeugt. Für die elektrischen Ladungsträger gelten analoge Überlegungen. Wird eine vollständige Dissoziation des Silberüberschusses in Ionen und Elektronen angenommen, so kann man formulieren:

$$\delta = x_{Ag'} - x_{|Ag|'} = (x_e - x_h)$$
 3.1.12

Am stöchiometrischen Punkt ($\delta = 0$) müssen die Konzentrationen von Zwischengitterionen und Leerstellen bzw. von Elektronen und Löchern entsprechend den Defektgleichgewichten jeweils gleich groß sein (mit "#" werden jeweils Größen bei stöchiometrischer Zusammensetzung bezeichnet):

$$x_{Ag}^{\#} = x_{|Ag|}^{\#} = K_{F}^{1/2}$$
 3.1.13

$$x_{\rm e}^{\#} = x_{\rm h}^{\#} = K_{\rm e}^{1/2}$$
 3.1.14

Zur Feststellung des Fehlordnungstyps des binären Ionenkristalls $Ag_{2+\delta}X$ werden die oben erwähnten Abhängigkeiten der Komponentenaktivitäten a_{Ag} und a_X von der Stöchiometrieabweichung experimentell überprüft. Einleitung Materialeigenschaften Fehlstellenthermodynamik Theoretischer Teil 1

Frenkelfehlordnung

Abb. 4: Frenkel- und Schottkyfehlordnung

Es ist sicher nicht hinreichend, für Nanokristalle lediglich die auf Punktfehlstellen basierenden Fehlstellengleichgewichte, die für die Beschreibung und Berechnung eines ausgedehnten Ag₂S-Kristalls gelten, heranzuziehen. Im Nanoskala-Bereich liegt die Größe der Teilchen zwischen 10^{0} nm und 10^{2} nm [47], und das Verhältnis von Oberfläche zum Volumen des Festkörpers ist sehr groß. Die zweidimensionale Fehlordnung (Korn- und Phasengrenzen) und deren Einfluss auf Randschichten muss ebenfalls berücksichtigt werden. Die Vergrößerung der Oberfläche verursacht eine Erhöhung der Freien Enthalpie G im Vergleich zum Volumenfestkörper. Gemäß Ref. [47] kann die Differenz des Überschusses der freien Enthalpie G^{Σ} (Exzess-Größe) für die Oberfläche im Vergleich zum unendlich ausgedehnten Festkörper folgenderweise ausgedrückt werden:

$$dG^{\Sigma} = -S^{\Sigma}dt + \sum_{K} \eta_{K} dn_{K}^{\Sigma} + \gamma dA \qquad 3.1.15$$

Schottkyfehlordnung

Dabei ist γ die Oberflächenspannung, und *A* ist die betrachtete Fläche. Da die freie Enthalpie *G* eine extensive Größe ist und somit eine lineare Funktion von n_k und *A* ist, folgt daraus:

$$\left(\frac{d\gamma}{\mu_{\rm i}}\right)_{\mu_{\rm i}\neq\mu_{\rm k}} = -\frac{n_{\rm i}^{\Sigma}}{A} \qquad 3.1.16$$

 n_i^{Σ} ist der Oberflächenüberschuss der Komponente 1 im Vergleich zu Ref. [48].

Im Gleichgewicht, wenn die Temperatur, der Druck und die Anzahl der Komponenten festgelegt sind, könnte noch die Form des Kristalls verändert werden. Unterschiedliche Kristalloberflächen (Form) besitzen verschiedene freie Enthalpien. Die Gleichgewichtsform eines Kristalls wird als Wulff-Form [48] beschrieben. Dies wird durch das Verhältnis von der Oberflächenspannung γ_s eines Kristalls und dem Abstand d_s von der Kristalloberfläche bis zum Kristallmittelpunkt charakterisiert. Für jede Oberfläche gilt:

$$\frac{\gamma_s}{d_s} = const = \frac{\overline{\gamma}}{\overline{d}}$$
3.1.17

Das chemische Potential eines Wulff-Kristalles in Abhängigkeit seines durchschnittlichen Radius \bar{r} ist gegeben durch:

$$\mu_{\rm MX}(\bar{r}) = \mu_{\rm MX}(\infty) + 2\frac{\bar{\gamma}}{\bar{r}}V_{\rm m} \qquad 3.1.18$$

 $V_{\rm m}$ Molvolumen und $\mu_{\rm MX}(\infty)$ gelten für den unendlich ausgedehnten Festkörper, wo die Oberfläche vernachlässigt wird. Es wird hier auch angenommen, dass $\bar{\gamma}$ keine Funktion des Radius ist.

Der Einfluss von Oberflächen auf μ_{MX} führt zu einem Größeneffekt (*size effect*) und beeinflusst das thermodynamische Gleichgewicht. Deshalb ist der Dampfdruck eines kleinen Kristalls erhöht. Diese Tatsache führt zur Erhöhung der Löslichkeit und Schmelzpunkterniedrigung. Nach Gleichung (3.1.18) führt der Einfluss der Oberfläche auf μ_{MX} zu einem EMK-Unterschied zwischen kleinen Wulff-Kristallen und großen Kristallen (bulk) des gleichen Materials [4]. Gemäß Ref. [48] gibt es im Nano-Regime zwei Teilchengrößeneffekte: *trivial size effects* und *proper size effects*. *Trivial size effects* entstehen dadurch, dass das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen groß geworden ist. Bei kleinen Kristallen ist der Anteil an Oberflächenatomen erhöht, die diesen Effekt verstärken (z.B. Schmelzpunkterniedrigung). Der sogenannte *proper size effect* beschreibt die lokale Veränderung. In grober Näherung kann man den Bruchteil φ_s der Oberflächenatome, die in der äußeren Schale (Schichtdicke *s*) eines Wulff-Kristalls sitzen, folgenderweise angegeben: Einleitung

Materialeigenschaften

Fehlstellenthermodynamik Theoretischer Teil 1

$$\varphi_s \equiv \frac{V_s}{V} \cong \frac{3s}{\bar{r}}$$
 3.1.19

 V_s ist das Volumen der Oberflächenatome und V das Volumen des Gesamtfestkörpers. Für einen Wulff-Kristall mit einer äußeren Schichtdicke von $s \cong 5$ nm und $\bar{r} \cong 10$ nm hat $\varphi_s = 15\%$. Bei energetischer Betrachtung kleiner Kristalle werden die Kanten und Ecken energetisch sehr relevant. Deshalb sollte für kleine Kristalle die Gleichung (3.1.17) durch die folgende Gleichung ersetzt werden

$$\frac{1}{d_s} \left(\gamma_s + \sum_t \frac{\partial L_t}{\partial A_s} \chi_t \right) = const \qquad 3.1.20$$

wobei A_s die Oberfläche mit der Schichtdicke *s* ist, χ_t ist die Oberflächenspannung der Kante *t*, und L_t ist die Länge der Kante *t*.

Für die vorliegende Arbeit ist daher der Einfluss der Nichtgleichgewichtsdefekte (z.B. Korngrenzflächen; [23, 56]) und die Herleitung der Theorie der coulometrischen Titration von verdünnten Gleichgewichtsdefekten) auf Volumen- und Oberflächeneigenschaften von besonderem Interesse. Im Nano-Regime sind die energetischen Verhältnisse im Korngrenzflächenbereich im Vergleich zu den Volumeneigenschaften entscheidend und bestimmen die physikochemischen Eigenschaften des Systems.



Abb. 5: Anzahl von Teilchen mit unterschiedlicher lokaler Energie in einem kubischen Cluster, aus Ref. [47].

- (i) Teilchen im Volumen (N_V) des Kristalls
- (ii) Teilchen auf der Fläche und nicht auf Kanten und Ecken (N_P)
- (iii) Auf einer Kante aber nicht auf Ecken sitzende Teilchen (N_E)
- (iv) Auf den Ecken sitzende Teilchen (N_C) eines kubischen Kristalls (N^{1/3} · N^{1/3} · N^{1/3}) als Funktion der Teilchenanzahl N

3.2 Die Zellpotentiale elektrochemischer Ketten

Mit Hilfe der Zelle $Pt(I) |Ag| RbAg_4I_5 |\alpha - Ag_{2+\delta}S| Pt(II)$ erfolgt die Messung der elektromotorischen Kraft (EMK) von $\alpha - Ag_{2+\delta}S$. Die Zelle muss sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Der Innenwiderstand der Spannungsmessgeräte sollte gegen unendlich gehen, und keine Phasengrenze dieser elektrochemischen Kette darf strombelastet sein. Alle Überlegungen der phänomenologischen Theorie in diesem Abschnitt gelten für sämtliche Silberchalkogenide und sind insbesondere auf Silberselenide übertragbar.

3.3 Die Halbzellenpotentiale und die Zellspannung

EMK-Messungen an homogenem oder inhomogenem Silbersulfid werden mit einer galvanischen Kette gemessen, die aus zwei Halbzellen besteht. Unter "Halbzelle" soll an dieser Stelle eine Elektrode verstanden werden, deren eines Ende das Silbersulfid kontaktiert (-Ag $|RbAg_4I_5|Ag_2S$) und deren anderes Ende aus einem Inertmetall (Ag₂S |Pt-) als Ableitung besteht. Letzteres ist in dieser Arbeit stets Platin. Die Kombination dieser beiden Halbzellen mit einem Ag₂S-Kristall in der Mitte bildet eine Kette, deren Spannung leicht gemessen werden kann. Aus dieser Spannung - der EMK - können Informationen über den Zustand des Silbersulfids erhalten werden.

Der einfachere der beiden Halbzelltypen ist der direkte Anschluss von Platin an das Silbersulfid, Pt $|Ag_2S$. Dieser Typ wird im Folgenden auch als elektronische Halbzelle bezeichnet. Die einzigen Ladungsträger, die an dieser Elektrode ausgetauscht werden können, sind Elektronen. Bei einer stromlosen Messung stellt sich daher das Gleichgewicht der elektrochemischen Potentiale der Elektronen in beiden Phasen ein:

$$\widetilde{\mu}_{e^-}(Pt) = \widetilde{\mu}_{e^-}(Ag_2S)$$
 3.3.1

$$\mu_{e^{-}}(Pt) - F\varphi(Pt) = \mu_{e^{-}}(Ag_2S) - F\varphi(Ag_2S)$$
 3.3.2

Theoretischer Teil 1

$$F\Delta \varphi_{\rm el} = \mu_{\rm e-}(Pt) - \mu_{\rm e-}(Ag_2S)$$
 3.3.3

Der elektrische Potentialabfall an der elektronischen Halbzelle

 $\Delta \varphi_{el} = \varphi_{e}$ (Pt) - φ_{e} (Ag₂S) entspricht (bis auf den Faktor 1/F) der Differenz des chemi-

schen Potentials der Elektronen im Platin und im Silbersulfid.



Pt II α-Ag₂S

Abb. 6: Potentialverlauf in der elektrochemischen Halbzelle, nach Ref. [39]

Die Halbzelle des Typs $Pt(I) |Ag| RbAg_4I_5 |\alpha - Ag_{2+\delta}S$ ist hingegen komplizierter.

 $RbAg_4I_5$ ist ein Ag^+ -Elektrolyt, d.h. eine Substanz, deren Überführungszahl für Silberionen annähernd eins ist. Die drei bei diesem Typ auftretenden Phasengrenzen werden einzeln betrachtet. An der Phasengrenze Pt|Agkönnen wiederum nur Elektronen ausgetauscht werden. Das Gleichgewicht lautet:

$$\widetilde{\mu}_{e-}(Pt) = \widetilde{\mu}_{e-}(Ag) \qquad 3.3.4$$

An der Phasengrenze $Ag|RbAg_4I_5$ können sowohl Elektronen als auch Silberionen ausgetauscht werden. Es müssen also im Gleichgewicht beide elektrochemischen Potentiale an der Phasengrenze gleich sein. Diese beiden Bedingungen sind allerdings nicht unabhängig voneinander, sondern über das elektrische Potential φ miteinander verknüpft. Ausschlaggebend für die Potentialeinstellung ist das Gleichgewicht der Silberionen als Majoritätsladungsträger:

$$\widetilde{\mu}_{Ag+}(Ag) = \widetilde{\mu}_{Ag+}(RbAg_4I_5)$$
 3.3.5

Im RbAg₄I₅ fließen ebenso kaum Elektronen als elektrische Ladungsträger. Deshalb gilt für den Fluss von Elektronen:

$$J_{e_{-}}(\text{RbAg}_{4}\text{I}_{5}) = -L_{e_{-}}(\text{RbAg}_{4}\text{I}_{5}) \cdot \nabla \widetilde{\mu}_{e_{-}}(\text{RbAg}_{4}\text{I}_{5}) = 0 \qquad 3.3.6$$

Obwohl das RbAg₄I₅ eine vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit hat $(10^{-9} \text{ Scm}^{-1} \text{ bei 25 °C [72]})$, kann es trotzdem einen Gradienten im elektronischen Potential der elektronischen Ladungsträger geben, der ungleich Null ist [73]:

$$L_{e^{-}}(\text{RbAg}_{4}\text{I}_{5}) \approx 0$$

$$\nabla \widetilde{\mu}_{e^{-}}(\text{RbAg}_{4}\text{I}_{5}) \neq 0$$
3.3.7

Da auch kein ionischer Ladungsträgerfluss im $RbAg_4I_5$ geben soll, aber die ionische Leitfähigkeit gut ist (0,25 Scm⁻¹ bei 25 °C [72]), gilt für den Gradienten des elektrochemischen Potentials der Silberionen im $RbAg_4I_5$ [73]:

$$J_{Ag+}(RbAg_{4}I_{5}) = -L_{Ag+}(RbAg_{4}I_{5}) \cdot \nabla \widetilde{\mu}_{Ag+}(RbAg_{4}I_{5}) = 0 \qquad 3.3.8$$
$$L_{Ag+}(RbAg_{4}I_{5}) \neq 0$$
$$\nabla \widetilde{\mu}_{Ag+}(RbAg_{4}I_{5}) = 0$$

Die gleichen Bedingungen findet man an der Phasengrenze $RbAg_4I_5|Ag_2S$ vor. Auch hier stellen sich elektronische wie ionische Ladungsträger ins Gleichgewicht, wovon aber nur die ionischen Majoritätsträger relevant sind:

Theoretischer Teil 1

$$\widetilde{\mu}_{Ag+}(RbAg_4I_5) = \widetilde{\mu}_{Ag+}(Ag_2S)$$
 3.3.9

Aus den letzten beiden Beziehungen ergibt sich:

$$\widetilde{\mu}_{Ag+}(Ag) = \widetilde{\mu}_{Ag+}(Ag_2S) \qquad 3.3.10$$

Um die Potentiale in der Silbersulfidphase mit denen des Platins zu verknüpfen, wird die Beziehung

$$\mu_{Ag}^{\circ} = \widetilde{\mu}_{Ag+}(Ag) + \widetilde{\mu}_{e-}(Ag) \qquad 3.3.11$$

verwendet. Einsetzen von Gleichung (3.3.4) und Gleichung (3.3.10) in Gleichung (3.3.11) und Umstellen liefert den Zusammenhang:

$$\widetilde{\mu}_{e-}(Pt) = \mu_{Ag}^{\circ} - \widetilde{\mu}_{Ag+}(Ag_2S) \qquad 3.3.12$$

Formuliert man das in Gl. (3.3.12) enthaltene elektrochemische Potential der Silberionen in Ag₂S als $\tilde{\mu}_{Ag^+}(Ag_2S) = \mu_{Ag^+}(Ag_2S) - F\Delta \varphi_{Ag^+}(Ag_2S)$, so erhält man daraus das ionische Potential $\Delta \varphi_{ion}$. Somit kann die Gl. (3.3.12) wie folgt formuliert werden:

$$F\Delta \varphi_{\rm ion} = \mu_{\rm e-}({\rm Pt}) - \mu_{\rm Ag}^{\circ} + \mu_{\rm Ag+}({\rm Ag}_2{\rm S})$$
 3.3.13

wobei $\Delta \varphi_{ion} = \Delta \varphi_{Ag_+}$ als die Differenz der elektrischen Potentiale zwischen Platin und Silbersulfid definiert ist.

$$\Delta \varphi_{ion} = \varphi(Pt) - \varphi(Ag_2S) \qquad 3.3.14$$

In der Abbildung 7 ist der Gradient des elektrochemischen Potentials der Elektronen im Elektrolyten RbAg₄I₅ ungleich Null. Das heißt, es existiert eine treibende Kraft für Elektronen, die nur dann nicht zu einem Stromfluss führt, wenn die elektronische Leitfähigkeit verschwindet. Da dies in einem realen Elektrolyten nie exakt erfüllt sein wird, kommt es zu einem zusätzlichen Potentialabfall, dem Diffusionspotential. Dann spricht man von einer Zelle mit Überführung.

Das Diffusionspotential lässt sich relativ einfach berechnen, da die Zelle in allen Kombinationen offenkettig betrieben wird. Der Gesamtstrom durch die Zelle ist dann gleich Null. Unter der Annahme, dass im Elektrolyten Silberionen und Elektronen beweglich sind, gilt daher

$$i_{Ag+} + i_{e-} = 0 3.3.15$$

Einsetzen der Flussgleichungen führt zu:

$$-\sigma_{Ag+}d\tilde{\mu}_{Ag+} + \sigma_{e-}d\tilde{\mu}_{e-} = 0 \qquad 3.3.16$$

Aus dieser Beziehung kann der Gradient des elektrochemischen Potentials der Elektronen als Funktion des chemischen Potentialgradienten der Komponente Silber berechnet werden:

$$\sigma_{\rm Ag+}(d\mu_{\rm Ag} - d\tilde{\mu}_{\rm e-}) - \sigma_{\rm e-}d\tilde{\mu}_{\rm e-} = 0$$
 3.3.17

$$\sigma_{\rm Ag+} d\mu_{\rm Ag} - (\sigma_{\rm Ag+} + \sigma_{\rm e-}) d\tilde{\mu}_{\rm e-} = 0 \qquad 3.3.18$$

$$d\widetilde{\mu}_{\rm e-} = t_{\rm Ag+} d\mu_{\rm Ag} \qquad 3.3.19$$

In der Gleichung (3.3.19) wurde die Überführungszahl der Silberionen $t_{Ag+} = \sigma_{Ag+}/\sigma_{ges}$ eingeführt. Wird diese Gleichung über die Dicke der Silberelektrolytphase integriert, so erhält man

$$\Delta \widetilde{\mu}_{e-} = \overline{t}_{Ag+} \Delta \mu_{Ag} \qquad 3.3.20$$

mit einer mittleren Überführungszahl für Silberionen t_{Ag+} . In einem idealen Silberionenleiter ist diese Überführungszahl eins, und die Potentialabfälle sind gleich groß, wie in Abb. 7 dargestellt. Ist die Überführungszahl kleiner als eins, so ist die Differenz des elektrochemischen Potentials der Elektronen kleiner als die vorgegebene chemische Potentialdifferenz des Silbers. Dies führt zu Fehlern bei der Potentialmessung. Die Berechnung dieser Fehler erfolgt mit Hilfe von Gleichung (3.3.20) bei den jeweiligen Kombinationen zweier Sonden.



Abb.7: Potentialverläufe der elektronischen und ionischen Komponenten und des Silbers bei stromloser Messung der Zellspannung über die Festkörperkette Pt(I) | Ag | RbAg₄I₅ | α-Ag_{2+δ}S | Pt(II) zur coulometrischen Titration, nach Ref. [39].

3.4 Die EMK der Kette Pt(I) Ag RbAg₄I₅ α-Ag_{2+δ}S Pt(II)

Die Kombination einer ionischen und einer elektronischen Sonde ergibt eine nicht symmetrische Zelle, deren EMK auch bei homogenem Silbersulfid in der Regel ungleich Null ist. Die folgenden Überlegungen beziehen sich daher auf einen homogenen Kristall.

Die EMK *E* der Zelle, die als Potentialdifferenz $\Delta \phi = \phi_{II}^{Pt} - \phi_{I}^{Pt}$ an den beiden Platinelektroden der Zelle abgegriffen wird, ergibt sich aus der Differenz der ionischen und elektronischen Potentiale über die gesamte Zelle:

$$FE = F\Delta\varphi_{\rm ion} - F\Delta\varphi_{\rm el}$$
 3.4.1

Einleitung

Materialeigenschaften

Theoretischer Teil 1

$$FE = \mu_{Ag}^{\circ} - \mu_{Ag+}(Ag_2S) - \mu_{e-}(Ag_2S)$$
$$= \mu_{Ag}^{\circ} - \mu_{Ag}(Ag_2S)$$

Die EMK ist die Differenz des chemischen Potentials des Silbers (des Standardpotentials μ_{Ag}°) und des Silbers im Silbersulfid. Sie ist damit auch ein Maß für die Silberaktivität im Silbersulfid:

$$FE = -RT \ln a_{Ag} (Ag_2S) \qquad 3.4.2$$

Ist die Silberaktivität eins, steht also der Silbersulfidkristall im Gleichgewicht mit elementarem Silber, so ist die EMK der Zelle Null. Die Silberkonzentration im $Ag_{2+\delta}S$ ist maximal. Steht der Silbersulfidkristall im Gleichgewicht mit elementarem Schwefel, so ist die Silberkonzentration und Aktivität minimal. Die EMK nimmt dann einen temperaturabhängigen Maximalwert an, der im α -Ag₂S zwischen 0mV und 200 mV liegt [19].

Der genaue Zusammenhang zwischen der EMK und der Abweichung δ von der idealen Stöchiometrie kann durch Coulometrische Titration ermittelt werden. Bei diesem Verfahren wird die Zelle nicht stromlos belassen, sondern man lässt eine definierte Ladungsmenge durch die Zelle fließen. Daraus ist die Änderung der Zusammensetzung des Silbersulfidkristalls direkt berechenbar und kann mit der gemessenen Änderung der EMK vor und nach dem Titrationsschritt korreliert werden. Wird auf diese Weise der gesamte Stabilitätsbereich des Silbersulfids untersucht, so ergibt sich eine vollständige Titrationskurve mit der Angabe der relativen Konzentration. Die absolute Bestimmung der Konzentration erfolgt in der Tieftemperaturphase über die Lage des Wendepunktes der Kurve. Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich, dass der Wendepunkt bei der idealen Zusammensetzung ($\delta = 0$) liegen muss. Da dieser Wendepunkt in der Hochtemperaturphase nicht zu erkennen ist, muss der Nullpunkt der Konzentration durch Aufheizen eines α -Ag₂S-Kristalls bekannter Zusammensetzung über die Phasenumwandlungstemperatur bestimmt werden [39]. Ausführliche Titrationskurven wurden für die α -Phase von Bonnecaze et al. (1979a) und für die β-Phase von Bonnecaze et al (1978b), Schukla, Schmalzried (1979) und Ohachi et al. (1988) aufgenommen.

3.5 Eindimensionales Wachstum von Ag₂S

Um den Transport von Silberionen im Ag_2S -Festkörper stationär aufrecht zu erhalten, ist es notwendig, dass der transportierte Stoff (in diesem Fall das Metall) bei der Reaktion aus einer Nachbarphase (Quelle) nachgeliefert wird und zu einer Senke gelangt, wo er abreagiert. Bei der Reaktion wird angenommen, dass die Produktschicht mit den Nachbarphasen im Gleichgewicht steht.

In diesem Fall ist der Stofftransport jedoch ein irreversibler Prozess, der aus einer treibenden Kraft resultiert. Streng genommen muss es also bei der Verzunderung von Silbersulfid an der Phasengrenze Ag/Ag₂S einen chemischen Potentialunterschied des Silbers geben, der vom Phasengrenzwiderstand abhängt [44, 45].



Abb. 8: Verzunderung von Ag₂S unter Berücksichtigung der Prozesse an der Phasengrenze Ag/Ag₂S, nach Ref. [46]

Die maximale für den Transport zur Verfügung stehende Energie, die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^{\circ}(Ag_2S)$, teilt sich auf in den Anteil, der für den Transport über die Phasengrenze benötigt wird, und den, der den Transport im Silbersulfid bewirkt. Dies hat unmittelbar Folgen für das Zeitgesetz der Produktschichtbildung. Während die durch den Transport im Silbersulfid bestimmte Reaktion einem parabolischen Gesetz folgt, besitzt die Phasengrenzreaktion ein anderes Zeitgesetz. Wirken sich beide Transportvorgänge auf das Wachstum aus, ergibt sich eine Verknüpfung beider Gesetze [43].

Analog zum Transport in Phasen ist die treibende Kraft für die Ionen der Unterschied des elektrochemischen Potentials der Ionen, und für die Elektronen die des elektrochemischen Potentials der Elektronen über die Phasengrenze.

3.6 Theorie der coulometrischen Titration

Die Methode der coulometrischen Titration geht auf Carl Wagner [23] zurück. Sie wurde zuerst zur Untersuchung von Silbersulfid und dann von Kupfersulfid [23] angewandt. Die später entwickelte Theorie zur Behandlung zahlreicher Spezialfälle im Bereich der Katalyse, der Korrosion und Adsorption wurden ebenfalls von Wagner [41] behandelt.



Abb. 9: Einbau und Ausbau von Ag+ bei der coulometrischen Titration, aus Ref. [73].

 $Ag_{2+\delta}S$ weist Frenkel-Fehlordnung im Kristall auf. Als Punktfehlstellen sind vornehmlich Ag^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Ag^+ -Untergitter vorhanden. Für die Stöchiometrieabweichung δ gilt zunächst

Theoretischer Teil 1

$$\delta = x_{\rm e} - x_{\rm h} \qquad 3.6.1$$

Aus der Bedingung $(e' + V'_{Ag} = h^{\bullet} + Ag_i^{\bullet})$ gilt für Konzentrationen

$$\delta = x_{\rm i} - x_{\rm v} \qquad 3.6.2$$

Die Reaktionsgleichungen, aus denen sich die Gleichgewichtsbedingungen zwischen der Komponentenaktivität von Ag und den Punktfehlstellenkonzentrationen ableiten, lauten:

$$Ag + V_{i} = Ag_{i}^{\bullet} + e^{i} \qquad 3.6.3$$

und

$$Ag + V'_{Ag} = Ag^{x}_{Ag} + e^{'}$$
 3.6.4

Wegen der praktischen Konstanz der Überschuss- und Defektelektronenkonzentrationen folgt dann aus Gleichung (3.6.3)

$$x_{Ag_i} \sim a_{Ag} \qquad \qquad 3.6.5$$

und aus Gleichung (3.6.4)

$$x_{V_{Ag}} \sim (a_{Ag})^{-1}$$
 3.6.6

Für die ideale stöchiometrische Zusammensetzung ($\delta = 0$) folgt aus Gleichung (3.6.2)

$$x_{i}^{\#}(\delta = 0) = x_{V}^{\#}(\delta = 0)$$
 3.6.7

Die Gleichung (3.6.5) und (3.6.6) lassen sich dann umschreiben:

$$x_{i} = x_{i}^{\#} \left(\frac{a_{Ag}}{a_{Ag}^{\#}} \right)$$
 3.6.8

Theoretischer Teil 1

$$x_{\rm V} = x_{\rm V}^{\#} \left(\frac{a_{\rm Ag}}{a_{\rm Ag}^{\#}}\right)^{-1} = x_{\rm i}^{\#} \left(\frac{a_{\rm Ag}}{a_{\rm Ag}^{\#}}\right)^{-1}$$
 3.6.9

Nach Einsetzen von Gleichung (3.6.8) und (3.6.9) in Gleichung (3.6.2) erhält man:

$$\delta = x_{i}^{\#} \left(\frac{a_{Ag}}{a_{Ag}^{\#}} - \frac{a_{Ag}^{\#}}{a_{Ag}} \right) = 2x_{i}^{\#} \cdot sinh \left[ln \left(\frac{a_{Ag}}{a_{Ag}^{\#}} \right) \right]$$
3.6.10

Eine Auftragung von $\ln \frac{a_{Ag}}{a_{Ag}^{\#}}$ gegen δ in Abbildung 20 ergibt eine punktsymmetrische S-

förmige Kurve mit einem Wendepunkt beim stöchiometrischen Punkt ($\delta = 0$)



Abb. 10: Coulometrische Titrationskurve; aufgetragen ist $\ln \frac{a_{Ag}}{a_{Ag}^{\#}}$ gegen $\delta/x_{Ag_1}^{\#}$, aus Ref. [43].

Experimentell wird nicht δ , sondern

$$\Delta \delta(a_{\rm Ag}, a_{\rm Ag}^{\circ}) = \delta(a_{\rm Ag}) - \delta(a_{\rm Ag}^{\circ}) \qquad 3.6.11$$

erhalten, wobei a_{Ag}° einem geeignet zu wählenden Referenzwert entspricht. Der Wendepunkt der Kurve in der Abbildung erfolgt dort, wo als Majoritätsfehlordnungszentren Leerstellen im Ag⁺-Gitter von besetzten Zwischengitterplätzen abgelöst werden, also bei der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung. Die Kurve ist von ihrer Form, als auch von der physikalischen Bedeutung her den Titrationskurven sehr ähnlich, die beispiels-
weise von der Säure-Base-Titration in wässrigen Lösungen gut bekannt sind. Dort stellt der Wendepunkt, auch der sogenannte Äquivalenzpunkt, den Übergang von einem Hydroniumionen- zu einem Hydroxylionenüberschuss dar.

Aufgrund dieser Analogie bezeichnet man die obige Kurve ebenfalls als Titrationskurve und, sofern die Änderung der Zusammensetzung sowie die Aktivitätsmessung mittels galvanischer Festkörperketten vorgenommen wurde, als coulometrische Titrationskurve.

3.7 Thermodynamischer Faktor

Aus coulometrischen Titrationskurven kann man den thermodynamischen Faktor $\frac{d \ln a_i}{d \ln c_i}$

ableiten. Über die von Darken [58] und Wagner [59] abgeleitete Beziehung

$$\widetilde{D}_{(Ag_2S)} = D^k_{Ag} \cdot \frac{d \ln a_{Ag}}{d \ln c_{Ag}}$$
3.7.1

verknüpft der thermodynamische Faktor den Komponentendiffusionskoeffizient D_{Ag}^{k} des Silbers mit dem chemischen Diffusionskoeffizienten $\widetilde{D}_{(Ag_{2}S)}$, der seinerseits zur Beschreibung von Ausgleichsvorgängen im Ag₂S dient.

Der thermodynamische Faktor ergibt sich aus der Titrationskurve wie folgt: Durch Differentiation der Gleichung (3.4.2) erhält man:

$$d\ln a_{\rm Ag} = -\frac{F}{RT} \cdot dE \qquad 3.7.2$$

$$c_{\rm Ag} = \frac{2+\delta}{V_m}$$
 3.7.3

folgt unter der Annahme eines konstanten Molvolumens:

Einleitung

Materialeigenschaften

Fehlstellenthermodynamik

Theoretischer Teil 1

$$d\ln c_{\rm Ag} = \frac{d\delta}{2+\delta}$$
 3.7.4

Dann erhält man aus den Gleichungen (3.7.2) und (3.7.4) für den thermodynamischen Faktor:

$$\frac{d \ln a_{Ag}}{d \ln c_{Ag}} = -\frac{F(2+\delta)}{RT} \cdot \frac{dE}{d\delta}$$
3.7.5

Da die Steigung der Titrationskurve ohnehin nur mit einer Unsicherheit von einigen Prozent bestimmt werden kann ($\delta \ll 2$), ist die Näherung

$$\frac{d \ln a_{Ag}}{d \ln c_{Ag}} = -\frac{2F}{RT} \cdot \frac{dE}{d\delta}$$
 3.7.6

für die Auswertung ausreichend.

4.0 Theorie zur Synthese von Nanopartikeln

4.1 Selbstorganisation von Nanopartikeln

Nanophasen und Nanopartikel gehören zur neuen Generation von Materialien, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften von ihrem Volumenmaterial unterscheiden. Nanopartikel, die im wässrigen Medium mit Hilfe der Technik der "inversen Mizellen" hergestellt sind, gehören zu den sogenannten "selfassembled" oder "selbstorganisierenden" Nanomaterialien. Diese Materialien haben wichtige Anwendungen im Bereich der Elektronik [10], in der Halbleiterindustrie und in optischen Geräten [11] sowie im Bereich der Katalyse [13] und des Magnetismus [14]. Um ein solches Material zu entwickeln, gibt es laut [15] vier wichtige Schritte:

- Die Präparationen von Nanopartikeln einer ausgewählten Größe und Form.
- Die Kontrolle über den Selbstorganisationsprozess der Nanopartikel, um durchgehend große, geordnete Supergitter herzustellen, die man im nachhinein technisch verwenden kann.
- Die Charakterisierung und Aufklärung der Struktur.
- Modellierung der dynamischen Eigenschaften des Systems.

Zu den so genannten self-assembling Nanopartikeln gehören Au, Ag, und Ag₂S, also Teilchen, deren Größe kleiner als 10 nm ist. Ein oberflächenaktiver Stoff (AOT) bestimmt die Größe und Kompaktheit dieser Nanopartikel. Für die Erhaltung ihrer Größe sorgt ein Thiol. Dieses verhindert nicht nur, dass die Partikel miteinander reagieren und durch Aggregatbildung ihre Struktur zusammenfällt, sondern darüber hinaus rufen sie eine Van der Waalssche Bindung zwischen den Teilchen hervor (vgl. Abb.16). Die Stärke dieser Bindung ist charakteristisch für die Stabilität des Materials [15]. Es muss angemerkt werden, dass für die Entstehung einer dreidimensionalen Struktur von nanokristallinen Teilchen zwei Parameter entscheidend sind: Korngröße und Länge des Thiols. Die daraus resultierenden kovalenten Bindungen stabilisieren die Überstruktur und führen zu einer Erhöhung der mechanischen Stabilität. Die Studie von Andres et al. [16] hat gezeigt, dass Alkylthiol durch Aryldithiol oder Aryldiisonitril ersetzt werden kann.



Abb. 11: Selbstorganisierte, passivierte nanokristalline Übergitter (a) Sphärische Partikel und (b) sechseckige Partikel, aus Ref. [15].

4.2 Inverse Mizellen als kleine wässrige Reaktoren

Zur Herstellung von Nanopartikeln definierter Größe im wässrigen Medium wurden als kleine "Reaktoren" inverse Mizellen benutzt. Der Begriff Mizelle wurde erstmalig etwa um 1940 von Schulman und Mitarbeitern vorgeschlagen [6]. Er bedeutet Emulsion (Wasser in Öl), wobei laut [5] die dispergierte Phase (Wasser) auch als die so genannte innere Phase, und das Dispersionsmittel (Öl) als die äußere Phase bezeichnet wird. Zur Stabilisierung von öl- und wasserhaltigen Gemischen sind Tenside (in diesem Fall: AOT) notwendig. Tenside sind amphiphile Moleküle mit einer polaren Kopfgruppe und einem unpolaren Molekülbereich (vgl. Abb. 14). In Abhängigkeit ihrer Konzentration und der Eigenschaften des eingesetzten Umgebungsmediums assoziieren solche Substanzen in Lösungen zu geordneten, höheren Strukturen. Maßgeblichen Einfluss übt dabei die Polarität der hydrophilen Kopfgruppe und die Anzahl der Kohlenstoffatome der lipophilen Kette sowie deren räumliche Struktur aus [8]. Es gibt unterschiedliche Vorstellungen hinsichtlich des Strukturbildes der inversen Assoziate (vgl. Abb. 15). Im Gegensatz zu den polaren Mizellen besitzen diese keine definierte Grenzfläche zum Umgebungsmedium. Das starre Modell einer inversen Mizelle wurde aus der Umkehrung der Vorstellungen über die normalen Mizellen abgeleitet, obwohl ein gleitender Übergang der Eigenschaften vom lipophilen Bereich zum Umgebungsmedium eventuell zu erwarten ist [8] (vgl. auch Abb. 15). Im Gegensatz zu den polaren, wässrigen Systemen verläuft die Assoziation der Tensidmoleküle zu inversen Strukturen in unpolarer, lipophiler Umgebung schrittweise über Synthesemethoden

Dimere und Oligomere. Sowohl die kritische Mizellbildungskonzentration als auch die Form und Struktur der entstehenden Assoziate hängen streng von der Art der Tensidmoleküle, deren Temperatur und vom pH-Wert der Lösung ab. Bei Gegenwart von Ionen sind Mizellen meist kugelförmig. Daneben sind auch stäbchen- oder scheibchenförmige Assoziatformen bekannt [8]. Wasser übt im polaren Mizellkern einen maßgeblichen Einfluss auf die strukturellen und physikalisch-chemische Eigenschaften der inversen Mizelle aus. Meistens ändern sich dabei die Form und die Größe der inversen Mizellen in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration, was für die Synthese von nanokristallinem α-Ag₂S definierter Partikelgrößen wichtig ist (vgl. Abb.12 und 13). Abb.12 zeigt optische Absorptionsspektren von Nano-Ag₂S in Abhängigkeit der eingesetzten Wassermenge bei der Synthese mittels inverser Mizellen. Hierbei zeigen die optischen Absorptionsspektren keine drastische Veränderung der Absorption in Abhängigkeit der eingesetzten Wassermengen. Es wurde aber bereits erwähnt, dass bei Nano-Ag₂S eine Blauverschiebung der optische Bandkante im Vergleich zum ausgedehnten Ag₂S-Kristall beobachten wurde, die bei 1240 nm (1eV) zu finden wäre [16]. Der Wassergehalt inverser mizellarer Systeme wird durch den W_o-Wert ausgedrückt. Er bezeichnet das molare Verhältnis von Wasser zu Tensid [9], im vorliegenden Fall also:



 $W_0 = n(H_2O)/n(AOT)$

Abb. 12: Die Absorptionsspektren zeigen die optische Dichte von Nano-Ag₂S in Abhängigkeit der eingesetzten Wassermenge bei der Synthese in inversen Mizellen. a) W = 5ml. (b) W = 10ml. (c) W = 20ml. (d) W = 40ml, aus Ref. [16]



Abb. 13: Durchschnittliche Partikeldurchmesser von nano-Ag₂S in Abhängigkeit vom Wassergehalt, aus Ref. [16]



Abb. 14: Strukturformel von 1,4-Bis-(2-ethyl-hexyl)-2-sulfosuccinat-Na (Na(AOT)). Die große Wasseraufnahmefähigkeit der inversen Mizellen aus Na(AOT) ist der Grund seiner häufigen Verwendung bei Untersuchungen von inversen Systemen, aus Ref. [16]



Abb. 15: Mögliche Strukturvorstellung von inversen Mizellen, aus Ref. [5]



Abb. 16: Nano-Ag₂S, umhüllt mit Dodekanthiol

5.0 Apparative Grundlagen

5.1 Transmissionselektronenmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie

Die im wässrigen Medium hergestellten Silbersulfid-Nanopartikel wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Die Elektronenmikroskopie erweitert die Auflösung von Lichtmikroskopen, deren maximale Auflösung durch die Wellenlänge von sichtbarem Licht begrenzt ist. Beim Elektronenmikroskop liegt die Auflösung der Morphologie von Substanzen in der Größenordnung von $0.3 \,\mu\text{m} - 0.15 \,\text{nm}$.

Im Jahre 1920 wurde der erste Versuch unternommen, einen Elektronenstrahl durch Benutzung elektrostatischer und elektromagnetischer Linsen zu fokussieren. Das erste Elektronenmikroskop wurde 1930 von der Arbeitsgruppe Ruska in Berlin hergestellt.

Das Transmissionselektronenmikroskop ist prinzipiell analog zum optischen Mikroskop aufgebaut mit dem Unterschied, dass sich beim TEM die Elektronenstrahlquelle am Kopfende und der Bildschirm am Fußende der Mikroskopsäule befindet. Beim TEM ersetzt die Elektronenstrahlquelle den Lichtstrahl des Lichtmikroskops und wird zwischen der Kathode und der Anode auf Hochspannung typischen Werten zwischen 100 kV- 400 kV gehalten. Während ein geheizter Wolframdraht ein Elektronenstrahlbündel mit der Stromdichte von $5 \cdot 10^4$ Am⁻² erzeugen kann, beträgt die Stromdichte bei Lanthanhexaborid (LaB₆) nur $1 \cdot 10^6$ Am⁻². Besser ist natürlich die Feldemissionsquelle, die eine Stromdichte bis zu $1 \cdot 10^{10}$ Am⁻² liefert. Die hochenergetischen Elektronen werden durch ein elektromagnetische Kondensators-Linsensystem fokussiert. Die Fokussierung des Elektronenstrahls wird durch Regelung des Stromflusses in der Linse eingestellt, und nicht durch Positionierung der Linse, wie es beim optischen Mikroskop üblich ist. Der Probenhalter beim TEM erlaubt der Probe jegliche Neigung und Einstellung in der optischen z-Achse. Das TEM Gerät setzt ein gutes Vakuum (10^{-7} Torr) voraus [1], da das hochenergetische Elektronenstrahlbündel einen begrenzten Weg in der Luft hätte.



Abb. 17: Schematische Darstellung des grundlegenden Vorganges auf einer Probe beim Auftreffen von Elektronen, nach Ref. [1]

Die Zerkleinerung des aus den Elementen bei 397°C hergestellten Ag₂S mit der Kugelmühle von Mikropartikeln zu 28.1nm und 36nm wurde mit dem REM charakterisiert.

Im Prinzip wird im Rasterelektronenmikroskop (REM) ein feiner Elektronenstrahl (Durchmesser typischerweise 10nm) rasterförmig Zeile für Zeile über das zu untersuchende Objekt bewegt. Synchron dazu läuft der Schreiberstrahl einer Bildröhre. Die einfallenden Elektronen, die Primärelektron (PE), regen das Objekt zur Abgabe von Sekundärelektronen (SE) an, die zusammen mit den zurückgestreuten Elektronen (RE) des Primärstrahls in den Detektor gelangen. Mit dem Detektorausgang wird dann die Helligkeit der Bildröhre gesteuert. Die Vergrößerung ist durch das Verhältnis von Rastergröße auf dem Objekt zur Bildschirmgröße gegeben und lässt sich in weiten Grenzen variieren (sinnvoll ist $10^1 - 10^5$). Neben dem Elektronendetektor kann auch der Probenstrom oder ein energiedispersiver Röntgendetektor zur Helligkeitssteuerung der Bildröhre genutzt werden. Das einfache PE kann mehrfach elastisch (am Kern) oder inelastisch (an der Hülle) von den Objektatomen gestreut werden, bis es schließlich eingefangen wird. Den charakteristischen Bereich, den es dabei erreicht, nennt man "Streubirne". Ihr Radius R hängt von der Primärenergie und der Kernladungszahl des Objektes ab und liegt bei etwa 1µm. Die laterale Auflösung kann daher bei Aufnahme von Rückstreuelektronen an kompakten Proben nicht besser als 1µm werden. Sekundärelektronen sind Elektronen des Objekts, die durch inelastische Prozesse von PE und RE freigesetzt werden und wegen ihrer geringen Energie (unter 50 eV) nur bis zu einer Tiefe von ca.10 nm austreten können. Bei der Detektion von Sekundärelektronen (zur Technik s.u.) spielt deshalb die Streubirne kaum eine Rolle, und die Auflösung wird überwiegend durch den Strahldurchmesser der einfallenden Elektronen bestimmt. Die typische Auflösung eines REM liegt deshalb bei 5-50 nm. Durch inelastische Prozesse entstehen auch Augerelektronen und Röntgenstrahlung, die in zusätzlichen Detektoren nachgewiesen werden können, sowie Elektronen, die charakteristische Energieverluste erlitten haben. Interessant sind dabei vor allem Verluste im keV-Bereich, da diese Energie zur Rumpfelektronenanregung von Substratatomen verbraucht wurde und die Verlustenergien somit einen Rückschluss auf die Elementzusammensetzung zulassen [2].



Abb. 18: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops (REM)

5.2 Infrarotspektroskopie

Um die Stabilität der im wässrigen Medium hergestellten Silbersulfidnanopartikel zu sichern, sind die Silbersulfidnanopartikel mit Dodekanthiol umhüllt. Unglücklicherweise erschwerten in diesem Fall die großen organischen Reste des Thiols die Studien der physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel. Es wurde eine Aufweichung der Silbersulfidpressling beobachtet, nachdem man einen Pressling von Silbersulfidnanopartikeln bei der coulometrischen Titration zur Bestimmung der stöchiometrischen Abweichung bei 160 °C Strom durch die Zelle gezogen hat. Zur Entfernung dieses Thiols wurde die Silbersulfidtablette bei 100°C unter Vakuum von 10⁻⁵ mbar abgedampft. Das Ergebnis sieht man im Infrarotspektrum, welches vor und nach der Verdampfung von Thiol mittels Turbomolekularpumpe gemessen worden ist.

Die generelle Voraussetzung für die Anregbarkeit einer Schwingung mit elektromagnetischer Strahlung ist das sich ändernde Dipolmoment, so dass nicht immer alle im Molekül möglichen Schwingungen im Spektrum auftreten [2]. Die hier verwendete Methode der Probenahmen heißt ATR (attenuated total reflection).

Die ATR-Methode wurde zum ersten Mal von Harrick und Fahrenfort für stark absorbierende Stoffe verwendet. Die ATR-Methode ist eine Reflexionsmethode, die sich die physikalischen Erscheinungen bei der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien zunutze macht. Trifft ein Lichtstrahl in einem Medium mit hohem Brechungsindex n_2 schräg auf die Grenzfläche zu einem optisch dünnen Medium n_1 , wird der Strahl, wenn der Einfallswinkel α den Grenzenwinkel der Totalreflexion übersteigt, in das optisch dichtere Medium zurückreflektiert. Ein Teil der elektromagnetischen Energie dringt aber trotzdem einige Lichtwellenlängen tief in das optisch dünnere Medium ein (Oberflächenwellen). Kehrt die Energie dieses Anteils wieder völlig in das Medium mit höherem Brechungsindex zurück, spricht man von Totalreflexion. Wird aber die ins optisch dünnere Medium eingedrungene elektromagnetische Strahlung absorbiert, dann fehlen die entsprechenden Wellenlängen im reflektierten Stahl. Das optisch dichtere Medium ist in Form eines trapezförmig geschnittenen Prismas aus Diamant, Germanium, Silberchlorid oder Silizium ausgebildet. Auf der Ober- und Unterseite des Reflexionselementes kann man nun die Untersuchungssubstanz aufbringen [3].



Abb. 19: Verlauf des Lichtweges an der Grenzfläche vom optisch dichteren Medium *n2* zum optisch dünneren *n1* in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α (α1<α2).

5.3 Röntgenbeugungsanalyse von Nanopartikeln

Zur Bestimmung der Teilchengröße von pulverförmigen nano-Ag₂S-Partikeln wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) benutzt. Sie eignet sich für Pulver, deren Teilchengrößen kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ cm sind. Derartige kleine Teilchen sind nicht in der Lage, scharfe Interferenz zu liefern, und bewirken dadurch Linienverbreitungen. Scherer war der erste, der den Einfluss der Teilchengröße auf die Linienverbreiterung von Röntgeninterferenzen untersuchte [54]. Röntgenstrahlen entstehen, wenn Elektronen bei Spannung (0.1 KeV-100 KeV) beschleunigt werden, die auf Atome mit höherer Kernladungszahl, wie Kupfer treffen. Dann können Elektronen aus den inneren Schalen dieser Atome herausgeschleudert werden. Die dadurch entstehenden Elektronenlöcher werden durch Elektronen aus weiter außen liegenden Schalen wieder aufgefüllt.

Zur röntgenographischen Untersuchung von pulverförmigen Nano-Ag₂S-Partikeln standen zwei Anlagen zur Verfügung: eine Guinier-Kammer der Firma Enraf-Nonius und ein MK IV-Röntgendiffraktometer der Firma Seufert. Kenndaten sowie Vor- und Nachteile sollen hier nur kurz erläutert werden.



Abb. 20: Pulver-Diffraktometer, aus Ref. [54]

 Tabelle 2: Zusammenfassung der Kenndaten der Anlagen zur röntgenographischen Untersuchung von den Proben.

	Röntgendiffraktometer	Guinier-Kammer
Aufnahmegeometrie	Bragg-Brentano	Guinier-de-Wolff
Verwendete Strahlung	$Cu-K\alpha_{1/2}$	Cu-Ka ₁
Benötigte Probenmenge	>0.45g	wenige Milligramm
Resultat	digitale Messdaten	Film

Jedes Pulver-Diffraktometer hat eine apparative Linienbreite, die aus der Geometrie (die Probe ist nicht punktförmig und der Strahl hat eine gewisse Divergenz) und aus der Tatsache, dass der die Röntgenstrahl nicht ideal monochromatisch ist, resultiert. Bei idealem Einkristallmaterial führen noch andere Effekte zur Verbreiterung der Linien. Dies sind z.B. Verspannungen im Material und die Teilchengröße. Bei der Teilchengrößenbestimmung aus der Linienbreite müssen diese Effekte korrigiert werden. In dieser Arbeit werden die Linienbreiten der Diffraktogramme von Ag₂S verglichen, das durch Zermahlen, je nach Mahldauer, zu mikrokristallinem und nanokristallinem Ag₂S wurde.

Die Korrektur erfolgt folgendermaßen. Ein idealer Einkristall ergibt die apparative Linienform $G(\theta)$. Eine ideale Apparatur (punktförmige Probe und Strahlungsquelle, monochromatische Röntgenstrahlung) ergäbe die durch Unregelmäßigkeit der Probe (Verspannung, kleine Kristallite) verbreiterte Linienform $F(\theta)$. Die wirklich beobachtete Linie $H(\theta)$ ergibt sich aus der Faltung dieser beiden Linien:

$$H(\theta) = F(\theta) \cdot G(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\zeta) \cdot G(\theta - \zeta) d\zeta \qquad 2.3.1$$

Hier wurde die apparative Linienbreite $G(\theta)$ aus den Profilen der mikrokristallinen Probe ermittelt. Die nanokristallinen Proben liefern die verbreiterten Profile $H(\theta)$. Das reine Probenprofil $F(\theta)$ erhält man durch Entfaltung im Fourierraum nach der Methode von Stokes [53]. Eine Standard-Prozedur zur Ermittlung der Korngröße *D* liefert die Scherer-Formel [54]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda_{xrd}}{\beta_{xrd} \cos \theta}$$
 2.3.2

Dabei ist β_{xrd} die volle Breite bei halber Höhe (FWHM) des Profils $F(\theta)$, *K* ist eine Konstante, die von der Form der Partikel abhängt (0.89 für kugelförmige Kristallite), λ_{xrd} ist die Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung und θ der Beugungswinkel am untersuchten Reflex. Krill et al. weisen darauf hin, dass es sich genau genommen bei *D* nicht um die Größe der Partikel handelt, sondern um eine volumengemittelte Säulenlänge [55]. Das einfachste Verfahren, den Beitrag zur Verbreiterung von $F(\theta)$ über die unterschiedliche Winkelabhängigkeit zu separieren, ist die Methode von Williamson und Hall. Mikroverspannungen in den Proben führen zu einer Verbreiterung

$$\beta_{strain} = 4 \cdot \varepsilon_s \cdot \tan(\theta)$$
 2.3.3

Dabei ist $\varepsilon_s = \Delta l/l$ die mittlere Verspannung in den Kristalliten. Die kleinen Kristallitgrößen führen jedoch nach Gleichung (2.3.2) zu einer Verbreiterung mit der Winkelabhängigkeit ~ 1/cos θ . Verbreitern beide Effekte den Peak lorentzförmig, so setzt sich die Gesamtbreite additiv aus den beiden Effekten zusammen und man erhält:

$$\beta_{ges} = \frac{K \cdot \lambda_{xrd}}{D \cdot \cos \theta} + 4 \cdot \varepsilon_s \tan \theta \qquad 2.3.4$$

Da tan $\theta = \sin \theta / \cos \theta$ ist, ergibt sich nach einer Auftragung von $\beta_{ges} \cdot \cos \theta$ gegen sin θ und Anpassung mit einer Geraden die mittlere Kristallitgröße *D* aus dem Ordinatenabschnitt und die mittlere Verspannung ε_s aus der Steigung der Geraden.

6.0 Der Experimenteller Teil

6.1 Apparativer Aufbau: Ofen und Probenhalter

Für die coulometrische Titration wurde ein Ofen aus Duran-50-Glasrohr hergestellt. Ein 30 cm langes Duran-50-Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 30 mm wurde mit Kanthaldraht (eine Legierung aus Cr, Al, Fe), der einen Widerstand 40 Ω - 60 Ω hat, bifilar gewickelt. Die Drahtwicklung des Ofens wurde mittels Wasserglas (NaSiO₃) und Ceramabond 503 (Keramik-Klebstoff auf der Basis von Aluminiumoxid) fixiert. Der Ofen konnte bis zu einer Temperatur von 300 °C geheizt werden. Die Kontrolle des vorgegebenen Temperaturbereichs realisiert man anhand des in der Ofenmitte stehenden Cr/Ni-Thermoelements. Die Detektion der Thermospannung erfolgt mit einem DMM Keithley 2000-Scan. Zur Wärmedämmung des Ofens gegenüber der Umgebung dient eine Alu-Folie. Die Temperaturkonstanz des Titrationsofens bei der coulometrischen Titration war besser als ± 1 °C.



Abb. 21: Ofen für die coulometrische Titration

Das rechte Ende des Probenhalters, der für die coulometrische Titration konzipiert wurde, befindet sich in der Mitte des Titrationsofens. Zur genauen Temperaturbestimmung ist neben der Probe ein Cr/Ni-Thermoelement angebracht. Um Kontaktierungsprobleme zwischen den Elektroden, dem Elektrolyt und der Probe zu vermeiden, wird die Kette I [Pt (I)-Ag-RbAg₄I₅-Ag₂S-Pt(II)] von einer Seite mit einem Glasstab, der durch eine Eisenfeder mit dem Probenhalter verbunden ist, gegen einen zweiten kleinen Glasstab, welcher sich an der anderen Seite der Kette befindet, gedrückt. Zur Vermeidung von Kurzschlüssen werden die elektrischen Ableitungen (Pt/Rh10-Ableitungen) in einem 2-Loch-Keramikstab nach außen geführt. Zur Einleitung von Argongas wird der Probenhalter mit einen Gaseinlasshahn versehen.



Abb. 22. Probenhalter für die coulometrische Titration

7.0 Synthese von Nanopartikeln

7.1 Synthese von Ag₂S-Nanopartikeln im wässrigen Medium

A. Synthese von Ag(AOT)

Zunächst wird Na(AOT) in gleichen Volumina Ethanol und Wasser gelöst. Der Protonenaustauscher "Lewatit SP 112" wird zur Regeneration in 8%ige H₂SO₄-Lösung gegeben. Anschließend wäscht man die Masse mehrmals mit Wasser und gibt sie zu der Na (AOT)-Lösung; Nach 24 Stunden wird der Silberionentauscher Bio-Rex 70 mit 0,5 N NaOH regeneriert, mit 1M AgNO₃-Lösung gewaschen und mit dem Gemisch von H(AOT) vermischt. Innerhalb von 3 Tage entsteht dadurch Ag(AOT). Die Lösung wird eingeengt und das Produkt anschließend im Exsikkator getrocknet [6].

B. Synthese der Ag₂S-Nanopartikel

Zwei mit 0,1M Na (AOT) gefüllte Bechergläser werden mit einem Gemisch aus 100 ml Heptan und 9 ml Wasser versetzt. Eine dieser Lösungen wird mit 0,006248 g Na₂S vermischt, die andere mit 0,4232 g Ag(AOT). Das Verhältnis R = $n(H_2O)/n(AOT)$ beträgt 8. Unter Rühren werden die beiden Lösungen gemischt. Dabei entsteht sofort Ag₂S, das mit 1 µl Dodekanthiol pro ml der Lösungsmittel stabilisiert wird. Die Ag₂S-Nanopartikel werden abfiltriert, getrocknet und für die anschließende Untersuchung im TEM in Heptan dispergiert. Abbildungen 23 und 24 zeigen TEM-Bilder von Nano-Ag₂S Partikeln, die mittels inverser Mizellen hergestellt wurden. Abbildung 23 stellt dabei eine Teilvergrößerung von Abbildung 24 dar.



Abb. 23: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Ag₂S-Nanopartikeln (dargestellt mittels Technik der inversen Mizelle). Die mittlere Teilchengröße liegt bei ca. 2,6 nm.



Abb. 24: TEM-Bild von Nano-Ag₂S, (mittels der inversen Mizellen Technik hergestellt)

Die Handhabung der im wässrigen Medium hergestellten Nanopartikel erweist sich als äußerst schwierig. Selbst nach mehrmaligem Waschen mit einem Gemisch aus Wasser und Ethanol bleibt das Pulver nach Trocknung im Exsikkator klebrig. Die Herstellung eines Presslings ist auf diese Weise unmöglich. Das Produkt muss bei einem Unterdruck von 10⁻⁵mbar (Turbomolekularpumpe) und einer Temperatur von 100 °C getrocknet werden. Die in Abbildung 25 dargestellten IR-Spektren zeigen daher Signale der verbliebenen organischen Verunreinigungen (speziell des Thiols bei 2900 cm⁻¹). Die Stabilität (die Härte) des Presslings hat sich nach dieser Prozedur extrem erhöht, er ist weder weich noch klebrig. Bei der anschließenden coulometrischen Titration (bei 160 °C und bei einem Strom von 0,01 mA) werden keine Lösungsmittel-Effekte (Erweichung des Presslings) beobachtet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Einzelspektren *a-d* parallel zum Spektrum *e* verschoben.



Abb. 25: IR-Spektrum von Nano-Ag₂S, hergestellt nach der Methode der inversen Mizelle. Dabei ist:

- a. Grün: Nano-Ag₂S-Pulver vor dem Trocknen mittels Turbomolekularpumpe
- b. Blau: Nano-Ag₂S-Pulver nach dem Trocknen mittels Turbomolekularpumpe
- c. Rosa: Ag₂S ohne organische Reste aus den Elementen dargestellt
- d. Schwarz: Na (AOT)
- e. Braun: Ag (AOT)

7.2 Herstellung von Bis (trimethyl-silyl)selenid

Ein 250 ml-Zweihalskolben wird unter Argonstrom zum Entfernen von Oberflächenwasser erhitzt und abgekühlt. Nach der Zugabe von 105 ml (0,105 mol) 1M Lithiumtriethylborohydrid in THF werden unter Kühlung in einem Eisbad 3,95 g (0,0500 mol) Selen hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Zimmertemperatur erwärmt, im Anschluss rührt man 2 Stunden. Nach dem Abkühlen im Eisbad werden 12,6 g (0,117 mol) Chlorotrimethylsilan hinzugegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei Zimmertemperatur wird das niedrig siedende Lösungsmittel bei einem Druck von 2,66 mbar und einer Temperatur von 30-60 °C abdestilliert. Das Produkt fällt als farbloses Öl aus [61].

7.2.1 Präparation von Silberselenid (Ag₂Se)

Die Herstellung von Silberselenid geschieht entsprechend der Gewichtsverhältnisse der Chemikalien. Ein Gemisch von 7,5 Gew.-% AOT (5 g), 91,3 Gew.-% n-Heptan (das sind 89 ml) und 1,2 wt% Silbernitratlösung (0,8 g) wird mit einer 10^{-3} M Lösung Se(TMS)₂ in Heptan versetzt. In Abbildung 26 ist ein TEM-Bild von auf diese Weise hergestellten Ag₂Se Nanopartikeln dargestellt.



Abb. 26: Dieses TEM-Bild zeigt in inversen Mizellen hergestellte Nano-Ag₂Se Partikel

7.3 Darstellung von α-Ag₂S-Polykristallen durch eindimensionales Wachstum

Polykristalle von α -Ag₂S wurden aus ihren Elementen hergestellt, indem in einer speziellen Glaszelle Silber und Schwefel bei 398 °C miteinander reagierten.

Zwischen dem geschmolzenen Schwefel (Fa. Merck 99,9 %) und dem Silberstab (Fa. Fluka Reinheitsgrad 99,99 %) steht ein Pressling aus Silbersulfid, der ein reiner Ag^+ -Leiter ist. Auf diese Weise können Verunreinigungen aus dem Silberstab vom entstehenden Kristall ferngehalten werden. Die als Stromanschlüsse benötigten Platindrähte sind im Glas an der Stelle eingeschmolzen worden, an der sich der geschmolzene Schwefel befindet. Da die α -Ag₂S-Phase nur unterhalb einer Temperatur von 176 °C stabil ist, wird man den Kristall nach der Synthese, die mehrere Tage dauert, bei 100 °C für mehrere Wochen tempern, um bei der Transformation entstandene Defekte ausheilen zu können. Der entstandene Ag₂S-Kristall wird nun mit der Kugelmühle zu Nanopartikeln zerkleinert.



Abb. 27: Synthesezelle, nach Ref. [18]

In Abbildung 28 ist ein Röntgendiffraktogramm eines in Vorzugsrichtung gewachsenen Ag₂S-Polykristalls dargestellt. Es wurde eine Querschnittröntgenaufnahme ohne Zerkleinerung des Kristalls angefertigt. Dies zeigt, dass der Kristall bevorzugt in einer Richtung wächst. Hier kann man die Textureffekte als Grund für ein solches Verhalten deuten, da in diesem Fall bestimmte Domänen des Materials, die parallel zu einander und senkrecht zur einfallenden Strahlung angeordnet sind, Reflexe höherer Intensität verursachen [90].



Abb. 28: Röntgendiffraktogramm eines in Vorzugsrichtung z-Achse gewachsenen Ag₂S-Polykristalls

7.4 Darstellung von Rubidiumsilberiodid (RbAg₄I₅)

Zur Darstellung des Festelektrolyten RbAg₄I₅ aus AgI und RbI werden die Verbindungen in stöchiometrischem Verhältnis mit wasserfreiem Aceton in einem Mörser zur einer Paste verrieben. Das verwendete Aceton ist zuvor mit CaCl₂ getrocknet und über P₂O₅ destilliert worden [62]. Je nach Bedarf wurde weiteres Aceton hinzugefügt. Ein Verschwinden der Gelbfärbung zeigt an, dass das gesamte eingesetzte AgI abreagiert ist. Die Verbindung wird anschließend im Exsikkator getrocknet.

$$4AgI + RbI \rightarrow RbAg_4I_5$$
 7.4.1

 α -RbAg₄I₅ wurde in dieser Arbeit als elektronenblockierender Festkörperelektrolyt eingesetzt, da es unterhalb 200 °C eine sehr hohe Leitfähigkeit von Ag⁺-Ionen (0,25 Scm⁻¹ bei 25 °C [88]) zeigt. Der Diffusionskoeffizient von Silberionen beträgt (D_{Ag}^{+} (190 °C) = 7,3 · 10⁻⁶ cm²s⁻¹ [65]).

 α -RbAg₄I₅ kristallisiert in einer kubischen Struktur [64]. Die Anordnung der Ionen in ihren Teilgittern ist jedoch so komplex, dass nur eine Betrachtung der Polyleder-Verknüpfung ein anschauliches Bild der Struktur liefert. Die Rubidiumionen sind verzerrt oktaedrisch von Iodidionen umgeben; jeder der RbI₆-Oktaeder ist mit sechs weiteren RbI₆-Oktaedern über jeweils eine Ecke verknüpft. Eine räumliche Darstellung gibt Abbildung 29 A wieder. In Bezug auf die Silberionen bilden die 20 Iodidionen einer Elementarzelle (Z = 4) 100 Tetraeder, von denen nur 56 über eine von Null verschiedene Besetzungswahrscheinlichkeit verfügen. Somit beträgt auch in dieser Verbindung die Gesamtzahl der möglichen Plätze für die Silberionen ein Vielfaches ihrer Anzahl (pro Elementarzelle stehen den 16 Silberionen 56 Plätze für Verfügung). Es existieren drei kristallographisch unterscheidbare Tetraeder-Plätze, die jeweils mit einer anderen Besetzungswahrscheinlichkeit versehen sind. Acht untereinander flächenverknüpfte Tetraeder bilden einen Kanal, parallel zu den drei Achsen der Elementarzelle existieren jeweils zwei Kanäle. Diese sind untereinander durch weitere Tetraeder verbunden, so dass sich ein dreidimensionales Netzwerk von Diffusionswegen für die Silberionen ergibt.

In Abbildung 29 B ist die Bildung eines Diffusionskanals aus 8 flächenverknüpften Tetraedern einer Elementarzelle dargestellt. Die Silberionen wandern nicht geradlinig durch die Kanäle, sondern passieren stets Tetraederflächen.



Abb.29: A zeigt die Verknüpfung der RbI₆-Oktaeder in α-RbAg₄I₅. Die Würfelkanten geben die Begrenzungen der Elementarzelle wieder. B zeigt die perspektivische Darstellung der Anordnung den Rubidium- und Iodidionen in der Elementarzelle von α-RbAg₄I₅. Die Flächenverknüpfung von 8 I₄-Tetraedern führt zur Bildung eines Diffusionskanals für die Silberionen, aus Ref. [63].

B

7.5 Präparation von Ag₂S-Nanopartikeln mit der Kugelmühle

Das polykristalline Ag₂S Pulver wurde in der Vibrations-Mikromühle "Pulverisette 0" (Fa. Fritsch) zu Nanopartikeln zerkleinert. Diese Vibrations-Mikromühle zerkleinert das Substrat durch Schlag- und Reibwirkung. Hierbei wird ein Mörser elektromagnetisch in Schwingungen versetzt. Diese übertragen sich über das Mahlgut auf die Mahlkugeln (Durchmesser $\phi = 5$ cm und Gewicht = 250 g). Die vom Hersteller angegebene untere Mahlgrenze von 5 µm kann bis zu einem gewissen Grad unterschritten werden, indem man die Mahldauer verlängert, um die erwünschten Nanopartikel zu erhalten. Da das Zermahlen von Ag₂S bei Raumtemperatur wegen seiner plastischen Eigenschaften sehr schwierig ist, benutzt man flüssigen Stickstoff (- 209 °C). Dadurch wird das Material hart, und lässt sich einfacher mahlen.

Als Material sollte beim Zerkleinern von Ag₂S-Proben unter flüssigem Stickstoff ein gehärteter Stahlmörser benutzt werden. Im Fall von Ag₂Se jedoch wurden die magnetischen Eigenschaften durch den Stahlmörser verändert; daher wird in diesem Fall eine ZrO₂-Mörser verwendet.

Die Charakterisierung von Ag₂S wurde mittels Röntgenbeugung durchgeführt. In Abb. 30 A und -B sind die XRD-Aufnahmen von Ag₂S aus der Datenbank (Inorganic Crystal structure Database) bzw. die eigenen durch eindimensionales Wachstum hergestellten Ag₂S-Nanopartikel (mittlere Teilchengröße 28,1 nm) gegenübergestellt. Die Vermutung, dass in der Ag₂S-Probe elementares Silber vorhanden ist, wurde durch den Vergleich von Abb. 33 b mit der Silber XRD-Aufnahme aus der Datenbank nicht bestätigt.

In Tabelle 3 a sind charakteristische 2 θ-Werte mit zugehörigen h k l-Werten des in Abb. 30 (B) dargestellten Ag₂S-Pulverdiffraktogramms aufgestellt.



Abb. 30: XRD- Muster der Datenbank (A;α-Ag₂S) bzw. eigene Messung an Ag₂S-Nanopartikeln (B).

Die Abweichung der beiden Muster voneinander sind auf einen geringen Anteil von β -Ag₂S im synthetisierten Produkt zurückzuführen.

Tabelle 3a: Aufstellung der charakteristischen 2 θ-Werte mit den zugehörigen h k l-Werten des in Abb. 30 (B) dargestellten Ag₂S-Pulverdiffraktogramms.

Nr.	2 θ	h k l
1	22.546	10-2
2	25.991	020
3	29.054	021
4	31.590	1 1 -3
5	34.481	12-2
6	37.830	120
7	40.8007	031
8	43.465	20-2
9	46.274	21-2
10	53.313	040
11	63.391	11-6

Die folgenden zwei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 31 und 32 zeigen Ag₂S-Proben, die aus ihren Elementen bei 400 °C hergestellt und anschließend mit der Kugelmühle längere Zeit zerkleinert wurden. Es fällt auf, dass auch nach einer langen Mahlzeit keine völlig einheitliche Partikelgrößenverteilung erreicht werden kann. Dennoch erhöhte sich die Anzahl der Partikel im Nanometerbereich bei längerer Mahlzeit (vgl. Abb. 32).



Abb. 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ag₂S-Pulver, das 100 Stunden mittels Kugelmühle zerkleinert wurde



Abb. 32: Rasterelektronische Aufnahme von Ag₂S-Pulver, das über 300 Stunden durch Mahlen zerkleinert wurde

7.6 Teilchengrößenbestimmung von Ag₂S-Nanopartikeln mittels Röntgendiffraktometrie (XRD)

Man kann die Teilchengröße eines Pulvers, dessen mittlere Teilchengröße kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ cm oder 500 nm ist, mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers bestimmen. Derartig kleine Teilchen sind nicht in der Lage, scharfe Interferenz zu liefern und bewirken dadurch Linienverbreiterungen. Scherrer war der erste, der den Einfluss der Teilchengröße auf die Linienverbreiterung von Röntgeninterferenzen untersuchte [53]. Die volle Breite bei halber Höhe (FWHM) $\beta_{1/2}$ errechnet sich gemäß Scherrer:

$$\beta_{\frac{1}{2}} = \frac{57, 3 \cdot K \cdot \lambda}{D \cos \theta}$$
 7.6.1

K ist eine Konstante, der Formfaktor für die kugelförmige Substanz (0,89).

57,3 ist ein Umrechnungsfaktor bei Messung von $\beta_{1/2}$ in Winkelgraden.

D ist der mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene.

 λ ist die Wellenlänge der monochromatischen Strahlung.

Die Unsicherheit über die wahre Teilchengröße von Nanopartikeln (siehe Kapitel 5.3), die bei der Bestimmung der Teilchengröße aus der die Linienverbreiterung resultiert, wurde durch Abschätzung eines Fehlers berücksichtigt. Gemäß Ref. [66] kann dieser durch Gitterspannungen hervorgerufene Fehler bezüglich der Linienverbreiterung ungefähr 25% betragen. In diesem Fall scheint dieser Wert sehr vernünftig zu sein, weil die rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dies bestätigen (vgl. Abb. 36 und 37). In dieser Arbeit sind für alle gegebenen Teilchengrößen nur die berechneten Werte angegeben. Somit ist stets ein Fehler von 25% zu berücksichtigen.

Die folgenden Diffraktogramme (Abb. 33 A, B und C) zeigen die Entstehung von Nano-Ag₂S. Sie sind nach unterschiedlich langer Mahlzeit aufgenommen. Zu beachten ist die Linienverbreiterung eines ausgewählten Peaks bei 2 θ = 37,8° mit den *hkl*-Werte 120. Die Aufnahmen wurden mit einem Röntgendiffraktometer (Fa. Seifert, Typ MK IV) gemacht, das einen Sekundärstrahlmonochromator enthält. Die Aufnahmeaufstellung wurde gemäß der Bragg-Brentano-Geometrie realisiert. Die Wellenlänge der dabei verwendeten Röntgenstrahlung betrug $\lambda = Cu_{K \alpha l} = 0,15418$ nm. In Tabelle 3 b sind die aus FWHM-Werten (vgl. Abb. 33) mit der Scherrer Formel berechneten mittleren Teilchengrößen *D* des Ag₂S dargestellt.

A



B



С



Abb. 33: Die Röntgendiffraktogramme (A, B sowie C) zeigen Linienverbreiterung mit abnehmender Teilchengrößen. Diese Ag₂S-Probe ist gemäß Anleitung Ref. [18] hergestellt und mit der Kugelmühle zu Nanopartikeln zerkleinert.

Tabelle 3b: Mit der Scherrer Formel (vgl. Gl. 7.6.1) aus den FWHM-Werten (Linienverbreiterung) berechnete mittlere Teilchengrößen *D* des Ag₂S.

Röntgendiffraktogramme	FWHM	<i>D</i> /nm
Abb. 33A	0,17	48,8 nm ± 25%
Abb. 33B	0,18	46,0 nm $\pm 25\%$
Abb. 33C	0,29	28,1 nm ± 25%

Das Röntgendiffraktogramm **A** wurde nach etwa 40-stündiger Zerkleinerung der Probe aufgenommen (vgl. Abb.31) . Bild **B** ist nach 100-stündiger Zerkleinerung der Probe mit der Kugelmühle entstanden. In den Bildern **A** und **B** ist die Partikelgröße der Probe uneinheitlich (vgl. Abb.31 bzw.32). Somit streut die Größenverteilung deutlich. Man soll hier beachten, dass Nano-Ag₂S große Agglomerate bildet. Diffraktogramm **C** entstand nach 300-stündiger Zerkleinerung der Probe mit der Kugelmühle (vgl. Abb.36). Hierbei ist die Linienverbreiterung durch die Entstehung von Nanopartikeln signifikant von Bild **A** und **B** verschieden. Apparativer Aufbau

Die REM-Bilder von Mikro- und Nano-Ag₂S wurden mit dem Digital Rasterelektronenmikroskop "Leo 982" aufgenommen. Im folgenden soll mit mehreren REM-Aufnahmen die Interpretation der Diffraktogramme untermauert werden (vgl. Abb. 34-37).

In Abbildung 34 ist die unterschiedliche Größe der Ag₂S-Partikel im Mikrometerbereich zu sehen. Die Ag₂S-Körner haben verschiedene Größen und sind somit im Mikrozustand uneinheitlich (Teilchengröße zwischen 10 - 30µm). Die weitere Zerkleinerung von Mikro-Ag₂S wird in Abbildung 35 (mittlere Teilchengröße bis zum ca. 0,2 µm) und Abbildung 36 (mittlere Teilchengröße von 28,1nm) dargestellt. In Abbildung 35 ist die Phasengrenze zwischen den Ag₂S-Körnern im Mikrometerbereich zu sehen. Abbildung 36 zeigt die Entstehung von Nanopartikeln und somit die Verkleinerung der Korngrenzen der Mikropartikel. Die Probe, die 300 Stunden zerkleinert wurde, unterscheidet sich sowohl in ihrer Farbe als auch in ihren Eigenschaften von der mikrokristallinen Probe. Die Farbe des Mikro-Ag₂S ist schwarz, während die Farbe der Nano-Ag₂S hellgrau ist.

Die REM-Bilder in Abbildung 38 entstanden bei einer Bestrahlung von mehr als 20 Sekunden mit dem Elektronenstrahl. Die Qualitätsverschlechterung der REM-Bilder kam durch die Verschmelzung von Ag₂S-Nanopartikeln während der Aufnahme zustande.



Abb. 34: Das REM-Bild zeigt die uneinheitliche Größenverteilung der Ag₂S-Partikel nach einer vierstündigen Zerkleinerung der Probe



Abb. 35: Das rasterelektronische Aufnahme zeigt die Korngrenzen von Ag₂S-Pulver (mittlere Teilchengröße 48,8 nm)



Abb. 36: Die REM-Aufnahme 300 Stunden gemahlenes Ag₂S-Pulver (mittlere Teilchengröße 28,1 nm)




Abb. 37: Zwei weitere REM-Aufnahmen der Nano-Ag₂S-Partikel (mittlere Teilchengröße 28,1nm)

Materialherstellung





Abb. 38: Die schlechte Bildqualität den REM-Aufnahmen ist auf die Verschmelzung der Ag₂S-Nanopartikel zurück zu führen.

7.7 Coulometrische Titration

Die Theorie zur coulometrischen Titration und ihre physikalische Interpretation sind schon im Kapitel 5.6 erläutert worden. In diesem Kapitel werden die Durchführung der Experimente und die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen an den unterschiedlich präparierten Nano-Ag₂S-Proben diskutiert.

Die Bestimmung der stöchiometrischen Abweichung von Nano-Ag₂S wird mittels coulometrischer Titration realisiert. Hier wird die Aktivität der Ag⁺-Ionen im Material gezielt verändert, so dass die stöchiometrische Abweichung δ bzw. der Silberüberschuss im Kristall im Vergleich zum idealen Kristall mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann.

Pt I|Ag |RbAg₄I₅|
$$\alpha$$
 - Ag_{2+ δ} S|Pt II 7.7.1

Bei Betrachtung der elektrochemischen Kette (7.7.1) wird deutlich, dass je nach Polung der Silberelektrode auf der linken Seite der elektrochemischen Kette (– oder +), Silberionen in den $Ag_{2+\delta}S$ -Kristall ein- oder ausgebaut werden. Ist die Silberelektrode negativ gepolt, d.h. wird der Silberüberschuss im Kristall verringert und die Aktivität der Ag⁺-Ionen im Kristall kleiner 1, die EMK der Zelle steigt von 0 mV bis auf 200 mV.

In dieser Arbeit wurden der Ein- und Ausbau des Silberüberschusses in Ag₂S-Kristallen auf verschiedene Weise durchgeführt. Der Ausbau wurde unter potentiostatischen Bedingungen (bei konstanter Spannung) und der Einbau unter galvanostatischen Bedingungen (I = konst.) untersucht.

Bei einer potentiostatischen Messung wird ein konstantes Potential vorgegeben. Der Potentiostat regelt dabei den Strom durch die Zelle bis zum Erreichen des vorgegebenen Potentialwertes. Zwischen der Bezugselektrode und Arbeitselektrode wird das Potential gemessen, während zwischen der Gegenelektrode und der Arbeitselektrode der Strom geregelt wird.

In diesem Fall ist der kleine Stromfluss, der durch die elektrochemische Kette fließt, von Vorteil, da unter diesen Bedingungen keine stoffliche Änderung (Verdampfung von Schwefel aus Ag₂S oder Verdampfung von Iod aus RbAg₄I₅) stattfindet. Abbildung 39 zeigt die Schaltungen für die potentiostatische bzw. galvanostatische Messung.



Abb. 39: Potentiostatische- und galvanostatische Schaltung der Titrationszelle (GE = Gegenelektrode, BE = Bezugselektrode, ME = Mess- oder Arbeitselektrode)

Im Fall des galvanostatischen Aufbaus ist zwischen Bezugs- und Arbeitselektrode ein hochohmiger Widerstand ($R = 10^5 \Omega$) geschaltet, der einen konstanten Spannungsabfall und Stromfluss bedingt. Der galvanostatische Aufbau ist vorteilhaft, da der Stromfluss konstant ist und somit die eingebrachte Ladungsmenge durch einfache Multiplikation statt durch Integration bestimmt werden kann. Von Nachteil ist dabei, dass der Spannungsabfall in der Messzelle vom Innenwiderstand abhängt.

Bei der Titration sollten die Titrationstemperatur und die Stoffmenge der Zelle konstant gehalten werden, da jegliche Änderung dieser Größen eine Änderung der EMK verursacht. Mit einem Temperaturregler wurde die Temperatur bis auf ± 1 °C konstant gehalten. Eine gute thermische Abschirmung der Messzelle von der Umgebung findet mit Hilfe von Alufolie statt. Die Oxidation der Probe durch Luftsauerstoff wurde vermieden, da unter Argonatmosphäre gearbeitet wurde. Um Verdampfen von Schwefel auszuschließen, wurde die Titrationstemperatur niedrig gehalten ($\leq 165 \,^{\circ}$ C). Weiterhin wurde der Ohmsche Widerstand R mit 100 K Ω bis 1 M Ω sehr hoch gewählt, da er den Titrationsstrom bestimmt. Der in diesem Aufbau fließende Titrationsstrom ist mit $\leq 2 \cdot 10^{-5}$ A zu gering, um eine nennenswerte Zersetzung oder Schädigung der Probe hervorzurufen.

Abb. 40 zeigt schematisch den apparativen Aufbau für die coulometrische Titration. Nicht abgebildet ist das Peripheriesystem zur Messdatenaufnahme.



Potentiostat

Abb. 40: Schaltung der elektrochemischen Zelle für die coulometrische Titration

Bei der Coulometrischen Titration wurde ein Potentiostat der Firma Jaissle (Modell 1000 T-B) verwendet. Die EMK-Daten werden mit einem Digitalmultimeter "Keithley 2000" aufgenommen, der zur weiteren Verarbeitung der Messdaten mit einem PC verbunden ist. Die Graphiken der Titrationsmessdaten (EMK vs. $\Delta \delta$) wurden mit der Software "Sigmaplot 5.0" dargestellt.

Abb. 41 dokumentiert den Ausbau von Silber aus einem Silbersulfidkristall unter potentiostatischen Bedingungen (210 mV). Hierbei sollte die Aktivität des Silbers in dem Ag₂S-Kristall verringert werden. Nach diesem Vorgang, der bei einem Nanopartikelpressling Tage dauern kann, wird das Silber galvanostatisch in der Kristall eingebaut, um die stöchiometrische Abweichung δ des Ag_{2+ δ}S-Kristalls zu bestimmen.



Abb. 41: Ausbau von Silber aus einem Ag₂S-Kristall unter potentiostatischen Versuchsbedingungen

Der Einbau von Silber in einem Ag₂S-Pressling bei der coulometrischen Titration erfolgt galvanostatisch. Dies geschieht nach wochenlangem Ausbau von Silber aus einem Silbersulfidpressling potentiostatisch. Die EMK der Zelle liegt hierbei ungefähr bei 200 mV. Dabei wird die Silberelektrode (Pt I | Ag | RbAg₄I₅ | Ag₂S | Pt II) gegen eine Pt(II)-Elektrode **positiv** polarisiert. Abbildung 42 zeigt ein repräsentatives Ergebnis einer solchen coulometrischen Titration. Nach jedem Titrationsschritt wurde einigen Minuten gewartet bis die nächste Titration stattfand. Dies geschieht, um in der elektrochemischen Zelle das elektrochemische Gleichgewicht des Silbers einzustellen, bevor eine weitere Titration stattfindet. Die Zeit für die Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts des Silbers in der Zelle beträgt je nach Partikelform und Synthesemethode 10 bis 20 Minuten. Nachdem das elektrochemische Gleichgewicht erreicht ist, was man im linearen zeitlichen Verlauf der EMK-Wert beobachten kann (vgl. Abb. 42), wird der EMK-Wert und die entsprechende Titrationszeit notiert. Die Differenz der stöchiometrischen Abweichung $\Delta\delta$ entspricht:

$$\Delta \delta = \frac{V_{\rm m}}{z \, F \, V_{\rm Probe}} \quad \int I \cdot t \tag{7.7.2}$$

t ist die Titrationszeit, *I* der Titrationsstrom, V_m das Molvolumen von Silbersulfid (34 cm³/mol), *F* die Faradaysche Konstante (96485 C/mol) und V_{Probe} das Volumen der Probe.



Abb. 42: Verlauf der EMK mit der Zeit. Die Einstellung des Gleichgewichts der Zelle erfolgt bei der coulometrischen Titration nach jedem Titrationsschritt. Die Probe besteht aus 3 μm großen Silbersulfidpartikeln.

Apparativer Aufbau

Materialherstellung

Die Gleichgewichtseinstellungszeit bei der coulometrischen Titration, je nach Partikelgröße der Silbersulfidpartikel, war nach jedem Titrationsschritt unterschiedlich lang. Die Gleichgewichtseinstellungszeit bei Nanopartikeln war länger als bei bulk-Ag₂S. Im Vergleich zu Abb. 42 (Mikropartikel), wo sich nach jedem Titrationsschritt das Gleichgewicht in der elektrochemischen Zelle schnell einstellte (für Volumensubstanz [18]), und bei allen Titrationsschritten die Gleichgewichtseinstellungszeit nahe zu gleich schnell verlief, zeigt die in Abb. 43 dargestellte EMK vs. Zeit-Kurve bei der coulometrischen Titration von in wässrigem Medium hergestellten Silbersulfidpartikeln (Partikelgröße 2,6 nm) nach jedem Titrationsschritt ein andere Verhalten der Gleichgewichtseinstellung. Hier verläuft innerhalb der ersten 4500 Sekunden die Gleichgewichteinstellung nach jedem Titrationschritt ähnlich wie im Fall der Mikropartikelprobe (vgl. Abb. 42). Nach 4500 Sekunden erfolgt die Gleichgewichtseinstellung im Fall der Nanopartikel jedoch sehr langsam. Es wird weiter titriert ohne Wartezeit bis zur Gleichgewichtseinstellung der elektrochemischen Zelle, um die gleiche Wartezeit einzuhalten wie bei den vorangegangenen Titrationschritten.



Abb. 43: EMK/V vs. Zeit/s. Die partielle Nicht-Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts nach jedem Titrationsschritt bei der coulometrischen Titration. Die Probe wurde in wässrigem Medium hergestellt. Sie weist Partikelgrößen von 2,6 nm auf.

Für die weitere Bestimmung der stöchiometrischen Abweichung δ werden die Messpunkte der EMK gegen $\Delta\delta$ aufgetragen. Die coulometrische Titrationskurve werden gemäß dem im theoretischen Teil beschriebenen Verfahren gefittet. Hieraus erhält man die der $K_{\rm F}$ -und $K_{\rm e}$ -Werte, die zur weiteren Beschreibung der Kristalldefekte dienen.



Abb. 44: Titrationskurve. EMK/V vs. $\Delta\delta$. Die Probe entspricht einem unzerkleinert eindimensional gewachsenen Silbersulfidkristall

7.8 Whiskerwachstum bei der coulometrischen Titration

Beim Ein- und Ausbau von Ag⁺-Ionen während der coulometrischen Titration wird die Entstehung von Whiskern auf Silbersulfidkristallen beobachtet. Mineralogen kennen das in der Natur auch gediegen vorkommende Silber in Form von Körnern, Blättchen, Drähten oder Locken; letztere werden als Whisker bezeichnet [67]. Die technische Anwendung vom Whiskerkristallen ist bisher auf Verbundenwerkstoffe beschränkt. Durch den Zusatz von Whiskern wird die Zugfestigkeit eines Materials erheblich gesteigert [68], wobei die besondere Eigenschaft von Whiskern in ihren Struktur [69] liegt. Es gibt erste röntgengraphische Untersuchungen, die auf eine hexagonale Struktur der Whisker hinweisen, während sonst bei Silber nur die kubische Struktur bekannt ist [69]. Das Whiskerwachstum ist bekannt bei der galvanischen Oberflächenveredelung sowie in flüssigem Medium. Whisker, die aus Zinnschichten als Einkristalle herauswachsen, sind bei Platinen oder in Steckverbindungen für elektrische Kurzschlüsse verantwortlich [69]. Dass Whisker aus Schmelzen oder Festkörpern reduktiv wachsen können, wurde erstmalig um 1720 beschrieben [70]. Eine oft angewandte Methode zur Induzierung des Whiskerwachstums findet sich bei Brenner [71]. Hier wird beschrieben, wie Metallwhisker (Fe, Cu, Hg, Ni, Co, Pt und Au) durch Reduktion ihrer Halogenide erzeugt werden können.

In dieser Arbeit ist das Ag-Whiskerwachstum bei der Messung der coulometrischen Titration störend. Weiterhin ist die Auswertung der stöchiometrischen Abweichung δ fehlerhaft, da nicht exakt bekannt ist, wie viel Titrationsstrom durch die Titrationszelle geflossen ist. Somit ist auch die eingeflossene Silbermenge unbekannt.

In den elektrolytischen Festkörperzellen entstanden Ag-Whisker immer dann, wenn Kontaktprobleme zwischen den Ag₂S-und RbAg₄I₅-Presslingen gab. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein mit Edelstahl umhüllter Probenhalter aus Teflon konstruiert. An den beiden Enden wurden die Presslinge aus Ag₂S und RbAg₄I₅ mit einem Glassstab, der mit Hilfe einer Eisenfeder gespannt wird, angepresst. Die zweite Möglichkeit zur Vermeidung von Kontaktierungsproblemen besteht darin, die beiden Substanzen hintereinander in Form eines Hochdruckpresslings anzuordnen. Hierbei resultiert kein Zwischenraum zwischen den beiden Substanzen. Der Nachteil besteht aber darin, dass das Volumen des Ag₂S-Presslings nur ungenau bestimmt werden kann. Materialherstellung



a) Ag-Whisker auf einem Ag₂S-Pressling



b) Ag-Whisker auf einem Ag₂S-Pressling



c) RbAg₄I₅–Pressling ohne Whisker



d) Ag-Whisker auf einem RbAg₄I₅-Pressling



e) Ag- Whisker auf einem RbAg₄I₅-Pressling

Abb. 45: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ag-Whiskern, die während des potentiostatischen Silberausbaus aus dem Ag₂S-Pressling bei der Coulometrischen Titration entstanden sind (1000fache Vergrößerung) Materialherstellung





Abb. 46: Die lichtmikroskopischen Aufnahmen bei 1000facher Vergrößerung zeigen Ag-Whisker auf einem Ag₂S-Pressling, der aus 28,1nm großen Ag₂S-Nanopartikeln besteht.

7.9 Ergebnisse der coulometrischen Titration von α-Ag₂S

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der coulometrischen Titration von Silbersulfid-Proben verschiedener Korngrößen bei unterschiedlichen Titrationstemperaturen vorgestellt. Die Silbersulfidproben wurden auf 2 verschiedene Arten hergestellt: einerseits nach der Methode der inversen Mizellen (Teilchengröße 2.6 nm), andererseits direkt aus den Elementen bei 400°C. Anschließend werden die Ag₂S-Polykristalle in der Kugelmühle zu Mikropartikeln (Teilchengröße 3 µm) und Nanopartikeln (Teilchengröße 28,1 nm) zerkleinert.

In dieser Arbeit sollen die Ergebnisse der coulometrischen Titration von Ag₂S-Proben unterschiedlicher Korngrößen bei unterschiedlichen Titrationstemperaturen verglichen werden. Als Referenz wird hier die Dissertation von Korte [18] herangezogen. In der folgenden Abbildung ist eine coulometrische Titrationskurve zu sehen, die ähnlich wie bei Korte [18] ermittelt und bei gleicher Titrationstemperatur von 152 °C gemessen worden ist.



Abb. 47: Coulometrische Titrationskurve eines aus den Elementen hergestellten Ag₂S-Kristalls (Titrationstemperatur = 152 °C).

Apparativer Aufbau

Materialherstellung

In der vorliegenden Arbeit weichen die Titrationswerte und die Form der Titrationskurve, die man bei der Temperatur von 152 °C erhält, von der Werten und die Form, die in der Arbeit von Korte [18] gefunden wurden. Die Titrationskurve von Korte verläuft bei größeren EMK-Werten steiler. Die Titrationskurve in Abb. 47 entspricht fast einer ideal symmetrischen Titrationskurve, wie sie im theoretischen Teil dieser Arbeit abgebildet worden ist. Gemäß Korte gab es oberhalb einer EMK von 170 mV Abweichungen vom theoretischen Verlauf der Titrationskurve, was er auf elektronische Leckströme zurückführt, die durch Verdampfen von Schwefel oder von Silberjodid verursacht werden. Dadurch steigt die Aktivität des Silbers in diesem Bereich unerwartet an. Solche Abweichungen wurden in der vorliegenden Arbeit bei polykristallinem Ag₂S nicht beobachtet. Bei Oberflächensubstanzen (Teilchengröße 3 µm und 28,1 nm), die aus dem polykristallinen Material mit Hilfe einen Kugelmühle hergestellt worden sind, konnten jedoch ebenfalls Abweichungen vom idealen Verhalten beobachtet werden.

Tabelle 4: Titrationswerte von Ag₂S im Vergleich mit Daten aus Ref. [18]

Titrationswerte	$\delta(a_{\rm S}=1)$	$\delta(a_{Ag}=1)$	$U^{\#}$	Ke
bei 152 °C				
Korte [18]	-1.10-6	2,7.10-6	118mV	1,0.10-14
Abb.47	$-1,38\cdot10^{-5}\pm1\cdot10^{-8}$	$1,09^{\cdot}10^{-5}\pm1\cdot10^{-8}$	113mV	8,91.10-13

Dabei sind

- $U^{\#}$ = die EMK der Zelle im stöchiometrischen Punkt.
- K_e = die Gleichgewichtskonstante des Elektron-Loch-Gleichgewichts am stöchiometrischen Punkt.
- δa_s und δa_{Ag} die stöchiometrischen Abweichungen bei einer Schwefelaktivität bzw. Silberaktivität von 1.

Apparativer Aufbau

Materialherstellung

Trotz gleicher Synthesemethode und gleicher Titrationstemperatur treten Unterschiede in der defektchemischen Parameter der Volumensubstanz α -Ag₂S in der Arbeit von Korte [18] im Vergleich zu den Werten dieser Arbeit auf. Dies kann mit einer Defektausheilung erklärt werden, da die Ag₂S-Probe aus den Elementen bei höheren Temperatur hergestellt worden ist. Es kommt darauf an, wie lange man bei welcher Temperatur, die unterhalb der α/β -Phasenumwandlungstemperatur (176 °C) liegt, zur Ausheilung der Defekte getempert hat. Diese Tatsache wurde in vielen vorherigen Arbeiten wie etwa Schmalzried et al [19] bestätigt (Ausheilungszeit bis zu 6 Monaten). Trotz der Uneinigkeit verschiedener Autoren über die Ausheilungszeit und Temper-Temperatur, wurden Proben in dieser Arbeit bei 100 °C 12 Wochen getempert. Wenn man die Größe der stöchiometrischen Abweichung ($\delta = 1 \cdot 10^{-5}$) in dieser Arbeit mit vorherigen Autoren (z.B. bei Korte [18] $\delta = 1 \cdot 10^{-6}$) vergleicht, kommt man zu dem Schluss, dass die Ausheilungszeit von 12 Wochen bei 100 °C offenbar nicht ausreichend war.

Interessant ist, dass Mikro- und Nano-Ag₂S-Proben, die im Folgenden vorgestellt werden, im Vergleich zu den Daten aus Ref. [18] und aus eigenen Messungen (z.B. Abb. 47) merkliche Unterschiede, aber auch Ähnlichkeiten zeigen.

Mikro- und Nano-Ag₂S zeigen in folgenden Punkten Ähnlichkeiten zu den polykristallinen Proben:

- Die stöchiometrische Breite von Nano-Ag₂S (mittels coulometrischer Titration bestimmbar) ist entsprechend ihrer Titrationskurven der Volumensubstanz ähnlich.
- Die Werte für δ , $K_{\rm F}$ und $K_{\rm e}$ zeigen die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur.

Hinsichtlich der Materialeigenschaft bestehen zwischen Volumensubstanz sowie dem Mikro -und Nano-Ag₂S Unterschiede:

- Die Reproduzierbarkeit der Titrationsmessung von Nano-Ag₂S ist im Vergleich Volumensubstanz schlecht.
- Die Titrationskurven verlaufen sehr steil und die Titrationsendpunkte liegen nicht bei einem Wert E = 0 mV [Ag₂S zeigt eine EMK zwischen 200 mV (für Ag₂S im Gleichgewicht mit Schwefel) und 0 V (für Ag₂S im Gleichgewicht mit Silber)], sondern bei einer EMK zwischen 100 mV bis 40 mV (siehe dazu die EMK vs.

Zeit- Kurven Abb. 42 und 43). Das deutet darauf hin, dass viel Silber in den Korngrenzen gespeichert ist, was für eine Verringerung der EMK von 80 mV oder 50 mV auf Null verantwortlich ist. Diese Tasache macht eine exakte Bestimmung der stöchiometrischen Breite von Nano-Ag₂S mittels coulometrische Titration schwierig.

- Nano-Ag₂S-Partikel haben eine graue Farbe, während die Volumensubstanz typisch schwarze Farbe zeigt.
- Während die Hintitration 200 mV → 0 mV bei Nano-Ag₂S wie bei Volumen-Ag₂S einwandfrei läuft, ist dies für die Rücktitration von EMK 0 mV → 200 mV nicht gegeben, wie von der Volumensubstanz-Ag₂S-Titration her bekannt ist. Hier muss die Art der Defekte im Ag₂S herangezogen werden. Die Defekte im Volumensubstanz-Ag₂S sind Punktdefekte in der Substanz, während bei Nano-Ag₂S die Oberfläche und die Korngrenzen als Speicherplätze für einen Silberüberschuss in Betracht gezogen werden können [80]. Das erschwert das Austitrieren von Silber aus Nano-Ag₂S-Presslingen..

In den Abbildungen 48, 49, und 50 sind die Titrationskurven von Mikro- und Nano-Ag₂S Teilchen (3 µm, 28,1 nm bzw. 2,6 nm) in Abhängigkeit von der Temperatur (73 °C, 126 °C und 157 °C) dargestellt. In Abb. 51 und 53 sind die gleichen Ag₂S-Proben unterschiedlicher Teilchengröße bei Temperaturen von 126 °C bzw. 157 °C wiedergegeben. Um eine bessere Übersicht zubekommen, ist in Abb. 52 ein Ausschnitt aus Abb. 51dargestellt. Wie bereits erwähnt, entsprechen die Ergebnisse nicht einer idealen Titrationskurve (vgl. Abb. 10). Man erwartet, dass z. B. mit der Erhöhung der Temperatur eine deutliche Vergrößerung der Phasenbreite verbunden ist, was man auf eine Vermehrung der Defekte zurückführen könnte. Trotzdem kann die Phasenbereitenerhöhung in Abhängigkeit der Temperatur in den Abb. 49 und 53 deutlich erkannt werden. Hierbei sollte man berücksichtigen, dass in den meisten Fällen die Titration nicht vollständig von 200 mV bis 0 mV lief, sondern bei bestimmten EMK-Werten abbrach. Dies kann auf in den Korngrenzen gespeichertes Silber zurückgeführt werden. Hätte man die Kurven von der Stelle, wo sie unterbrochen wurden, bis 0 mV EMK extrapoliert, hätte man sicherlich eine Erhöhung der Phasenbreite beobachtet. Des weiteren bestätigen die $K_{\rm F}$ und $K_{\rm e}$ -Werte in Tabelle 5 den Anstieg der Phasenbreite mit der Verkleinerung der Teilchengröße und Erhöhung der Titrationstemperatur.

Die Titrationswerte der Silbersulfidproben mit einer Teilchengrößen von 2,6 nm (157 °C vgl. Tabelle 5) fallen aus dem Rahmen. Mit einem Anstieg der Titrationstemperatur wird für die kleinste Teilchengröße kein Anstieg der Titrationswerte (K_F und K_e -Werte) verzeichnet, vielmehr sinken diese unter die Werte des Mikro-Ag₂S. Die Begründung dieses auffälligen Verhaltens liegt in der Nicht-Gleichgewichtseinstellung der Silberionen, die während der Titration eingebaut wurden. Die Zeit war nicht ausreichend, um nach jeder Titration das Gleichgewicht zu erreichen (siehe dazu Abb. 43).

Die Bestimmung der Phasenbreite mittels coulometrischer Titration bei Nanomaterialien wird in der Literatur bisher nur in einer Arbeit von Tuller et al. [91]beschrieben.

Gemäß [91] ist die stöchiometrische Abweichung von Nano-CeO_{2-δ} (für Teilchengröße ca. 10 nm $\delta = 10^{-3} - 10^{-4}$) im Vergleich zum ausgedehnten CeO_{2-δ} ($\delta = 10^{-9}$) sehr viel größer (Titrationstemperatur von 405 °C – 455 °C, $P_{O_2} = 0,21 \cdot 10^{-5}$ atm). Die Phasenbreite bei Nano-CeO_{2-δ} fällt dabei größer aus, als man aus den Ergebnissen der elektronischen Leitfähigkeitsmessung von Nano-CeO_{2-δ} (Ref. [92]) erwarten würde. Hinzu kommt, dass die stöchiometrische Abweichung δ proportional zu $P_{O_2}^{-1/2}$ ist, während die elektronische Leitfähigkeit σ_e proportional zu $P_{O_2}^{-1/6}$ ist. Die beobachtete Abhängigkeit der stöchiometrischen Abweichung von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur kann mit der Bildung von neutralen Sauerstoffleerstellen an den Grenzflächen oder der Adsorption von Sauerstoffatomen an der Oberfläche erklärt werden. Gemäß Ref. [93] ist die Aktivierungsenergie der elektronischen Leitfähigkeit bei Nano- CeO_{2-δ} (0,99 –1,16 eV) im Vergleich zum ausgedehnten CeO_{2-δ} (2,45 eV) niedriger. Des Weiteren ist die Standardenthalpie für die Bildung der Defekte bei Nano- CeO_{2-δ} um 2,4 eV niedriger als bei der Volumensubstanz.



Abb. 48: Coulometrische Titrationskurven von 3 μm großem Ag₂S bei verschiedener Titrationstemperatur



Abb. 49: Coulometrische Titrationskurven einer Silbersulfidprobe (Teilchengröße 28,1nm) bei verschiedenen Titrationstemperaturen



Abb. 50: Coulometrische Titrationskurven eines Nano-Ag₂S-Presslings (2,6 nm Teilchengröße) bei verschiedenen Titrationstemperaturen. Nano-Ag₂S wird in wässrigem Medium mittels inverser Mizellen hergestellt.



Abb. 51: Coulometrische Titrationskurven von Ag₂S-Proben unterschiedlicher Teilchengröße bei einer Titrationstemperatur von 126 °C.



Abb. 52: Titrationskurve von Ag₂S-Proben unterschiedlicher Teilchengrößen bei einer Titrationstemperatur von 126 °C (Ausschnitt aus Abb. 51).



Abb. 53: Coulometrische Titrationskurven von Ag₂S-Proben unterschiedlicher Teilchengrößen bei einer Titrationstemperatur von 157 °C.

Die Titrationswerte von Mikro- und Nano-Ag₂S, die in Tabelle 5 zusammengestellt sind, zeigen bei gleicher Titrationstemperatur eine deutliche Erhöhung der Titrationswerte im Vergleich zu ihrer Volumensubstanz (vgl. [18]). Die Titrationswerte (δ , K_F und K_e) stiegen mit der Erhöhung der Titrationstemperatur (von 73 °C über 126 °C bis 157 °C) und Verkleinerung der Teilchengröße des Materials (von 3 µm über 28,1 nm bis zum 2,6 nm Teilchengröße) teilweise an.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Titrationswerte von Mikro- und Nano-Ag₂S-Proben bei verschiedenen Titrationstemperaturen

3 μm Ag ₂ S	K _F	K _e	δ bei $a_S = 1$	δ bei a _{Ag} =1
73 °C	1,49.10-7	1,48.10-7	-3,54.10-7	4,08.10-7
126 °C	1,65.10-7	1,57.10-7	-1,66.10-6	2,99.10-7
157 °C	3,78.10-7	3,79.10-7	-5,15.10-7	-3,69.10-8

28.1 nm Ag ₂ S	K _F	Ke	δ bei $a_S = 1$	δ bei $a_{Ag} = 1$
73 °C	7,03.10-7	7,03.10-7	-1,39.10-6	2,13.10-6
126 °C	7,05.10-7	7,92.10-7	-1,13.10-6	-1,26.10-7
157 °C	9,13.10-7	9,13.10-7	-2,75.10-7	1,78.10-6

2.6 nm Ag ₂ S	K _F	K _e	δ bei $a_S = 1$	δ bei $a_{Ag} = 1$
73 °C	1,07.10-6	1,07.10-6	-2,48.10-6	2,51.10-6
126 °C	1,12.10-4	1,12.10-4	-1,43.10-4	3,06.10-4
157 °C	1,87.10 ⁻⁷	1,87.10-7	-5,15.10-7	-3,69.10-8

Weiterhin wurde mit Hilfe der erhaltenen Titrationskurven der thermodynamische Faktor ermittelt. Der thermodynamische Faktor [dlna_{Ag}/dlnc_{Ag}] stellt die Steigung der Titrationskurve mit dem Maximum am stöchiometrischen Punkt ($\delta = 0$) dar. Er verknüpft den Komponentendiffusionskoeffizienten D_{Ag}^{K} des Silbers mit dem chemischen Diffusionskoeffizient \widetilde{D}_{Ag_2S} , der zur Beschreibung von Ausgleichvorgängen im Ag₂S dient.

In Abb. 54 wird der thermodynamische Faktor von 3 μ m und 28.1 nm Ag₂S-Partikeln gegen δ bei Temperaturen von 73 °C und 157 °C aufgetragen. Die Maxima des thermodynamischen Faktors sinken mit steigender Temperatur. Bei Mikroteilchen (Teilchengröße 3 μ m) sinken die Werte von 2,55 · 10⁸ (bei 73 °C) auf 1,20 · 10⁸ (bei 157 °C) und bei Nanoteilchen (Teilchengröße 28.1 nm) von 5,8 · 10⁷ (bei 73 °C) auf 4,5 · 10⁷ (157 °C) ab. Die Maxima des thermodynamischen Faktors liegen im Vergleich zu den Werten von Korte [18] bei Mikroteilchen um den Faktor 10, bei den Nanoteilchen um den Faktor 3 höher.

a)



b)



Abb. 54: Darstellung des thermodynamischen Faktors vs. δ von 3 μm- Ag₂S (a) und von 28,1,nm-Ag₂S (b) bei 73 °C und 157 °C Titrationstemperatur

Weiterhin wird die quasifreie Elektronenkonzentration n^{\bullet} in Ag₂S im Gleichgewicht mit Silber berechnet. Dies erfolgt aus der stöchiometrischen Abweichung δ in diesem Punkt. Gemäß Ref. [57] folgt mit der Annahme, dass die Konzentration der Defektelektronen gegenüber der Konzentration der quasi-freien Elektronen vernachlässigbar ist:

$$\mathbf{n}^{\bullet} \approx \frac{L}{V_{\mathrm{m}}} \delta^{\bullet}$$
 7.9.1

dabei sind

L = Loschmidtzahl,

 V_m = Molvolumen von Ag₂S

 δ^{\bullet} = Stöchiometrische Abweichung δ für Ag₂S im Gleichgewicht mit Ag

Tabelle 6: Tabellarische Zusammenfassung der quasi-freien Elektronenkonzentration n• in	n Ag ₂ S
bei δ im Gleichgewicht mit Silber. $\delta^{\bullet} = \delta$ im Gleichgewicht mit Silber.	

	δ•	Konzentration der freien
3 μm Ag ₂ S		Elektronen n [•] [cm ⁻³] bei δ [•]
73 °C	4,08.10-7	3,22·10 ¹⁹
126 °C	6,96.10-7	5,49·10 ¹⁹
2,6 nm Ag ₂ S		
73 °C	$2,51 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{20}$
126 °C	3,06.10-4	$2,42 \cdot 10^{22}$

Ref. [57] gibt für die quasifreie Elektronenkonzentration in Ag₂S im Gleichgewicht mit Silber bei 200 °C und bei 300 °C die Werte $3,6 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ bzw. $4,4 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ an.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_e kann unter Berücksichtigung der van't Hoffschen Reaktionsisobaren die Standardreaktionsenthalpie ΔH_e° für die Bildung von Punktdefekten bestimmen werden.

$$\frac{\Delta H_{\rm e}^{\circ}}{RT^{2}} = \left(\frac{\partial \ln K_{\rm e}}{\partial T}\right)_{\rm p,x_{\rm e}}$$
7.9.2

Trägt man ln K_e gegen 1/T [K], erhält man aus der Steigung $\Delta H_e^{\circ}/R$.

In Abb. 55 werden die K_e -Werte im stöchiometrischen Punkt aus Tabelle 5 gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Die Standardreaktionsenthalpie für das Elektron-Lochgleichgewicht ΔH_e° für eine Ag₂S-Probe (Teilchengröße 2,6 nm) kann nicht aus der Steigung der Regressionsgrade bestimmt werden, weil hierbei keine lineare Abhängigkeit zu beobachten ist. Aus den Steigungen der Regressionsgeraden in Abb. 55 für Ag₂S der Teilchengrößen 3,0 µm und 28,1 nm erhält man für ΔH_e° 11,835 kJ mol⁻¹ bzw. 3,647 kJ mol⁻¹. Gemäß Ref. [18] liegt die Standardreaktionsenthalpie ΔH_e° für das Elektron-Lochgleichgewicht eines ausgedehnten Ag_2S -Kristalls zwischen 90 kJ mol⁻¹ und 100 kJ mol⁻¹.



Abb. 55: Graphische Darstellung ln K_e vs. 1/T zur Ermittlung der Standardreaktionsenthalpie ΔH_e° . Die hierbei erhaltenen Steigungen liefern die jeweiligen Werte für die Standardreaktionsenthalpie (ΔH_e°).

8.0 Die elektronische Teilleitfähigkeit von Ag₂S

In diesem Kapitel werden die theoretische Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit, die experimentelle Durchführung sowie die Ergebnisse der Experimente zur elektronischen Leitfähigkeit von Ag₂S-Proben dreier unterschiedlicher Teilchengrößen vorgestellt.

Silbersulfid ist ein Gemischtleiter, d. h. die Gesamtleitfähigkeit dieses Materials setzt sich aus der Teilleitfähigkeit von Ag⁺-Ionen (Frenkeldefekte) und Elektronen (Elektron-Lochdefekt) zusammen [57]. Die gute ionische Leitfähigkeit von Silbersulfid hängt mit dessen besonderem Strukturaufbau zusammen [36]. Darüber hinaus erfüllt Silbersulfid alle Voraussetzungen für den Einsatz als Superionenleiter [72]. Die Gründe hierfür sind:

- 1. Silberionen sind beweglich.
- Für die mobilen Spezies stehen viele Leerstellen zur Verfügung, die besetzt werden können, da Ionen nur dann beweglich sein können, wenn genügend leere Plätzen zur Verfügung stehen, die besetzt werden können.
- Die leeren sowie besetzten Positionen besitzen eine vergleichbare potentielle Energie. Die Aktivierungsenergie f
 ür den Sprung zwischen benachbarten Positionen ist klein.
- Die Struktur von Ag₂S ist durch ein vorzugsweise dreidimensionales Gerüst charakterisiert, das mit offenen Kanälen durchzogen ist, durch die sich Ag⁺-Ionen bewegen können.
- Das Anionen-Netzwerk (in diesem Fall das S²⁻-Teilgittergerüst) ist leicht polarisierbar.

Da sich die Gesamtleitfähigkeit von Silbersulfid aus den Teilleitfähigkeiten von Ag^+ -Ionen und Elektronen zusammensetzt, bedeutet dies aus defektchemischer Sicht, dass der Ladungstransport im Kristallgitter durch Wanderung von Strukturelementen (Frenkeldefekte(Ag• und V[']), und Elektronendefekte(e⁻ und h•)) erfolgt. Für die Messung der elektronischen Leitfähigkeit wurde eine elektronleitende und ionenblockierende chemisch inerte Pt-Elektrode verwendet, so dass der Ladungstransport lediglich durch die Strukturelemente e⁻ und h• erfolgt:

$$\sigma = \sum_{i} \sigma_{i}$$
 8.0.1

Hierbei ist σ die Gesamtleitfähigkeit, σ_i die Teilleitfähigkeit der Teilchensorte *i*. Die Wanderungsgeschwindigkeit \vec{v}_i der Teilchensorte *i* ist proportional zum anliegenden elektrischen Feld \vec{E} . Der Proportionalitätsfaktor ist die elektrochemische Beweglichkeit u_i .

$$\vec{v}_{i} = \mathbf{u}_{i}\vec{E} = b_{i}\left|\mathbf{z}_{i}\right|e_{0}\vec{E}$$
8.0.2

Die spezifische elektronische Leitfähigkeit ist proportional zur partiellen Stromdichte $(i_i = z_i F J_i)$, wenn das Produkt aus der Potential-Differenz pro Netzebenenabstand und Teilchenladung kleiner als das Produkt aus $K_B \cdot T$ ist:

$$\sigma_{i} = \frac{i_{i}}{\vec{E}} = i_{i} = -\sigma_{i} \operatorname{grad} \varphi = z_{i} F c_{i} u_{i}$$
8.0.3

Der rechte Teil der Gl. (8.03) ergibt sich durch Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen elektrischer Beweglichkeit und elektrischem Feldes. Dabei ist c_i die Konzentration der Ladungsträger (Überschusselektronen e' und Löcher h^{\bullet}). Der linke Teil der Gleichung (8.0.3) entspricht dem Ohmschen Gesetz.

Der Widerstand R einer Probe hängt neben der Leitfähigkeit noch von der Länge und dem Querschnitt der Probe ab:

$$R = \frac{L}{\sigma A}$$
 8.0.4

Aus dem Verhältnis der Teilleitfähigkeit zur Gesamtleitfähigkeit der Teilchensorte i erhält man die Überführungszahl t_i .

$$t_{i} = \frac{\sigma_{i}}{\sum_{i} \sigma_{i}}$$
 8.0.5

Der Zusammenhang von Teilchenfluss J_i [mol cm⁻² sec⁻¹] und partieller elektrischer Stromdichte i_i der Strukturelemente (e⁻ und h[•]) ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$J_{i} = \frac{i_{i}}{zF}$$
 8.0.6

Den Zusammenhang zwischen dem partiellem Fluss J_i und der Teilleitfähigkeit der Strukturelemente $\sigma_{(e^- \text{ und } h^{\bullet})}$ wird aus der Kombination von Gleichung (8.0.3) und (8.0.6) erhalten:

$$J_{\rm i} = -\frac{\sigma}{zF} \ grad \ \varphi \tag{8.0.7}$$

Aus der Literatur [80, 66,46] ist bekannt, dass der erhöhte Anteil von Korngrenzen bei nanokristallinen Materialen eine erhöhe Leitfähigkeit verursacht.

In Abb. 56 sind die Körner als runde, ausgefüllte Kreise und ihre Korngrenzfläche als leere Kreise, dargestellt. Hier kann gemäß dem Modell von Siegel [79] aus rein geometrischen Überlegungen der Volumenanteil der Grenzflächen berechnet werden. Siegel [79] unterteilt das gesamte Volumen kugelförmiger Teilchen in das Volumen des Grenzflächenbereichs und des Kerns. Dabei wird für kugelförmige Teilchen mit einem Durchmesser *d* eine konstante Grenzschichtdicke $\tau/2$ angenommen. Somit wird bei einer Kugelschale die Dicke $\tau/2$ dem Volumen des Grenzflächenbereichs zugeordnet, dem Volumen des Kerns hingegen ($d - \tau$). Damit berechnet sich der relative Volumenanteil A_{rel} der Grenzflächen:

$$A_{\rm rel} = 1 - \left(\frac{d-\tau}{d}\right)^3$$
 8.0.8

Die erhöhte Leitfähigkeit von nanokristallinem Material kann durch die Entstehung einer Raumladungszone im Korngrenzbereich erklärt werden [80]. Raumladungszonen entstehen durch spezifische Adsorption geladener Spezies oder Defekte an den Korngrenzen, die sich dort durch Segregation akkumuliert werden. Hierbei wird die freie Energie des Systems erniedrigt, indem die Ladungen im Korngrenzbereich durch Formation von Gegenladungen im ausgedehnten Kristall kompensiert werden. Auf diese Weise werden die Defekte in der Korngrenze akkumuliert und verursachen eine Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit der Probe.



Abb. 56: Schematische Darstellung eines nanokristallinen Materials (Brick Layer Modell). Ausgefüllte Kreise symbolisieren Körner und leere die Korngrenze. Das rechte Bild zeigt die Poren oder Leergrenzflächen bei nanokristallinem Material, aus Ref. [77, 78]

In konventionellem polykristallinen Material findet sich parallel zum Stromfluss lediglich einer kleiner Bruchteil der Querschnitte von Korngrenzen. Werden blockierende Effekte von Korngrenzen, die senkrecht zum Stromfluss liegen, vernachlässigt, so ist das Verhältnis des relativen Querschnitts von Körnern zu Korngrenzen gegeben durch [80]:

$$\frac{A_{\rm k}({\rm Korn})}{A_{\rm KG}({\rm Korngrenzen})} = \frac{L}{4b}$$
8.0.9

Dabei ist *L* in Abbildung 57 die Länge eines kubischen Korns und *b* der Abstand zwischen zwei Körnern.

Um gleiche Leitfähigkeit von Körnern und Korngrenzen zu erhalten, muss, gemäß Ref.

[76] die Korngrenzleitfähigkeit σ_{KG} größer als die Kornleitfähigkeit σ_{K} sein.

$$\sigma_{\rm KG} = \sigma_{\rm K} \left(\frac{L}{4b} \right)$$
 8.0.10

Somit wird deutlich, dass bei nanokristallinem Material eine erhöhte Leitfähigkeit in der Korngrenze im Vergleich zu den Körnern selbst vorliegt.



Abb. 57: " Das Brick Layer Modell" von idealem, polykristallinem Material, das zwischen zwei Elektroden angeordnet ist. *L* ist die Würfellänge der Körner und 2b der Abstand zwischen diesen (aus Ref. [76])

Bis zum heutigen Tage gibt es einige Arbeiten [80,46], die zur erhöhte ionischen-und elektronischen Leitfähigkeit von unterschiedlichen Nanomaterialien und ihre Transportmechanismen erste Modell entwickelt haben. Diese Autoren gehen davon aus, dass bei Nanomaterialien die vergleichsweise größere Korngrenzfläche zur Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Zum Beispiel fungieren im Fall von Li-Al₂O₃ die Grenzenflächen als Kurzschlusswege. Dies bewirkt eine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit der Li⁺-Ionen um den Faktor 2 [94].

Des weiteren wurden ionische- und elektronische Leitfähigkeiten von Nanopartikeln aus CeO_{2-x} [95,96], stabilisiertem ZrO_{2-x} [97] und TiO_2 [98] herangezogen. Die Herstellung der Nanomaterialien erfolgten bei den meisten Autoren durch Edelgaskondensation und anschließendes Sintern.

Aoki [97] maß die ionische Leitfähigkeit von mit 15 % CaO stabilisiertem ZrO₂ mit einer Teilchengröße um 140 nm. Er beobachtete die Erniedrigung der spezifischen Grenzflächenleitfähigkeit bis zu einem Faktor von 15 in Abhängigkeit von der Korngröße. Dies begründet er mit der Segregation von Si im Korngrenzflächenbereich.

Mondal und Hahn [99] stellten mit 2-3 Mol % Y_2O_3 stabilisiertes ZrO₂ einer variierten Teilchengröße her (35-50 nm; relative Dichte von 82-93 %). Die Aktivierungsenergie aus der Leitfähigkeitsmessung ergaben für Bulk (0,85 ± 0,05 eV) und Nanomaterialien (1,0 ± 0,1 eV). Die Aktivierungsenergien für die Volumen-und Grenzflächenleitfähigkeit haben gleiche Werte. Dies begründete Ref. [99, 100] damit, dass die Partikel zu groß waren, um einen nennenswerten Nanoeffekt erkennen zu lassen. Dagegen zeigten Jiang et al. [100] mittels Impedanzmessung an mit 16 % Y₂O₃ stabilisierten ZrO₂ Dünnschichten, die auf Al₂O₃-Substrat mittels organischer Pärkursormethoden hergestellten worden waren, eine Erhöhung der Grenzflächenleitfähigkeit im Vergleich zu konventionellen polykristallinen Materialien um den Faktor 2. Die Erhöhung der Leitfähigkeit ging mit einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie von 1,15eV (bulk) bis auf 0,93 eV (Nano) einher.

Eine erhöhte katalytische Aktivität zeigte Nano-CeO_{2-x} (dotiert mit Y^{3+} oder Gd³⁺) in reduzierender Atmosphäre in Gegenwart von CO bei tiefen Temperaturen [102]. Gemäß Ref. [103] liegt die Aktivierungsenergie von porösem Nano- CeO_{2-x} mit 0,7 eV unter der Hälfte des Wertes eines CeO₂-Einkristalls (1,97 eV).

Die elektronischen Leitfähigkeitsmessung von Ref. [98] an Nano-TiO₂ mit einer Dichte von 95 % und einer Teilchengröße von (35 ±10) nm, zeigen eine deutlich n-Leitfähigkeit proportional zu $P_{O_2}^{-1/2}$, während die Mikroteilchen eine $P_{O_2}^{-1/4}$ Abhängigkeit zeigen.

8.1 Experimentelle Durchführung und Ergebnisse.

Die elektronische Teilleitfähigkeit wurde leicht variiert mit der gleichen Apparatur wie die coulometrische Titration gemessen. Die Schaltung wird in Abb. 58 gezeigt. Das Gesamtpotential setzt sich zusammen aus der Summe der Potentialabfälle am bekannten Widerstand **R** und der Probe, die zwischen zwei Platinelektroden geschaltet ist. Eine gute Kontaktierung wurde hergestellt, indem die Probe beidseitig mit Leitplatin bestrichen wurde. Somit resultiert aus dem Potentialabfall U₂ dividiert durch den bekannten Widerstand **R** (100 k Ω) der durch die Zelle geflossene Strom. Aus den Wertepaaren von U₁ sowie dem berechneten Strom, der durch die Zelle geflossen ist, wird der unbekannte Widerstand der Zelle bestimmt. Es wurden Messpunkte bei Spannungen von 0 bis 200 mV im Abstand von 20 mV aufgenommen. Der spezifische Widerstand ρ der Zelle ist:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} \tag{8.1.1}$$

R = Widerstand der ProbeA = Querschnitt der ProbeL = Länge der Probe.

Der Kehrwert des spezifischen Widerstands ergibt dabei die spezifische Leitfähigkeit der Probe:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$
 8.1.2



Abb. 58: Schaltung zur Bestimmung der elektronischen Teilleitfähigkeit von Ag₂S (R = Festwiderstand 100 kΩ).

Tabelle 7: Die Ergebnisse der spezifischen elektronischen Leitfähigkeit (σ_e/Scm⁻¹) von Mikro und Nano-Ag₂S bei verschiedenen Temperaturen sind tabelliert.

Temperatur/°C	σ _e /Scm ⁻¹	σ _e /Scm ⁻¹	σ _e /Scm ⁻¹
	(mittlere Teilchengröße	(mittlere Teilchengröße	(mittlere Teilchengröße
	3 μm)	28,1 nm)	2,6 nm)
73 °C	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$3,66 \cdot 10^{-2}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$
126 °C	$4,59 \cdot 10^{-2}$	$8,40 \cdot 10^{-2}$	$2,57 \cdot 10^{-2}$
157 °C	$5,46 \cdot 10^{-2}$	9,24 · 10 ⁻²	$6,40 \cdot 10^{-2}$

Die in Tabelle 7 dargestellten Ergebnisse für die elektronische Teilleitfähigkeit von Ag₂S liegen in einem Bereich, wie der für einen Halbleiter erwartet wird. Das heißt, es gab sich eine Erhöhung der elektronischen Teilleitfähigkeit mit der Temperatur und mit der Verkleinerung der Teilchengröße von 3 µm auf 28,1 nm. Die Probe mit einer Teilchengröße von 2,6 nm nimmt hierbei eine Sonderstellung ein. Die elektronischen Teilleitfähigkeiten der Probe mit einer Teilchengröße von 2,6 nm ähneln bei jeweils gleicher Temperatur derjenigen der mikrokristallinen Probe. Der Grund für dieses Verhalten kann in der Synthesemethode der Nano-Ag₂S-Partikel liegen. Bei der Synthese von Ag₂S der Teilchengröße 2,6 nm wurden die Teilchen mittels Dodekanthiol stabilisiert. Da das Thiol mit Ag_2S eine starke Bindung bildet, umhüllt und schützt das Thiol die Nanopartikel vor der Agglomeration unter Bildung des ausgedehnten Kristalls. Der Nachteil liegt darin, dass die elektronische Leitfähigkeit gestört wird. Das IR-Spektrum in Abbildung 25 bestätigt, dass die Probe nachdem Verdampfen noch Thiol enthält.

Aus Ref. [74] lassen sich folgende Werte für die elektronische Leitfähigkeit von reinem Ag_{2+δ}S in Abhängigkeit von der Temperatur und der elektromotorischen Kraft (EMK) des Silbersulfids entnehmen: für σ_e (135 °C) = 78,398 ·10⁻³ /Scm⁻¹ bei EMK = 202,6 mV und σ_e (135 °C) = 1,335 ·10⁻¹ Scm⁻¹ bei EMK = 4,6 mV und für σ_e (153 °C) = 2.8802·10⁻³

Scm⁻¹ bei EMK = 192,4 mV und σ_e (153 °C) = 3.3860·10⁻¹ Scm⁻¹ bei EMK = 5,2 mV.

In dieser Arbeit wurde die elektronische Leitfähigkeit nicht in Abhängigkeit von der stöchiometrische Abweichung, sondern von der Teilchengröße gemessen (Ag_{2+δ}S bei δ = Konst.). Daher können die Ergebnisse für die elektronische Leitfähigkeit nicht zwingend mit den Literaturdaten [74, 75] verglichen werden. Die Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit kann hier anhand des "Brick layer"-Modells [76] erklärt werden.

Die aus Abb. 59 graphisch ermittelten Aktivierungsenergien E_a betragen für Teilchengröße 3 µm ($E_a = 0,15$ eV), 28,1 nm ($E_a = 0,18$ eV) und 2,6 nm ($E_a = 0,48$ eV).



Abb. 59: Elektronische Leitfähigkeit von Mikro- und Nano-Ag₂S in Abhängigkeit der Temperatur

9 Magnetowiderstand von polykristallinem Ag₂Se

9.1 Grundlagen zum Magnetowiderstands-Effekt

Der Magnetowiderstands- oder MR-Effekt (MR: MagnetoResistance) beschreibt die relative Änderung des elektrischen Widerstands *R* eines Materials bei Anlegen eines Magnetfeldes.

$$MR = \frac{\rho_{\rm B} - \rho_{\rm B=0}}{\rho_{\rm B=0}} \cdot 100\%$$
 9.1.1

Hierbei sind ρ_{B} und $\rho_{B=0}$ der spezifische Widerstand des Leiters mit angelegtem Magnetfeld \vec{B} bzw. ohne Magnetfeld. Der MR-Effekt wird in Prozent angegeben.

Er kann als Transversale oder Longitudinale bezeichnet werden, je nachdem, ob der Magnetfeldvektor senkrecht oder parallel zu der Stromflussrichtung des Leiters steht. Die verschiedenen MR-Effekte sind bei nichtmagnetischen Stoffen und magnetischen Stoffen beobachtbar.

Der normale MR-Effekt tritt in allen nichtmagnetischen leitfähigen Materialien auf. Der elektrische Widerstand vergrößert sich beim Anlegen eines Magnetfeldes senkrecht zum elektrischen Feld. Der Grund dafür ist die Ablenkung der Ladungsträger aus ihrer geradlinigen Bewegung durch die Lorentz-Kraft (siehe dazu Abb. 60), was zu einer Bahnverlängerung führt. Dieser Effekt erreichten in gut leitfähigen Materialen wie Kupfer aber erst bei großen Magnetfeldstärken messbare Widerstandsänderungen. Den größten Widerstandshub aller Metalle hat Wismut [85].

MR-Effekt von Ag₂Se



Abb. 60: Schematische Darstellung transversalen Anordnung; das magnetische Feld und das elektrische Feld stehen senkrecht zueinander. Die Elektronen werden durch die Lorentz-Kraft in Y-Richtung abgelenkt, wodurch die Hall-Spannung U_H aufgebaut wird. Die Elektronen sind in der X-Y-Ebene auf sogenannten Landau-Bahnen lokalisiert, nach Ref. [73]

MR-Effekte in magnetischen Stoffen

1. AMR-Effekt

Der Anisotrope-Magneto-Resistive Effekt tritt in magnetischen Materialien auf. Deren spezifischer Widerstand ist parallel zur Magnetisierung einige Prozent größer als senkrecht dazu. Somit erhält man, je nachdem, ob die Magnetisierung des elektrischen Feldes senkrecht oder parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet ist, einen negativen bzw. positiven MR-Effekt. Dieser Effekt wird bereits in Leseköpfen von magnetischen Speichersystemen genutzt. In dünnen Schichten sind diese Materialien leicht magnetisierbar, so dass damit empfindlichen Sensoren realisiert werden können.
2. GMR-Effekt

Der Giant-Magneto-Reisitive Effekt tritt in Schichtsystemen mit mindestens zwei ferromagnetischen Schichten und einer metallischen Zwischenschicht auf. Stehen in diesen Schichten die Magnetisierungen antiparallel, so ist der Widerstand größer als bei paralleler Magnetisierung. Dieser Unterschied kann bis zu 50 Prozent betragen.

3. TMR-Effekt

Der Tunnel-Magneto-Resistive Effekt tritt in Schichtensystemen mit mindestens zwei ferromagnetischen Schichten und einer dünnen Isolationsschicht auf. Der Tunnelwiderstand zwischen den beiden Schichten ist genau wie beim GMR-Effekt vom Winkel der beiden Magnetisierungsrichtungen zueinander abhängig.

4. CMR-Effekt

Der Collosale-Magneto-Resistive Effekt ist ein Volumeneffekt und tritt vor allem in perowskitischen Materialien auf. Bei einer Temperatur in der Nähe ihrer Übergangstemperatur von metallischer zur Halbleiter-Leitfähigkeit wurden Widerstandsränderungen von > 200 Prozent beobachtet (bis jetzt nur bei Materialien, deren Übergangstemperatur < 100 K ist).

5. GMI-Effekt

Der Giant-Magneto-Inductance Effekt tritt vor allem an Drähten auf, die eine Oberflächenschicht aus einem magnetisierbaren Material haben. Diese Schicht muss ringförmig magnetisiert sein. Durch die Magnetfelder in Längsrichtung des Drahtes wird die Magnetisierung in Drahtrichtung gedreht. Dabei ändert sich die Induktivität des Drahtes besonders bei hohen Frequenzen stark. Der Skineffekt wird beeinflusst. In magnetischen Doppelschichten ist dieser Effekt bereits beobachtet worden, wenn auch wesentlich schwächer [83].

Effekt	AMR	GMR	TMR	CMR
Parameter				
Relatives Wider-	3 - 4	0 -100 bei 298 K,	0 - 20 bei	200-400 bei 298 K,
standsänderung		200 bei T< 50 K	298 K	bis 10^8 bei T < 50 K
ΔR/R [%]				
Physikalische Ur-	anisotroper	spinabhängige	spinnabhängiges	Phasenübergang, in-
sache	Streuquerschnitt	Streuung, Grenz-	Tunneln durch	trinsische Festkör-
	im Volumen	flächeneffekt	Isolatorschicht	pereigenschaft
entdeckt	1857	1988 in Schicht-	1994	1967 bei T< 50 K,
		systemen, 1992 in		1993 bei T = 298 K
		granularen Me-		
		dien		

Tabelle 8: Die Zusammenfassung wichtige Daten de unterschiedliche MR-Effekte, nach Ref. [81, 82]

Die mathematische Herleitungen der MR-Effekte ist in Ref. [73] und Ref. [82] sehr ausführlich dargestellt. Im Ref. [73] wird der Zusammenhang des MR-Effekts in Ag₂Se in Abhängigkeit des Silbergehalts systematisch erläutert. In Ref. [84] wird der MR-Effekte von Silberselenidschichten beschrieben.

9.2 Das System Ag₂Se

Das Phasendiagramm von Ag - Se (vgl. Abb. 61) wurde von Hansen und Anderko erstellt [85]. Danach existiert in diesem System nur die Verbindung Ag₂Se. Aus der Abb. 61 ergibt sich, dass die Umwandlungstemperatur von α -Ag₂Se zur β -Ag₂Se bei 128 ± 5 °C liegt. In Schichtsystemen des Ag₂Se verschiebt sich die α/β -Phasenumwandlungstemperatur in Richtung niedrigerer Werte [47, 84]. Der Schmelzpunkt der Verbindung Ag₂Se liegt bei 897 °C. Zu sehen sind noch zwei Monotektika, die bei 12 Atom- % Se (890 °C) und 44,5 Atom -% Se (616 °C) liegen. Eine Eutektikum liegt nahe 32 Atom -% Se (840 °C). In der Schmelze existieren Mischungslücken sowohl im Teilsystem Ag/ Ag_{2+ δ}Se als auch im Teilsystem Ag_{2+ δ}Se/ Se.

Gemäß Ref. [86] und [87] ist die Gitterstruktur der Tieftemperaturphase (α -Ag₂Se) (mittels Röntgen-Pulveraufnahmen bestimmt) orthorhombisch, während die Gitterstruktur der Hochtemperaturphase (β -Ag₂Se) kubisch ist. In manchen Fällen ist die Tieftemperaturphase (α -Ag₂Se) als tetragonaler Gitterstrukturtyp angegeben. Im Falle dünner Silberselenid-Schichten wird die Gitterstruktur der Tieftemperaturphase (α -Ag₂Se) sogar als orthorhombische, tetragonale, monokline oder auch kubisch angegeben [73]. Die ausführliche Untersuchung der Phasenbreite von Ag_{2+ δ}Se und Zusammengestellung des Phasendiagramms findet man in Ref. [47].



Abb. 61: Zustandsdiagramm Ag - Se, entnommen aus Ref. [85]

Tabelle 9: Zusammenstellung einige der bekannten Daten von den Tieftemperaturphasen des Silbersulfids und Silberselenid, entnommen aus Ref. [59]

	Ag ₂ S	Ag ₂ Se
Struktur	P 21/c	P 21 21 21
Phasenumwandlungs-		
Temperatur(α→β)	176 °C	133 °C
Phasenbreite Δδ	5,0 · 10 ⁻⁶ (bei 150 °C)	8,0 · 10 ⁻⁴ (bei 100 °C)
Ionische Fehlordnung	Frenkel-Typ	Frenkel-Typ
Elektronische Fehlordnung	Halbleiter	Halbleiter
Bandlücke bei (0 K)	$E_{g} = 1,34 \text{ eV}$	$E_g = 0,07 \text{ eV}$
Beweglichkeiten der Löcher		
bei 100 °C	$\mu_{\rm h} = 63,5 \ {\rm cm}^2/{\rm Vs}$	$\mu_n = 1920 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Beweglichkeiten der Elekt-		
ronen bei 100 °C	$\mu_p = 18,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$\mu_p = 505 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Effektive Masse der Löcher	m [*] n 455	m_n^*
bei 100 °C	$\frac{m_{0}}{m_{0}} = 4,55$	$\frac{1}{m_0} = 0.52$
Effektive Masse der Elekt-	m [*] _p	m [*] n 0.52
ronen bei 100 °C	$\frac{r}{m_0} = 7,69$	$\frac{m}{m_0} = 0.53$
Ionische Leitfähigkeit	10 ⁻² Scm ⁻¹ (bei 150 °C)	10 ⁻² Scm ⁻¹ (bei 100 °C)
Elektronische Leitfähigkeit	10 ⁻¹ Scm ⁻¹ bei 100 °C	10 ³ Scm ⁻¹ (bei 100 °C)

9.3 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse: MR-Effekt in kristallinem Mikro- und Nano-Ag₂Se

In diesem Kapitel werden die Synthese der Ag₂Se-Proben und die Charakterisierung des MR-Effekts von Mikro- und Nano-Ag₂Se vorgestellt. Die Bestimmung der Teilchengröße der Ag₂Se-Proben erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie. Die hier untersuchten Ag₂Se-Proben weisen eine fast ideale Stöchiometrie von Ag_{1.999}Se auf [84]. Dies ist bedeutsam, weil ein Überschuss oder Unterschuss von Silber im Silberselenid en MR-Effekt beeinflusst [73].

Die Ag₂Se Proben wurden durch Einschmelzen aus den Elementen (Ag der Firma Chempur und Selen der Firma Aldrich, jeweils 99,999% rein) in einer Quarzglasampullen bei 1000 °C hergestellt [84]. Die hergestellten Proben wurde nach mehreren Tagen der Synthese schnell auf Raumtemperatur abgeschreckt. Somit wurde eine Ausheilung thermischer Defekte vermieden. Das Ag₂Se wurde mit einer Kugelmühle auf 120 nm mittlere Teilchengröße (nach 10 Tagen Zerkleinern) bzw. 75 nm mittlere Teilchengröße (nach 25 Tagen Zerkleinern) gemahlen. Die Abbildungen 62 und 63 geben die Probenmorphologie des Silberselenids (verschiedene mittlere Teilchengröße) wieder. Die Aufnahmen wurden mit den Sekundärelektronen (In-Lens-Detektor) erstellt. Es wurde eine elektrostatische Aufladung der Ag₂Se-Probe beobachtet, obwohl Ag₂Se ein sehr guter Leiter ist. Dies wurde auch bei der Aufnahme der REM-Bilder des Nano-Ag₂S beobachtet und hat eine schlechte Fokussierung des Primärelektronenstrahls des Rasterelektronenmikroskops zur Folge, wodurch eine geringere Bildqualität resultiert, die durch die Streuung des Primärstrahl am elektrostatischen Feld erklärt werden kann. Die elektrostatische Aufladung der Nanopartikel kommt durch die schlecht aneinanderhaftenden Partikel zustande.



Abb. 62: REM-Bild des Silberselenids mit 120 nm mittlerer Teilchengröße



Abb. 63: REM-Bild des Silberselenids mit 75 nm mittlerer Teilchengröße

Zur Vermeidung von Verunreinigungen wurden die Proben in einer Mühle aus Zirkonoxid (ZrO₂) zerkleinert. Die Presslinge wurden mittels Presswerkzeug aus Aluminiumoxid hergestellt. Um einem Kontakt der Probe mit eisenhaltigen Materialien und eine Veränderung der magnetischen Eigenschaft des Ag₂Se durch Ferromagnetika zu vermieden



Abb. 64: Probenhalter mit Temperatursensor und Heizspule für die Messung des MR-Effektes von Ag₂Se, nach Ref. [81].

In Abbildung 64 ist der Probenhalter für die MR-Messung der Ag₂Se Probe dargestellt. Der Probenhalter besteht aus einer Silberlegierung mit einer Kupferplatte als Abdeckung der Heizspule. Die Heizspule ist bifilar gewickelt und besteht aus Konstantandraht mit einem Widerstand von 30 Ω , um einen Einfluss der Heizspule auf die MR-Messung zu verhindern. Die Versuchstemperaturmessung wird mit einem Cernox-Temperatur-Sensor (Legierung aus Rhodium/Eisen) durchgeführt. Mit dem Cernox-Temperatursensor kann man bei Temperaturen von 1,2 bis 320 K messen. Cernox-Temperatursensoren sind auch bei hohen äußeren Magnetfeldern stabil. In der Mitte des Probenhalters ist eine Platine angebracht, die der Messung eines longitudinalen MR-Effektes dient. Zur Messung des transversalen MR-Effektes wird ein Probenträger aus Teflon verwendet, der den Ag₂Se-Pressling mittels zweier Schrauben festhält und der über parallel angeordnete elektrische Leitungen eine Vierpunktemessung ermöglicht. Die Leitungen dieses Probenträgers werden mit den elektrischen Anschlüssen (vgl. Abbildung 64) verknüpft. Die MR-Messungen wurden mit einem 15/17 Tesla Magnetsystem der Firma Oxford Instruments im Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen durchgeführt. Gemäß Ref. [81] sind folgenden Apparaturparameter gegeben:

- maximales Feld bei 4,2 K: 15,20 Tesla (103,32 Ampere)
- maximales Feld bei 2,2 K: 17,29 Tesla (117,54 Ampere)
- berechnete Induktivität: 55,63 Henry
- maximale Feldänderungsrate: 1,35 Tesla/ Minute
- Strom / Feld-Koeffizient: 6,796546 Ampere / Tesla

In Abbildung 65 und 66 sind die Ergebnisse der Widerstandsmessung bzw. des MR-Effekts von Mikro- und Nano-Ag₂Se dargestellt. In beiden Abbildungen ist die Erhöhung des Widerstands und des MR-Effekts proportional zur magnetischen Induktion B [Tesla] zu beobachten. Die Werte des Widerstands bzw. des MR-Effekts steigen teilweise antiproportional zur Temperatur. In Abbildung 65 sind die Werte der Widerstände von Nano-Ag₂Se bei 50 K und 150 K an ihren Plätzen vertauscht. Dieses Verhalten wurde auch in Ref. [73] bei bulk-Ag₂Se und von Ref. [84] bei Schichtensystemen von Ag₂Se beobachtet. Hinzu kommt noch, dass Mikro- und Nano-Ag₂Se-Proben kleine Widerstände (ca. 2 m Ω) haben. Die Messung zeigt viel Rauschen, was auch eine Anpassung der Messpunkte in Abb. 66 (vgl. Nano-Ag₂Se-Probe) erschwert und bewirkt, dass die gefittete MR-Effekt-Kurve nicht durch Null geht.

Der Abbildung 66 entnimmt man, dass die Erhöhung des MR-Effekts bei Mikro- und Nano- Ag₂Se ca. 15 % bzw. 8 % beträgt.

Obwohl die hier untersuchte Silberselenidprobe ($Ag_{1.999}Se$) eine fast ideale Stöchiometrie hat, könnte gemäß [89] das Zerschlagen oder Zermahlen mit der Kugelmühle zu Silberausscheidungen an den Korngrenzen führen, was vermutlich bei Nano-Ag₂S einer der Gründe ist, der zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit führte. Die vermutete Silberausscheidung an den Korngrenzen ist in den REM-Bildern nicht zu sehen.

Anzumerken ist, dass das parallel zu dieser Arbeit an Ag₂Se [Janek, Kreutzbruck] untersuchte MR-Verhalten auf eine Abhängigkeit von Silbergehalt schließen lässt. Erste Ergebnisse zeigen, dass sich bei hohem Silberüberschuss der MR-Effekt deutlich vermindert [89].

Eine weitere mögliche Erklärung für die Abnahme des MR-Effekts in Abhängigkeit der Teilchengröße könnte der *Size-Effekt* sein [73], der bei Nanopartikeln [81]:

- Die Abnahme des Widerstands
- Die Überlagerung eines positiven und eines negativen MR-Effekts.
- Die Verringerung des MR-Effektes

Bewirkt.

Im Magnetfeld bewegen sich die Elektronen auf Spiralbahnen (sogenannt Landau-Bahnen) mit dem Zyklotronradius *r*. Er ist gegeben durch:

$$r = \frac{\hbar \vec{K}_f}{eB}$$
 8.3.1

Dabei ist \vec{K}_{f} der Wellenzahlvektor (Fermiwellenvektor) und *B* die magnetische Induktion. Dabei ist \vec{K}_{f} gegeben durch:

$$\bar{K}_{\rm f} = (3\pi^2 n)^{1/3}$$
 8.3.2

n [cm⁻³] ist die Anzahl der Elektronendichte im stöchiometrischen Punkt des Ag₂Se.

In Tabelle 10 ist eine Zusammenfassung der berechneten Werte des Zyklotronradius r in Abhängigkeit der magnetischen Induktion **B** bei n = 10^{18} [cm⁻³] und $K_f = 3.1 \cdot 10^6$ [cm⁻¹] gegeben.

MR-Effekt von Ag₂Se Fehlerbetrachtung

B [T]	r [nm]
0,1	2000
0,3	670
1	200
3	67
5	40
10	20

Tabelle 10: Die berechneten Werte des Zyklotronradius r in Abhängigkeit von B

Ein elektrischer Widerstand im Material kommt zustande, wenn Elektronen an Defektstellen oder an der Oberfläche eines Kristalls gestreut werden. Bei Nano-Materialien kommt eine Erhöhung des MR-Effektes zustande, wenn sich Elektronen auf einer Kreisbahn der sogenannt Landau-Bahn, bewegen. Dies soll einen Zyklotronradius besitzen, der der Teilchengröße der Nanopartikel entspricht. Dabei können die Elektronen an den Korngrenzen der Nanopartikel gestreut werden (MR-Effekt Erhöhung). Hiermit wird klar, warum in dieser vorliegenden Arbeit keine Erhöhung des MR-Effektes bei kleine magnetischer Induktion *B* festgestellt wurde. Mit einer mittleren Teilchengröße des Nano-Ag₂Se von nur 75 nm ist die mittlere Teilchengröße hier zu klein als, dass eine Streuung der Elektronen an den Korngrenzflächen auftreten würden. Dies erklärt, weshalb der MR-Effekt bei der Nano-Ag₂Se-Probe im Vergleich zu der Mikro-Ag₂Se-Probe (mittlere Teilchengröße 120 nm) um ca. 8% abfiel.

Aus der einzigen Literaturstelle [104] ist bekannt, dass der sogenannte Size-Effekt eine Verschlechterung der nutzbringenden Eigenschaften eines Materials hervorrufen kann, wenn ihre äußeren Abmessungen unter einen bestimmten Schwellenwert fallen. Der Size-Effekt behindert die weitere Miniaturisierung von elektronischen, elektromechanischen und elektrooptischen Bauelementen [105,106]. So verlieren z.B. ferroelektrische Oxide (Bleizirkonat-Titanat, Strontiumwismut-Tantalat und Wismut-Titanat) gerade im Nanometerbereich ihre funktionsbestimmenden Eigenschaften [104].

In Abb. 66 ist bei Nano-Ag₂Se ein MR-Effekt für $B \ge 4$ [T] erkennbar.



Nano-Ag₂Se



Abb. 65: Der elektrische Widerstand R [m Ω] von Mikro- und Nano-Ag₂Se in Abhängigkeit der magnetischen Induktion *B* bei verschiedenen Temperaturen [K].





Nano-Ag₂Se



Abb. 66: Die MR-Effekte in [%] von Mikro- und Nano-Ag₂Se in Abhängigkeit der magnetischen Induktion *B* [T] bei verschiedenen Temperaturen in [K]

10 Fehlerbetrachtung

Die erste Fehlerbetrachtung dieser Arbeit ist die genaue Teilchengrößenbestimmung des Nano-Ag₂S (bei ca. 400 °C hergestellt; vgl. Kapitel 5,3). Die Teilchengröße wurde mit der Scherrergleichung aus der vollen Breite bei halber Höhe (FWHM) des Peaks bei 2 θ = 37.8 ° berechnet (vgl. Kapitel 7,6). Die berechnete Größe beträgt 28.1 nm. Unter Berücksichtigung der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (vgl. Abb. 35 und 36) und der Abweichung durch Gitterspannungen (vgl. Ref. [66]) beträgt die relative Unsicherheit der mittleren Teilchengröße von den Nano-Ag₂S ca. ±25%.

Bei Ag₂S und Ag₂Se (durch eindimensionales Wachstum hergestellt) beträgt die relative Unsicherheit der Zusammensetzung der Probe $\Delta \delta = 1 \cdot 10^{-7}$ bzw. $\Delta \delta = 1 \cdot 10^{-4}$. Das sind Unsicherheiten, die durch Einwaage und Abdampfen von Schwefel bzw. Selen während der Reaktion oder durch Ausscheidung von elementarem Silber in der Probe entstanden sind.

Da die coulometrische Titration eine präzise Messmethode zu Bestimmung der Änderung der stöchiometrischen Abweichung ist, kann die Unsicherheit des Titrationsstroms I_{Tit} (1·10⁻⁶ A), und der Titrationszeit t_{Tit} (0.1 sek.) sowie des Probenvolumens V_{Probe} (9,8·10⁻⁸ cm⁻³) zu $\Delta(\Delta\delta) = 1 \cdot 10^{-8}$ zusammengefasst werden (vgl. Gleichung 7.7.2).

Bei den MR-Messungen ist die Messunsicherheit des Widerstands der Probe (in Abhängigkeit des Magnetfeldes) vernachlässigbar klein. Bei jeder Magnetfeldstärke wurde eine Strom-Spannungs-Kennlinie der Probe erstellt und die Stromsstärke nach erreichen einer konstanten Spannungswerte gemessen. Daher ließ sich der Widerstand der Probe bei gegebener Magnetfeldstärke sehr genau bestimmen [vgl. 73].

11 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal eine thermodynamische und elektrochemische Untersuchung von polykristallinen Silberchalkogniden (Ag₂S und Ag₂Se) in Abhängigkeit ihrer Teilchengröße und der Temperatur durchgeführt.

Zunächst wurde die Synthese und Charakterisierung der Proben durch unterschiedliche Präparationsmethoden bzw. Techniken realisiert.

Zur Bestimmung der stöchiometrischen Abweichung von Mikro- und Nano-Ag₂S wurde eine coulometrische Titration durchgeführt, deren Ergebnisse vorgestellt wurden. Aus den Titrationsergebnissen wurde die Anzahl der quasi freien Elektronen in Ag₂S im Gleichgewicht mit Silber, die Standardreaktionsenthalpie für die Bildung der Punktdefekte sowie der thermodynamische Faktor ermittelt.

Weiterhin wurde die elektronische Leitfähigkeit von den Ag₂S-Proben unterschiedlicher Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und die Ergebnisse anhand des "Brick Layer Modells" diskutiert.

Schließlich wurde in dieser Arbeit der MR-Effekt von Ag₂Se unterschiedlicher Teilchengröße in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. des Magnetfelds gemessen. Auch hierfür wurden die Ergebnisse ausführlich diskutiert.

Die unterschiedlichen Synthesemethoden wurden gewählt, um unterschiedliche Korngrößen zu erreichen, die man durch nur eine der Synthesemethoden nicht erhalten hätte. Während das eindimensionale Wachstum von Ag₂S einen reinen polykristallinen Stoff liefert, dessen Teilchengrößenverteilung sehr breit (\pm 25 %) ist, erhält man bei der Synthesemethode mittels "inverser Mizellen" mit organischen Stoffen verunreinigte oder gekapselte monodisperse Ag₂S Teilchen. Bei eindimensional gewachsenem Ag₂S konnte man durch Zerkleinern keine Teilchen kleiner als 20 nm erhalten. Beim Zermahlen dieses Stoffes erreicht man nach 60 Stunden eine minimale Korngrößenverteilung [66]. Dass gleichgroße Teilchen mit einer mittlerer Teilchengröße < 10 nm besondere physikalische Eigenschaften zeigen, ist aus der Fachliteratur bekannt. Die Herstellung von Ag₂S mit Teilchengrößen < 10 nm ohne organische Verunreinigung ist nicht gelungen.

Obwohl die coulometrische Titration eine präzise Methode zur Bestimmung der stöchiometrischen Abweichung ist und die Ergebnisse der Titration in Tabelle 5 teilweise so ausfallen, wie man es von polykristallinen Materialien erwarten würde, bleiben trotzdem Bedenken über die Ähnlichkeit der $K_{\rm F}$ - und $K_{\rm e}$ - Werte: Die Messung beinhalten vermutlich neben den tatsächlichen Werten für $K_{\rm F}$ - und $K_{\rm e}$ -Werte auch noch zusätzlich die Gleichgewichtskonstante $K_{\rm Ad}$ für die Adsorption von Silber, das in der Korngrenze während der Titration abgeschieden oder gelöst wird. Dies ist deutlich in der graphischen Auswertung der Standardreaktionsenthalpie ΔH_{e}° in Abb. 55 ersichtlich; die Werte sind für Mikro- und Nanoteilchen im Vergleich zu Ref. [18] viel zu klein, was eine zusätzliche Gleichgewichtskonstante vermuten lässt. In diesem Fall ist ein Modell angebracht, dass diese Vorstellung beinhaltet.

Wenn man die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppe Tuller et al. [91]* vergleicht, beobachtet man folgende Übereinstimmung: ein Anstieg der Titrationswerte der Nanopartikel im Vergleich zu den Volumensubstanzen in Abhängigkeit von der Temperatur und Teilchengröße. Hier ist zu bemerken, dass die Standardreaktionsenthalpie für die Bildung der Defekte bei beiden Materialien (Ag_{2+δ}S und CeO_{2-δ} (vgl. Kap. 7,9)) bei den Nanomaterialien im Vergleich zur ihren Volumensubstanzen etwa um eine Größenordnung abnahm.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung der Teilchengrößen 3 µm und 28,1 nm zeigen bei einer Erhöhung der Temperatur bzw. Verkleinerung der Teilchengröße steigende Messwerte. Bei den Nano-Ag₂S Teilchengröße 2,6 nm wichen die Ergebnisse der elektronischen Leitfähigkeit davon ab. Die Gründe könnten hier in der Synthesemethode liegen (vgl. Kap. 8.1). Bei der Teilchengröße 2,6 nm wurde mittels Impedanzspektroskopie der Versuch unternommen, zwischen den dominierenden Leitfähigkeitsmechanismen (Korngrenzeflächen oder Volumenleitfähigkeit) zu unterscheiden. Da die Ag₂S-Teilchen dieser Probe mit organischen Lösungsmittelresten umhüllt sind, zeigten diese einen zu hohen Widerstand (> MΩ). Das lässt eine sinnvolle Auswertung der Ergebnisse nicht zu.

Äußergewöhnlich erscheint der Anstieg der Aktivierungsenergie mit der Teilchengröße der Nanopartikel, der in der vorliegenden Arbeit aus Messungen der elektronischen Leitfähigkeit ermittelt wurde. Naturgemäß hätte man erwartet, dass die Aktivierungsenergien mit der Verkleinerung der Teilchengröße abnehmen, was im Zusammengang mit der beobachteten Verkleinerung der Standardreaktionsenthalpie sinnvoll ist. Ein ähnliche widersprüchliches Bild zeigt sich auch in der Arbeit von Ref. [91].

Das Ergebnis der MR-Messungen von Mikro- und Nano-Ag₂Se entspricht dem normalen MR-Effekt (OMR). Das heißt, dass die Erhöhung des MR-Effektes proportional zur mag-

netischen Feldstärke und zum Teil antiproportional zur Temperatur ist. Die Begründung für die Verkleinerung des MR-Effekts bei Nano-Ag₂Se im Vergleich zum Mikro-Ag₂Se erfolgt durch den "Size-Effekt" [73]. Sonst könnte man die Ergebnisse dieser Arbeit nicht direkt mit anderen Literaturenwerten [73] vergleichen, da dort der MR-Effekt in Abhängigkeit des Silbergehalts oder des Schichtsystems angegeben worden ist.

*(hier wurde eine Ionenleiter (Nano-CeO₂₋₈) mittels coulometrischer Titration charakterisiert)

12 Literaturverzeichnis:

- 1. David Brandon and Wayne D. Kaplan, Microstructural Characterization of Materials, Verlag Wily and Sons (1999)
- 2. Göpel und Ziegler: Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie, Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart Leipzig
- 3. Günzler und Böck: IR-Spektroskopie eine Einführung. Zweite überarbeitete Auflage Verlag Wiley VCH
- 4. Georg Schwedt: Lehrbuch der Analytische Chemie. Georg Thieme Verlag Stuttgart
- 5. K.H. Frömming. Bauer: Führer Pharmazeutische Technologie, Fischer Verlag, Stuttgart, 4. Auflage (1997)
- 6. T. P. Hoar, J. H. Schulman, Nature, 152 (1943) 102
- 7. Thomas Rillmann, Dissertationsschrift: Untersuchungen an einfachen W/O Modellsystemen, TU-Braunschweig (2002).
- 8. N. Pilpel, Trans Faraday Soc. 56 (1960) 893
- 9. M. Eicke, H.F Zulauf, J Phys. Chem, 83 (1979) 480
- 10. D.J. Wales, Science (1996) 271-925
- 11. M. A. Kastner, Phys. Today 24 (1993) 46
- 12. L. Brus, Appl. Phys.A (1991) 53,465. A. P. Alivisatos, science (1996), 271-933.
- 13. L.N. Lewis, Chem. Rev. (1993), 93, 3693.
- 14. D. D.Awschalom, D. P. Di Vincenzo, Phys. Today, 4 (1995) 48
- 15. Zhong Lin Wang, Advanced Materials, 1 (1998)10
- 16. L.Motte, F. Billoudet, M. P. Pileni. Journal of Materials Science 31. (1996) 38-42.
- 17. R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J.I. Henderson, C.P. Kubiak, W.Mohoney, R.G. Osifchin, R. Reifenberger, Science (1996) 273-1690.
- 18. C. Korte, Dissertationsschrift, Nichtisotherme Transportprozesse in gemischleiternden Ionenkristallen. Hannover (1997).
- 19. H. Schmalzried, Ag₂S The physical Chemistry of an Inorganic Material, Porg. Solid State Chemistry. 13 (1980).
- 20. H. Reye und Schmalzried, Zustandsdiagramm Ag₂S im Bereich der Verbindungen Ag_{2+δ}S, Z. Phys. Chem. N.F. 119 (1980) 251-254.
- 21. Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie 8. Auflage 61.
- 22. Kracek, F. C. Tran. Am. Geophysics. Union 27 (1946) 364/74

- 23. Wagner C., J. Chem. Phys. 21 (1953) 1819/27
- 24. M. Hansen, K. Anderko (constition of Binary Alloys, 2. Aufl., New York Tronto -London (1958) 46/8.
- 25. G. Bonnecaze, A. Lichtanot und S. Gromb, J. Phys. Chem. Solids 39 (1978) 299.
- 26. G. Mühlbauer, persönliche Mitteilung (1978)
- 27. H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (1978)277.
- 28. H. Rickert, V. Sattler und Ch. Wedde, Z. Physik. Chem. Neue folge 98 (1975) 339.
- 29. K. Kuikkola und C. Wagner, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 379.
- 30. W. T. Thompson und S. N. Flengas, J. Electrochem. Soc. (1957) 379.
- 31. H. Rau, J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 1553.
- 32. R. J. Cava et al., J. Sol. State Chem. (1979) in Print
- 33. T. Rosenqvist, Trans. AIME 185 (1949) 451/60
- 34. A. Yazawa, F. Sehnalek (Freiberger Forschungsh. B Nr. 118 (1967) 7/24
- 35. L.S. Rasmdell, Amm. Mineralogist 12 (1927)25/6
- 36. H. Schmalzried, Festkörperreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1971)
- 37. J. Frenkel, Z. Phys. 35 (1926) 652
- 38. C. Wagner, W. Schottky, Z. Phys. Chem. B11 (1931)163
- 39. Holger Wysk, aus Dissertationsschrift, Kinetische Untersuchungen an fest/fest-Phasengrenzen mit galvanischen Mikrosensoren, Hannover (1995)
- 40. C. Wagner, Progr. In Solid state Chem. 6 (1971)
- 41. H. Schmalzried, Z. Phys. Chem. N.F. 38 (1963) 87
- 42. Ubbo von Oehsen, aus Dissertationsschrift, Thermodynamische und kinetische Untersuchungen an Kristallinem Silberselenid, Hannover (1980)
- 43. H. Rickert Z. phys. Chem. N.F. 23 355 (1960)
- 44. H. Rickert, C. Wagner Z. phys. Chem. N.F. 31 32 (1962)
- 45. Mathias Ulrich, Dissertationsschrift, Entwicklung Miniaturisieter Potentialsonden zur Messung von Potentialverläufen in festen Phasen und an Phasengrenzen, Hannover (1990).
- 46. Joachim Maier: Thermodynamic aspects and morphology of Nano-structured ion conductors Part I. Solid State Ionics, in press (2001)
- 47. J. W. Gibbs. Collected Works, Yale University Press, New Haven (1948).
- 48. Ch. P. Gräf. U. Heim, G. Schwitzgebel, Solid State Ionics 131 (2000) 165.
- 49. A. Sommerfeld, Z. Phys. 47 (1928)1.
- 50. J.E. Mayer, M.G. Mayer, Statistical Mechanics, Wiley New York (1940)

- 51. C. Wagner, Progr. in Solid Chem. 7 (1972)
- 52. H.P. Klug and L.E. Alexander, X-Ray diffraction Procedures, John Wiley & Sons, New York, (1959).
- H. Kirschner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, Vieweg Wiesbaden, (1980).
- 54. C.E. Krill and R. Birringer, Philos. Mag. A77, 621 (1998)
- 55. R. J. Cava, F. Reidinger, and B. J. Wuensch. J. of Solid State Chemistry 31, 69-80 (1980)
- 56. H. Rickert, Electrochemistry of Solids, Springer Verlag, Berlin 1982
- 57. L.S. Darken, Trans. AIME 178 (1948) 184
- 58. C. Wagner, Atom Movements, Cleveland (1951)
- 59. J. Janek, DFG-Antrag: Einfluss von Nichtgleichgewichtsdefekten auf die elektrischen Transporteigenschaften von Silberchalkogenid-Phase, Giessen (2000)
- 60. L. Matte, F. Billoudet, und M.P. Pileni..J. Phy. Chem. B. (1997), 101, 138-144
- 61. M. R. Detty and Mark D. Seidler. J. Org. Chem. (1982),47, 1356-1358
- 62. J. N. Bradley .P.D. Green Tans. Faraday 62, 2069 (1965)
- 63. Katja Wendel, Dissertationsschrift, Impedanzspektroskopie als in-Situ Methode zur Ermittlung reaktionskinetischer Daten, Giessen (1999)
- 64. S. Geller: Crystal Structure of the Solid Elctrolyte, "RbAg₄I₅", Science 157 (1967)
- 65. G.G. Bentle: J. Appl. Phys. . 39 (1968) 4036
- 66. Sylvio Indris, aus Dissertationsschrift, Perkolation von Grenzflächen in nanokristallinem keramischen Kompositen. Hannover (2001) 65.
- 67. www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/47Silber.html,21.09.2001
- 68. www.dittmar-stahl.de/Lexikon/w/whisker.html,24.08.2001
- 69. T, Best: Staatsprüfung fürs das Lehramt an Gymnasien. Wissenschaftliche Hausarbeit im Fach Chemie. Uni-Giessen (Okt. 2001).
- 70. Hardy, H. K.; The filamentary growth of metals, Progress in Metal Physics 6 (1956)45-53
- 71. Brenner, S.S.; The growth of whiskers by the reduction of metals salts, Acta Metallurgica 4 (1953) 62ff.
- 72. Anthony R: West: Grundlagen der Festkörperchemie. Verlag VCH (1992)
- 73. Gesa Beck, aus Dissertationsschrift, Magnetowiderstandseffekt im System Silberselenid-Silber von Giessen (2002)

- 74. Martin Vennekamp, Diplomarbeit, Transporteigenschaften von heterogen dotierten Ionenleitern, Hannover (1997).
- 75. G. Bonnecaze, A. Lichanot und S. Gromb, Proprietes Electroniques et electrogalvaniques Du Sulfure D'Argent β : Domaine D'Existence, J. Phys. Chemi. Solids 39 (1978) 299-310
- 76. J. Maier, Prog. Solid State Chem. 23 (1995) 171.
- 77. H. Gleiter, Prog. Material. Science 33, (1989) 223
- 78. H. J. Höfler, H. Hahn, and R. S. Averbach, Defect and Diffusion Forum 75 (1991) 195
- 79. R. Siegel, Encyl. Of Applied Physics, E. L. Trigg, Ed 11 (1994) 173
- 80. H. L. Tuller, Solid State Ionics 131 (2000) 143-157
- 81. Friederike Gruhl, persönliche Mitteilung aus ihrer Dissertationsschrift, Giessen (2003)
- R. Groß, Grundlage der Magnetoelektronik, Vorlesungsskript im WS 2000/2001, Garching (2000)
- 83. www.heisse.de/tp/deutsch/inhalt/lis/12601/1.html.
- Boris Mogwitz, aus Diplomarbeit, Untersuchungen zum Magnetowiderstand von Silberselenid, Giessen (2002)
- 85. M. Hansen, K. Anderko, constitution of Binary Alloys, 2. Aufl., New York Toronto – London (1958) 49/51.
- 86. J.R. Günter and P. Keusch, Thickness dependence of structure in thin films of lowtemperature silver selenide. Ultramicroscopy, 49/1-4 (English): (1999) 193-307
- 87 I. Karakaya and W. T. Thompson. The Ag-Se (silver-selenium) System. Bull. Alloy Phase Diagrams 11/3 (English): (1990) 266-271
- 88 A. R. West, Solid State Chemistry, Chapter 8, Wiley (1999)
- 89 Marc Kreutzbruck: Persönlichmiteilung. Institut f
 ür Angewandte Physik Uni-Gießen (2003)
- 90 Michael Serafin und W. Herrendorf: Persönliche Mitteilung. Institut für Anorganische Chemie Uni-Gießen.
- 91 O. Porat, H. L. Tuller, E. B. Lavik, Y.M. Chiang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 457 (1997)
- 92 Y. M. Chiang, E. B. Lovik, I. Kosucki, H. L. Tuller, J. Y. Ying, J. Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 185
- 93 H. L. Tuller, A. S. Nowick, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 209
- 94 J. Maier prog. Solid state Chem. 23 (1995) 171
- 95 R. Gerhardt, A. S. Nowick, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 641-646

- 96 S. P. S. Badwall, S. Rajendran, Solid state Ionics 83 (1994) 70-71
- 97 M. Aoki, Y. M. Chiang, I. Kosachi, J. R. Lu, H. L. Tuller, Y. J. Lui. J. Amm Ceram. Soc. 79 (1996) 1169
- 98 P. Knauth. H. L. Tuller J. Appl. Phys. 85 (1999) 897 -902
- 99 P. Mondal, H. Hahn, Ber. Bunsenges. Phys. 101 (1997) 1765-1766
- 100 S. Jiang, J. Mat. Res. 12 (1997) 2374
- 101 I. Kosacki, B. Gorman, H. U. Anderson, in: T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrell, H.L Tuller, Ionic and Mixed Conductors, Vol. III, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1998) 631
- 102 A. Tschope, W. Lui M. Flytzani-Stephanopolous, J. Y. Ying, J. Catal. 157 (1995)
 42
- 103 A. Atkinson, C. Monty "surface and Interfaces of Ceramic Materials" Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands (1989) 273
- 104 www.mpg.de/bilderBerichtDohumentation/pressemitteilungen/2004/pressmitteilung 200401161/
- 105 E. H. Sondheimer, Advance in physics "a quarterly supplement of the philosophical magazine" Volume 1 (1952) 1
- 106 K. Fuchs, H.H. Wills physical Laboratory, university of Bristol, Lovell, proc. Roy. Soc. 157 (1936) 100-109