

TRANSPORT UND RELAXATION IN NANOKRISTALLINEN MATERIALIEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen
(Fachbereich 07)

vorgelegt von

Markus Ulrich

geb. in Lich / Hessen

Juni 2003

Abstract

In this thesis the effect of structural disorder and interaction on the physical properties of nanocrystalline materials is investigated by computer simulations. Three different types of nanocrystalline materials are considered: In systems of ferromagnetic particles the dipolar interaction, anisotropy, and polydispersity of the particles affect the relaxational behavior of the remanent magnetization. Here, the dipolar interaction leads to a complex behavior of the relaxation. In nanoscopic and microscopic disperse conductors the ionic conductivity is studied by considering the percolation of interfaces between the conducting and insulating particles. While the conductivity shows a maximum as function of insulator content for nanoscopic composites, it decreases monotonously for microscopic composites. Nanocrystalline metal oxide layers for which the electrical conductivity is affected by the presence of a reactive gas can be used as gas sensors. Here, percolation effects are investigated which lead to a detection limit and an enhanced change of the conductivity with increasing gas concentration above the detection limit.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einfluß struktureller Unordnung und Wechselwirkungsmechanismen auf das physikalische Verhalten von Nanopartikelsystemen. Dabei werden die Materialien modelliert und Simulationen zu deren physikalischem Verhalten durchgeführt. Es werden drei Arten von Nanopartikelsystemen untersucht: In Systemen aus ferromagnetischen Partikeln beeinflussen die dipolare Wechselwirkung, die Anisotropie und die Polydispersivität der Partikel das Relaxationsverhalten der remanenten Magnetisierung. Hierbei zeigt sich, daß die dipolare Wechselwirkung zu einem komplexen Verhalten der Relaxation führt. In nanoskopischen und mikroskopischen dispersen Ionenleitern wird die ionische Leitfähigkeit untersucht, wobei die Perkolation von Grenzflächen zwischen leitenden und isolierenden Partikeln betrachtet wird. Während die Leitfähigkeit bei nanokristallinen Kompositen ein Maximum mit zunehmendem Isolatoranteil zeigt, fällt sie für mikrokristalline Komposite monoton mit zunehmendem Isolatoranteil ab. Nanokristalline Metalloxidschichten, bei denen die Anwesenheit eines reaktiven Gases zu einer Änderung der Leitfähigkeit führt, können als Gassensoren genutzt werden. Hierbei treten Perkolationseffekte auf, die zu einem Detektionslimit und zu einer starken Erhöhung der Leitfähigkeitsvariation mit zunehmender Konzentration eines reduzierenden Gases oberhalb dieser Detektionsschwelle führen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Magnetische Relaxation	5
2.1	Einführung	5
2.2	Dipolar wechselwirkende Nanopartikel	8
2.2.1	Das Modell von Stoner und Wohlfarth	8
2.2.2	Wechselwirkungen	9
2.2.3	Magnetische Relaxation	11
2.3	Modell	15
2.3.1	Simulationsablauf	15
2.3.2	Bestimmung der Relaxationsfunktion	19
2.4	Simulationsergebnisse	22
2.4.1	Einteilchensysteme und der Einfluß der Anisotropie	23
2.4.2	Einfluß der dipolaren Wechselwirkung	29
2.4.3	Polydisperse dipolar wechselwirkende Systeme	31
2.5	Zusammenfassung und Ausblick	35
3	Transportprozesse und Grenzschichtperkolation	39
3.1	Einführung	39
3.1.1	Disperse Ionenleiter	39
3.1.2	Randschichtmodell	40
3.1.3	Exkurs: Perkolationsstheorie und Random Walks	43
3.1.4	Perkolationsmodell für disperse Ionenleiter	49
3.1.5	Effektive Medium Approximation	50
3.1.6	Vergleich mit experimentellen Ergebnissen	53
3.2	Modellbeschreibung und Simulationsergebnisse	55
3.2.1	Simulationsergebnisse	60
3.2.2	Beeinflussung der Perkolationschwelle	66
3.3	Zusammenfassung und Ausblick	70
4	Perkolation und sensorische Eigenschaften	73
4.1	Einführung	73
4.2	Sensitivitätsmechanismen	75
4.2.1	Randschichteffekte	75
4.2.2	Adsorptionsprozesse	78

4.2.3	Morphologie polykristalliner gassensitiver Schichten	81
4.2.4	Prinzipielle Leitfähigkeitsmechanismen	84
4.3	Modellbeschreibung	89
4.4	Simulationsergebnisse	96
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	104
5	Zusammenfassung	107
A	Verfahren und Algorithmen	109
A.1	Berechnung der Ewald Summe	109
A.2	Finite Filamente	112
	Literaturverzeichnis	115

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit wird der Einfluß von struktureller Unordnung und Wechselwirkungsmechanismen auf die physikalischen Eigenschaften nanokristalliner Materialien mit Hilfe von Computersimulationen untersucht. Diese Einleitung soll einen kurzen Überblick über die untersuchten Themen geben. Eine ausführliche Darstellung des aktuellen Stands der Forschung und bestehender Fragestellungen ist jedem Kapitel in Form einer Einführung vorangestellt.

Nanokristalline Materialien bestehen aus einer Ansammlung von einzelnen Kristalliten bzw. Partikeln, welche Abmessungen im Bereich weniger Nanometer besitzen und dadurch ein großes Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis aufweisen. Oft werden diese Kristallite durch Mahlverfahren aus einem mikrokristallinen Pulver hergestellt, wobei durch die Mahldauer die resultierende Partikelgröße kontrolliert werden kann. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Partikel auf chemischem Wege durch Kristallisation in einer Lösung (Sol-Gel-Verfahren) zu gewinnen. Diese Kontrolle der Partikelgröße stellt eine wichtige Möglichkeit dar, mechanische, elektrische, optische oder magnetische Eigenschaften dieser Materialklasse zu beeinflussen. Die auftretenden mikroskopischen Strukturen hängen auch davon ab, ob das Material durch Pressen kompaktiert oder durch Heizen versintert wird, oder ob die Partikel in ein anderes umgebendes Material mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften eingebettet sind. Eine Untersuchung des Einflusses der Struktur und der Wechselwirkungen in den Materialien ist von großer technologischer Relevanz, da hiermit ein "Maßschneidern" von Materialien möglich wird. Die physikalischen Eigenschaften der nanokristallinen Materialien sind, insbesondere da es sich zumeist um ungeordnete Strukturen handelt, noch nicht vollständig verstanden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil (Kapitel 2) wird der Einfluß von dipolarer Wechselwirkung und struktureller Unordnung auf das magnetische Relaxationsverhalten (Abklingen der remanenten Magnetisierung nach Abschalten eines äußeren Magnetfeldes) ultrafeiner magnetischer Nanopartikel untersucht. Die einzelnen Partikel besitzen dabei Abmessungen, die unterhalb der Ausdehnung einer magnetischen Domäne liegen. Das bedeutet, daß die atomaren magnetischen Momente innerhalb des Partikels koppeln und ein globales magnetisches Moment des Partikels bilden. Als Modell wird ein Vielteilchensystem untersucht, welches aus polydispersen, anisotropen ferromagnetischen Partikel besteht, deren magnetische Momente dipolar wechselwirken. Ledig-

lich stark verdünnte Systeme, in denen die dipolare Wechselwirkung näherungsweise vernachlässigt werden kann, sind recht gut verstanden. Hier besteht die Gesamtenergie des Systems nur aus der Anisotropieenergie einzelner Partikel sowie der Wechselwirkung einzelner magnetischer Momente mit einem äußeren Magnetfeld. Bei Systemen mit größeren Partikeldichten, bei denen die dipolare Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden kann, ist dagegen unklar, welchen Einfluß die dipolare Wechselwirkung auf die experimentell gemessene Relaxation hat. In diesem Teil der Arbeit wird der Einfluß von dipolarer Wechselwirkung, Polydispersivität und Anisotropieenergie auf die magnetische Relaxation simuliert. Dabei werden die magnetischen Momente der Partikel ausgelenkt (analog zum Anlegen eines starken äußeren Magnetfeldes) und anschließend die Relaxation ins thermische Gleichgewicht (ohne ein äußeres Magnetfeld) simuliert, wobei der Verlauf der remanenten Magnetisierung aufgezeichnet wird. Nur im einfachsten Fall monodisperser, nichtwechselwirkender Partikel zeigt der Abfall der remanenten Magnetisierung ein einfach exponentielles Verhalten. Dichtere und polydisperse Systeme zeigen dagegen ein komplexes Verhalten, wobei das Relaxationsverhalten stark vom Wechselspiel zwischen Polydispersivität, Anisotropie und dipolarer Wechselwirkung geprägt ist.

Im zweiten Teil (Kapitel 3) wird die Gleichstromleitfähigkeit nanokristalliner und mikrokristalliner disperser Ionenleiter mit einem Perkolationsmodell untersucht. Disperse Ionenleiter bestehen aus einem Komposit, in dem mit bestimmten Volumenanteilen ein polykristallines ionenleitendes Material (z.B. Li_2O) mit einem isolierenden, kationenabsorbierenden Oxid (z.B. Al_2O_3 oder B_2O_3) stochastisch vermischt ist. Diese Systeme zeigen je nach Partikelgröße ein ungewöhnliches Verhalten der Leitfähigkeit, wenn der Volumenanteil des Isolators sukzessive erhöht wird. In mikrokristallinen Materialien beobachtet man dabei ein monotones Abnehmen der Leitfähigkeit mit zunehmendem Isolatoranteil. Besteht das System hingegen aus nanokristallinen Partikeln, so nimmt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Isolatoranteil zunächst zu, erreicht bei einem mittleren Volumenanteil ein Maximum und nimmt kurz nach dem Maximum mit weiter ansteigendem Isolatoranteil rapide ab.

Zur Erklärung dieses Phänomens wird angenommen, daß sich zwischen Isolator und Ionenleiter eine defektreiche Grenzschicht ausbildet, in der die Ionen weitaus beweglicher sind als im Partikelvolumen. Diese Annahme wurde mittlerweile durch Messungen der Lithiumionendiffusion in nanokristallinen $(1 - x) \text{Li}_2\text{O} : x \text{B}_2\text{O}_3$ Kompositen mit den Methoden der Impedanzspektroskopie und der NMR-Spektroskopie am ^7Li -Sondenkern untersucht und bestätigt.

In diesem Teil der Arbeit wird ein Modell für das Kompositmaterial entwickelt, und die Perkolation von Grenzflächen simuliert. Die Berechnung der Leitfähigkeit wird dabei auf ein Diffusionsproblem zurückgeführt, welches mit Hilfe von Random Walk Simulationen gelöst wird. Dabei werden die Partikelgröße sowie die strukturelle Unordnung berücksichtigt. Wie bei den experimentellen Ergebnissen zeigt sich, daß das Auftreten eines Maximums in der Leitfähigkeit mit zunehmendem Isolatoranteil von der Partikelgröße abhängt. Da in Experimenten selbst bei enormen Isolatorkonzentrationen noch eine signifikante Leitfähigkeit auftritt, wird auch ein erweitertes Modell vorgestellt, welches in der Lage ist, die experimentell gefundenen Perkolationsschwellen zu erklären.

Im dritten Teil (Kapitel 4) wird der Einfluß von Unordnung und Partikelgröße auf die sensorischen Eigenschaften gassensitiver, nanokristalliner Metalloxidschichten untersucht. Diese Materialien zeigen eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, wenn ein reaktives Gas (d.h. ein stark oxidierendes oder stark reduzierendes Gas) in Kontakt mit der Oberfläche kommt. Damit eignen sich diese Materialien als Gassensoren. Bauteile auf der Basis dieses Funktionsprinzips finden sich bereits in vielen Anwendungen, in denen typischerweise toxische oder explosive Gase detektiert werden müssen; sie finden aber auch zunehmend Anwendung bei der Erkennung von Aromastoffen. Bei der hohen technologischen Relevanz dieser Materialklasse ist es von großem Interesse, möglichst geringe Konzentrationen eines bestimmten Gases nachweisen zu können. Derzeit sind die besonders interessierenden niedrigen Konzentrationsbereiche Apparaturen wie Gaschromatographen vorbehalten, die für eine Massen Anwendung einerseits zu teuer und andererseits zu unhandlich sind. Hier besteht ein großer Bedarf, die einfach herzustellenden nanokristallinen Metalloxidschichten hinsichtlich ihrer Sensitivität zu optimieren.

In diesem Teil der Arbeit wird ein Perkolationsmodell für eine nanokristalline Metalloxidschicht entwickelt und der Einfluß der strukturellen Unordnung auf die gasmodulierte Leitfähigkeit untersucht. Dabei wird einerseits die gasmodulierte Leitfähigkeit an einzelnen Partikelverbindungen simuliert, aber auch berücksichtigt, daß infolge chemischer Reaktionen auf der Oberfläche der Partikel, einige Partikel einen isolierenden Zustand einnehmen können. Die Leitfähigkeit ist dann an das Zustandekommen eines Pfades aus leitfähigen Partikeln geknüpft. Dies führt zu Detektionsschwellen, oberhalb derer die Leitfähigkeit besonders stark mit der Konzentration eines reduzierenden Gases variiert. Diese Eigenschaft kann für ein neues Sensor-konzept genutzt werden, mit dem es möglich ist, die Sensitivität von Gassensoren erheblich zu optimieren.

Die eher technischen Details der in dieser Arbeit verwendeten Algorithmen und Modelle sind, sofern sie nicht unbedingt zum Verständnis der in den Kapiteln angesprochenen Effekte notwendig sind, im Anhang zusammengefaßt. Die zitierte Literatur ist am Ende der Arbeit aufgelistet.

Kapitel 2

Magnetische Relaxation in Nanopartikelsystemen

2.1 Einführung

Systeme nanokristalliner magnetischer Partikel stehen stark im Interesse der theoretischen, experimentellen sowie der angewandten Festkörperphysik, insbesondere hinsichtlich ihrer technologischen Relevanz als Datenspeicher [1]. Die fortschreitenden Möglichkeiten der Nanostrukturierung führen hier zu völlig neuen Systemen, deren Eigenschaften neue technologische Möglichkeiten eröffnen aber hinsichtlich ihrer Komplexität einer ausführlichen theoretischen Erklärung bedürfen.

Magnetische Nanomaterialien bestehen aus Einzelpartikeln mit einer magnetischen Monodomäne, in der sich die atomaren magnetischen Momente stark gekoppelt und somit kohärent bewegen [2, 3, 4]. Jedem Partikel kann daher ein globales magnetisches Moment zugeordnet werden, dessen Betrag proportional zum Partikelvolumen ist. Im allgemeinen sind die Partikel elongiert und die magnetischen Momente haben die Tendenz, sich entlang der jeweiligen Anisotropieachse in eine der beiden Richtungen auszurichten [5, 6].

In stark verdünnten Systemen bestimmt allein die Anisotropieenergie der einzelnen Teilchen und die Wechselwirkung mit einem äußeren angelegten Magnetfeld das physikalische Verhalten [4,5]. Bei Veränderung der äußeren Parameter (Temperatur oder Magnetfeld) erfolgt eine Relaxation ins thermische Gleichgewicht einfach exponentiell, wobei die Relaxationszeit τ thermisch aktiviert ist und von der Anisotropiebarriere und dem äußeren Magnetfeld abhängt. Das physikalische Verhalten des Systems hängt daher von dem für die Änderung experimentell vorgegebenen Zeitfenster τ_e ab. Je nach dem, ob τ_e größer oder kleiner als τ ist, relaxiert das System während der Meßzeit ins thermische Gleichgewicht oder nicht. Dies führt dazu, daß beispielsweise die Hysterese bei tiefen Temperaturen stark und bei hohen Temperaturen schwach oder gar nicht ausgeprägt ist.

Der Wechsel von Gleichgewichts- zu Nichtgleichgewichtsverhalten aufgrund der thermisch aktivierten Relaxationszeit macht sich insbesondere in Zero Field Cooling (ZFC) und Field Cooling (FC) Experimenten, in denen die Suszeptibilität bei Änderung der Temperatur gemessen wird bemerkbar [7, 8, 9, 10]. In einem ZFC-Experiment wird zunächst eine im paramagnetischen Regime bei hohen Temperaturen demagnetisierte Probe ohne

Feld auf eine Temperatur T_1 stark abgekühlt. Anschließend wird ein schwaches äußeres Feld H angelegt und die Temperatur schrittweise erhöht. Geschieht dies hinreichend langsam $\tau_e \gg \tau$, erreicht das System bereits bei T_1 seine Gleichgewichtsmagnetisierung, die dann bei weiterer Temperaturerhöhung entsprechend dem Curie-Weiss Gesetz abgebaut wird. In der Regel ist $\tau_e \ll \tau(T_1, H)$ und die Magnetisierung baut sich nur langsam auf, bis sie bei der Blocking-Temperatur T_B ihren Gleichgewichtswert erreicht, bei der nun τ_e gleich $\tau(T_1, H)$ ist [5]. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Magnetisierung der Probe dann wieder mit dem Curie-Weiss Gesetz ab. Wenn eine gewisse Temperatur T_2 oberhalb T_B erreicht ist, wird unter Beibehaltung des äußeren Feldes das System mit der gleichen Rate wieder abgekühlt. Die Magnetisierung folgt dann ihrer Gleichgewichtskurve bis T_B . Bei weiterem Abkühlen wird die Relaxationszeit des Systems deutlich größer als τ_e . Die Gleichgewichtsmagnetisierung kann sich nicht mehr einstellen und die Magnetisierung (und damit die Suszeptibilität) erreicht einen Sättigungswert.

Wenn die Systeme nicht hinreichend verdünnt sind, sollten Wechselwirkungseffekte, insbesondere durch die Dipolwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten und (bei sehr dichten Systemen) durch die Austauschwechselwirkung (Wechselwirkung einzelner Spins an der Partikeloberfläche bei Kontakt zweier Partikel), eine gewichtige Rolle spielen. In diesem Fall sollten Dichte der Partikel und deren Anordnung (eingefrorene Flüssigkeit, Agglomerate, Mehrschichtstrukturen etc.) die physikalischen Eigenschaften der Teilchen mit prägen.

Garcia et al. [11] untersuchten mit Hilfe von Monte Carlo Simulationen den Einfluss der Dipolwechselwirkung und der Polydispersivität auf die Lage der Blocking-Temperatur mit Hilfe von ZFC/FC Simulationen an gefrorenen Ferrofluiden. Es wurde dabei herausgefunden, daß die Blocking-Temperatur T_B mit zunehmender Partikelkonzentration deutlich zunimmt, aber keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Polydispersivität zeigt. Relaxationssimulationen bei schwachen angelegtem Feld zeigten bei den erhaltenen Simulationsergebnissen jedoch keinen Hinweis auf eine mögliche Spinglasphase unterhalb T_B . Dies zeigte sich darin, daß die Systeme unabhängig vom Anfangszustand (stark/schwach magnetisiert, demagnetisiert) immer zum gleichen Gleichgewichtspunkt hin relaxierten. Bei einem Spinglas würde man erwarten, daß die Gleichgewichtslage von den Anfangsbedingungen abhängt. Der Befund wurde daher als Indiz gegen eine Spinglasphase bei dipolar wechselwirkenden Systemen gewertet. Jedoch kann bereits ein schwaches äußeres Magnetfeld eine mögliche Spinglasphase zerstören. Die für Spingläser typische komplexe Energielandschaft mit vielen unterschiedlich tiefen energetischen Minima wird in diesem Fall durch das Feld geglättet [10].

In realen Systemen variieren die Partikelgrößen sehr stark und damit auch die magnetischen Momente. Die Polydispersivität sorgt dann im Grenzfall starker Verdünnung bereits für ein komplexes Verhalten des Gesamtsystems (aus einem einfach exponentiellen Relaxationsverhalten kann beispielsweise ein gestreckt exponentielles Verhalten ($m(t) \propto \exp[-(t/\tau)^{-\alpha}]$) werden, wie es auch in Spingläsern auftritt [12, 13]), so daß man früher glaubte, bereits allein mit Hilfe der Anisotropieenergie und der Polydispersivität der Partikel das magnetische Relaxationsverhalten der Nanomaterialien weitgehend verstehen zu können. Auch das Verhalten der ZFC/FC-Kurven bei T_B ähnelt dem Verhalten von Spingläsern bei der Spinglastemperatur T_g , ohne das ein Spinglas vorliegt.

Für Spingläser typisches Verhalten wie Alterungseffekte oder Divergenz des nichtli-

neeren Anteils der Suszeptibilität bei T_g treten natürlich bei stark verdünnten magnetischen Nanopartikelsystemen, bei denen die Wechselwirkung der Teilchen untereinander vernachlässigbar ist, nicht auf.

Die experimentelle Situation stellt sich wie folgt dar. Systeme aus magnetischen Partikeln wie γ - Fe_2O_3 zeigen nach dem Abschalten eines äusseren Feldes einen nichtexponentiellen Abfall der Magnetisierung (thermoremanente Magnetisierung). Diese anomale Relaxation wurde bisher auf die mit der Polydispersivität und Anisotropie der magnetischen Nanopartikel verbundene Verteilung der individuellen Relaxationszeiten zurückgeführt, wobei die experimentell gefundenen Daten zumeist an eine logarithmische Relaxationsfunktion angepasst wurden [6, 14]. Alterungseffekte treten in dichten γ - Fe_2O_3 und Fe-C-Systemen auf, nicht aber in verdünnten Systemen. Dies wird als klares Indiz dafür angesehen, daß stark verdünnte Systeme, welche eine anomale Relaxation aber keine Alterungseffekte zeigen, keine Spinglassysteme darstellen [8].

ZFC/FC-Experimente sind widersprüchlich. Jonsson et al. finden, bei gleicher Heiz-/Kühlrate mit zunehmender Partikeldichte eine Zunahme der Blocking-Temperatur, die mit einer Verbreiterung des Maximums in der Suszeptibilitätskurve einhergeht. Luo et al. [15] finden bei gefrorenen Fe_3O_4 -Ferrofluiden eine monoton anwachsende Suszeptibilität bei fortschreitender Abkühlung des Systems, wohingegen Messungen von Mamija et al. [7, 9] an ϵ -FeN Partikelsystemen eine Sättigung der FC-Suszeptibilität zu kleinen Temperaturen hin ähnlich den Spinglassystemen zeigen. Bei der Untersuchung von $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Mehrschichtsystemen konnten Kleemann et al. kürzlich eine Spinglas-typische Divergenz der nichtlinearen Suszeptibilität nachweisen [16, 17, 18, 19]. Unklar ist hier aber noch, welche Rolle dabei die Anordnung der magnetischen Partikel in den Schichten spielt. Weitere Indizien für das Auftreten von Spinglasverhalten liefern Messungen der dynamischen Suszeptibilität $\chi(\omega)$ an gefrorenen Ferrofluiden (γ - Fe_2O_3) und den Mehrschichtsystemen. Die Experimente zeigen, daß der Imaginärteil von $\chi(\omega)$ mit der Frequenz des magnetischen Wechselfeldes und der Temperatur in einer für das Auftreten von Spinglasphasen typischen Art und Weise skaliert. Die aus der Skalenfunktion gefundenen Werte für die Spinglastemperatur T_g stimmen dabei quantitativ mit den gefundenen Werten für T_g aus dem kritischen Verhalten der nichtlinearen Anteile aus der statischen Suszeptibilität überein [16, 17, 18, 19]. Besonders interessant ist, daß Kleemann et al. neben dem Spinglasverhalten in den quasi-zweidimensionalen Systemen, mit zunehmender Systemdichte auch Indizien für das Zustandekommen einer superferromagnetischen Phase fanden [18, 17].

Das Phänomen der Relaxation, welches in allen magnetischen Eigenschaften der Nanopartikelsysteme Einzug hält, ist nach wie vor nicht vollständig verstanden. Experimentelle Ergebnisse sind schwierig zu interpretieren, da mehrere individuelle Eigenschaften wie Polydispersivität, Anisotropie, dipolare Wechselwirkung, Agglomeratbildung und damit verbundene Austauschwechselwirkung, zu einem integralen Verhalten führen. Die Einzeleffekte können experimentell kaum voneinander getrennt werden. Darüber hinaus besteht bei der magnetischen Relaxation nach wie vor Uneinigkeit darüber, ob die beobachteten Effekte lediglich die Folge eines individuellen Blockierens der magnetischen Momente sind, oder ob die dipolare Wechselwirkung zu einer so starken Kopplung der magnetischen Momente untereinander führt, daß die beobachteten Effekte kollektiver Natur sind. Die mögliche kollektive Natur der Relaxationsphänomene wurde immer wieder

zum Anlaß genommen, Systeme aus magnetischen Nanopartikeln als mögliche Kandidaten für spinglasähnliche Systeme zu betrachten. In der vorliegenden Arbeit wurden daher die Auswirkungen der einzelnen Eigenschaften wie Anisotropie, Polydispersivität und dipolare Wechselwirkung auf das Relaxationsverhalten ferromagnetischer Nanopartikelsysteme systematisch untersucht.

2.2 Dipolar wechselwirkende ferromagnetische Nanopartikel

2.2.1 Das Modell von Stoner und Wohlfarth

Stoner und Wohlfarth entwickelten 1947 ein Modell zur Beschreibung der Hysterese ferromagnetischer nanokristalliner Partikel, deren Abmessungen kleiner als eine magnetische Monodomäne sind [4]. In dem Modell wird angenommen, daß die einzelnen atomaren magnetischen Momente in dem kristallinen Partikel kohärent rotieren (Abb. 2.1) und somit dem Partikel i ein globales magnetisches Moment (im folgenden magnetisches Moment) $\vec{\mu}_i$ zugesprochen werden kann, dessen Absolutbetrag konstant und proportional zum Partikelvolumen ist

$$|\mu_i| = M_s V_i, \quad (2.1)$$

wobei die Sättigungsmagnetisierung M_s eine volumenunabhängige Materialkonstante ist. Als kritische Partikelgröße, ab der eine Domänenbildung innerhalb des Partikelvolumens stattfindet, wird 15nm für den Fall sphärischer Eisenpartikel angegeben. Diese kritische Größe hängt neben der Kristallanisotropie stark von der Formanisotropie ab. Für die Form eines Rotationsellipsoids wird für ein Durchmesser Verhältnis von 1:10 ein kritischer Wert von 61nm für die größere der beiden Achsen angegeben. Die Werte liegen für Nickel bei 62-250nm und für Cobalt bei 350nm [6]. Üblicherweise werden die ferromagnetischen Partikel über ein chemisches Verfahren aus einer Lösung hergestellt, in der Partikel von typischerweise 3-10nm Größe auftreten [20, 21].

Reale Partikel weichen unter Umständen von dieser Idealisierung ab, z.B. wird angenommen, dass nahe der Oberfläche die Spins aufgrund der Störung der Gitterperiodizität und Adsorption von Fremdstoffen eine Dephasierung durchlaufen und die Sättigungsmagnetisierung nur innerhalb des Partikelkerns nicht jedoch in der Oberflächenschicht erreicht wird [6]. Dieser Effekt ist stark von der Partikelgröße abhängig. Battle et al. schätzen, daß bei Cobalt-Partikel mit 1.6nm Durchmesser ca. 60% der Spins an der Oberfläche liegen [6]. Neben der Formanisotropie existiert, bedingt durch das Kristallgitter des Partikelvolumens, auch eine kristallographische Anisotropie (Eisen und Nickel zeigen eine kubische Anisotropie mit drei ausgezeichneten Achsen), welche jedoch um ca. eine Größenordnung unter der Formanisotropie liegt. Numerische Untersuchungen zur Auswirkung kristallographischer Anisotropie auf die Hystereseigenschaften finden sich in [22, 23].

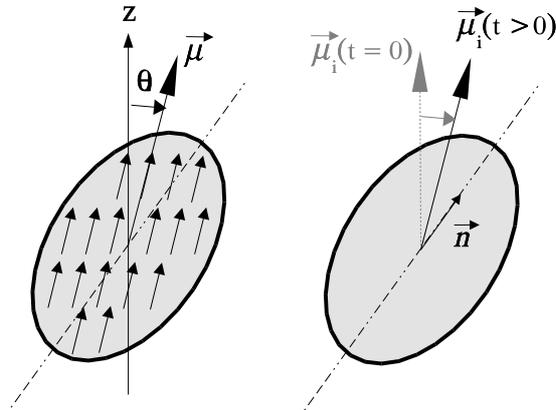


Abbildung 2.1: Ferromagnetische Nanopartikel. Modell nach Stoner und Wohlfarth.

2.2.2 Wechselwirkungen

Ausgangspunkt bei der vorliegenden Untersuchung der magnetischen Relaxation ist ein System aus N nanokristallinen ferromagnetischen Partikeln, die mit dem Modell von Stoner und Wohlfarth beschrieben werden können und die in eine nichtmagnetische Matrix eingebettet sind. Die in dem folgenden Modell betrachteten Partikel werden in erster Näherung als Rotationsellipsoide mit einer als Anisotropieachse bezeichneten Hauptsymmetrieachse angenommen. Im folgenden soll sich auf diese uniaxiale Formanisotropie der Partikel beschränkt werden (im folgenden Anisotropie genannt). Die Achsenorientierung wird durch einen Einheitsvektor \vec{n} definiert, der parallel zur Achse steht und o.B.d.A. eine positive z -Komponente hat (Abb. 2.1). Wird das magnetische Moment z.B. durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds aus der Ruhelage ausgelenkt, so berechnet sich die damit verbundene *Anisotropieenergie* zu

$$E_A^{(i)} = -K V_i \left(\frac{\vec{\mu}_i \vec{n}_i}{|\vec{\mu}_i|} \right)^2, \quad (2.2)$$

wobei K die (materialspezifische) Anisotropiekonstante bezeichnet. Nach Abschalten des Feldes relaxiert das magnetische Moment zunächst zum nächstgelegenen Energieminimum, bei dem je nach Richtung des zuvor angelegten Magnetfelds das magnetische Moment parallel oder antiparallel zur Anisotropieachse steht. Dieser Prozeß der *Inner-Mulden-Relaxation* benötigt keine thermische Aktivierung (in Abb. 2.2 entspricht die *Inner-Mulden-Relaxation* einer Bewegung innerhalb der Potentialmulde, wobei die durchgezogene Linie der Anisotropieenergie entspricht). Die maximale Anisotropieenergie führt zu einer Energiebarriere zwischen den beiden Energieminima, bei denen das magnetische Moment parallel bzw. antiparallel zur Anisotropieachse steht. Diese Energiebarriere kann durch thermische Fluktuationen des magnetischen Moments überwunden werden, wobei das magnetische Moment bezüglich der Anisotropieachse dann eine Richtungsinverson vornimmt. Im Gegensatz zur Innermuldenrelaxation spricht man hier von *Zwischenmuldenrelaxation*. Das physikalische Verhalten kann dabei durch ein effek-

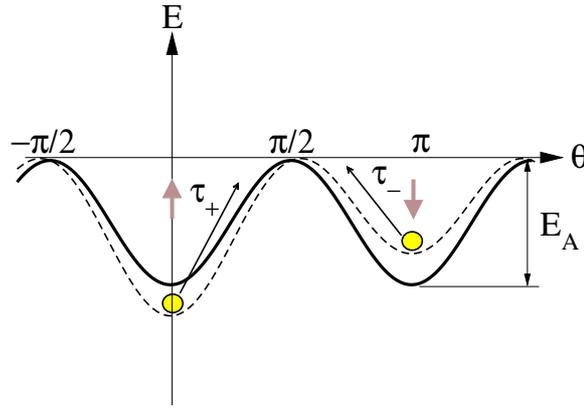


Abbildung 2.2: Anisotropieenergie E_A (durchgezogene Linie) und Gesamtenergie $E = E_A + E_H$ (gestrichelte Linie) bei anwesendem schwachem äußeren Magnetfeld \vec{H} . Hier wurde der Einfachheit halber angenommen, daß das Partikel in Richtung des Magnetfeldes ausgerichtet ist (und damit $\theta = \psi$ gilt). Ohne Feld sind beide Energieminima gleich tief und es existiert nur eine Aktivierungsenergie, die gleich der Anisotropieenergie ist. Ein angelegtes äußeres Feld bricht diese Symmetrie und führt zu unterschiedlich tiefen Minima, somit zu unterschiedlichen effektiven Aktivierungsenergien bzw. Relaxationszeiten τ_+ und τ_- , wobei im gezeigten Fall $\tau_+ > \tau_-$ gilt.

tives paramagnetisches Modell beschrieben werden, weshalb in diesem Fall auch vom sog. *Superparamagnetismus* gesprochen wird. Das magnetische Moment wird in diesem Zusammenhang gelegentlich als *Superspin* bezeichnet.

Die magnetische Feldenergie des magnetischen Moments mit einem angelegten äußeren Magnetfeld \vec{H} ist

$$E_H^{(i)} = -\vec{\mu}_i \vec{H}. \quad (2.3)$$

Nach Ausführen der Skalarprodukte läßt sich damit die Gesamtenergie eines einzelnen Partikels, welches mit keinen weiteren Partikeln wechselwirkt, schreiben als

$$E = -K V_i \cos^2 \theta_i - H V M_s \cos \psi_i \quad (2.4)$$

wobei θ_i der Winkel zwischen magnetischem Moment und Anisotropieachse ist und ψ_i der Winkel zwischen dem magnetischen Moment und der Feldrichtung ist. Für den vereinfachten Fall, daß die Anisotropieachse parallel zur Feldrichtung steht ($\theta_i = \psi_i$) ist in Abb. 2.2 die Energie E eines solchen isolierten Partikels dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf im feldfreien Fall ($H=0$), die gestrichelte Linie den Verlauf mit schwachem Feld. Ohne Feld sind die Energiebarrieren $E_B = \max\{|E_A|\} = KV$ symmetrisch und es existiert genau eine charakteristische Zeit τ , die *Relaxationszeit* des Partikels, in der im Mittel durch thermische Fluktuationen eine Orientierungsinversion des magnetischen Moments stattfindet und die wie Neel [2] nachwies ein Arrhenisverhalten zeigt

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right). \quad (2.5)$$

Sobald ein Feld angelegt wird, ist diese Symmetrie gestört und es existieren zwei Relaxationszeiten τ_+ und τ_- (Abb. 2.2), wobei $\tau_+ > \tau_-$. In einem System aus mehreren

Partikeln tritt das magnetische Moment eines einzelnen Partikels prinzipiell in Wechselwirkung mit den Dipolfeldern aller umgebenden magnetischen Momente. Diese dipolare Wechselwirkung kann nur in sehr stark verdünnten Systemen in erster Näherung vernachlässigt werden. Die dipolare Wechselwirkungsenergie zwischen den magnetischen Momenten zweier Partikel i und j berechnet sich zu

$$E_D^{(i,j)} = \frac{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}, \quad (2.6)$$

wobei \vec{r}_{ij} der Paarabstandsvektor von Partikel i zu Partikel j ist. Die Gesamtenergie des Teilchenensemble berechnet sich aus der Summe aller Beiträge

$$E = \sum_i E_A^{(i)} + \sum_i E_H^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} E_D^{(i,j)}, \quad (2.7)$$

wobei der Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt, daß bei der Paarsumme über die dipolaren Wechselwirkungsenergien doppelt summiert wurde (WW Teilchen i mit Teilchen j gleich WW Teilchen j mit Teilchen i).

Experimentell wird ein flüssigkeitsähnlich angeordnetes Teilchenensemble durch Einfrieren einer zähen Lösung, die die Nanopartikel enthält, oder durch Durchmischung der Partikel in einem Epoxidharz mit anschließender Aushärtung realisiert. Bei der experimentellen Präparation der Systeme kann jedoch eine Agglomeratbildung der Partikel nicht ausgeschlossen werden. Treten die Partikel miteinander in Kontakt, so besteht eine Austauschwechselwirkung der atomaren magnetischen Momente unmittelbar an der Kontaktstelle, was die Größe und möglicherweise auch die Orientierung des globalen magnetischen Moments ändert. Dies kann dann das Relaxationsverhalten signifikant beeinflussen. Technologisch relevante Partikelanordnungen finden sich z.B. in Form von dünnen Filme wie z.B. Magnetbänder oder Festplatten oder in nanostrukturierten Materialien. Im folgenden soll sich jedoch auf die gebräuchlichste Anordnung beschränkt werden, die einer eingefrorenen agglomeratfreien Flüssigkeit entspricht (daher oft auch als *gefrorenes Ferrofluid* bezeichnet).

2.2.3 Magnetische Relaxation

Im thermischen Gleichgewicht sind die tiefsten Minima der Energielandschaft bevölkert. Wird ein Magnetfeld angelegt, so verändert dies die Energielandschaft entsprechend (Abb. 2.2), und das System relaxiert in die neue Gleichgewichtslage, wobei die Energieminima wieder entsprechend bevölkert werden. Wird zu einer Zeit $t = 0$ das Magnetfeld abgeschaltet, so relaxieren die einzelnen Momente thermisch aktiviert und somit nicht instantan, d.h. unmittelbar nach Abschalten des Feldes befindet sich das System in einem Nichtgleichgewichtszustand. Die Relaxation ins thermische Gleichgewicht wird im Falle der magnetischen Partikel durch Messung des zeitlichen Verlaufs der thermoremanenten Magnetisierung (Abklingen der Magnetisierung bei konstanter Temperatur) untersucht. Der Effekt der abklingenden Magnetisierung wird dabei als *magnetische Relaxation* be-

zeichnet ¹, die charakteristische Funktion $M(t)$, die den Verlauf der Relaxation beschreibt wird Relaxationsfunktion genannt. Die magnetische Relaxation ist eines der Standardverfahren um Nichtgleichgewichtsphänomene zu untersuchen, wobei die Relaxation letztlich eine makroskopische Signatur der Verteilung mikroskopischer Energiebarrieren ist.

In einem System idealerweise monodisperser nichtwechselwirkender Partikel führt die zufällige Verteilung der Anisotropieachsen noch zu keiner Änderung des einfachen Relaxationsverhalten (2.5) [3]. Lediglich der präexponentielle Faktor τ_0 in Gl.(2.5) ändert sich in diesem Fall. Für Zeiten $t < \tau$ erscheint das magnetische Moment eines Partikels blockiert, da die Energiebarriere noch nicht überwunden wurde. Oberhalb von τ hingegen wechselt das magnetische Moment aufgrund der thermischen Fluktuationen zwischen den beiden stabilen Lagen parallel zur Anisotropieachse. Die Wahrscheinlichkeit $P(t)$, daß das einzelne magnetische Moment zur Zeit t noch keine Richtungsinversion vorgenommen hat, ist dabei

$$P(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

was von Wernsdorfer et al. [24] durch Messungen einzelner Partikel experimentell bestätigt wurde. Im idealisierten Fall monodisperser nichtwechselwirkender Systeme folgt daraus ein einfach exponentieller Verlauf der Relaxationsfunktion

$$M(t) = M(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.8)$$

wobei die Relaxationszeit τ nach Gl.(2.5) thermisch aktiviert ist.

Sobald jedoch, wie es in reellen Systemen typischerweise der Fall ist, die Partikelvolumina V_i breit verteilt sind, führt dies zu einer Verteilung von Anisotropiebarrieren $p(E_A)$ und folglich zu einer Verteilung von Relaxationszeiten $p(\tau)$. In diesem Fall kann die remanente Magnetisierung nichtwechselwirkender Partikel geschrieben werden als

$$M(t) = M(0) \int_0^\infty p(\tau) e^{-t/\tau} d\tau. \quad (2.9)$$

Analytische Ansätze gehen bei der Lösung des Integrals in (2.9) von Näherungen für die Verteilung der Relaxationszeiten aus. Eine Möglichkeit besteht darin, die Verteilungsfunktion $p(\tau)$, die sich im vorliegenden Fall aus Gl.2.5 und der Verteilungsfunktion für die Partikelvolumina $P(V)$ zusammensetzt durch eine ähnliche Funktion zu ersetzen, so daß das Integral in (2.9) analytisch lösbar ist. Die glockenförmige Verteilung $p(\tau)$ kann durch eine Gammaverteilungsfunktion [25] ersetzt werden [26]

$$p(\tau) = \frac{1}{\tau_0 \Gamma(z)} \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{z-1} \exp[-\tau/\tau_0], \quad (2.10)$$

wobei $\Gamma(z)$ die Euler Gammafunktion ist. Mit dieser Verteilung lautet die Lösung von Gl.(2.9)

$$M(t) = M(0) \frac{2}{\Gamma(z)} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{z/2} K_z \left[2 \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{1/2} \right], \quad (2.11)$$

¹Analog wird auch der Aufbau der Magnetisierung nach Anlegen eines Feldes als magnetische Relaxation betrachtet.

wobei K_z die modifizierte Besselfunktion der dritten Art [25] ist.

Diese Form der Anpassung wurde zunächst zur Beschreibung der magnetischen Relaxation von Spingläsern benutzt, wobei sich herausstellte, daß diese Form starke Ähnlichkeit zu einem gestreckt exponentiellen Verlauf hat [27]. Kürzlich wurde eine gestreckt-exponentielle Abnahme der thermoremanenten Magnetisierung auch in Schichtsystemen aus $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}$ -Partikeln, die schichtweise in eine Al_2O_3 -Matrix eingebettet sind, gefunden. Diese Systeme zeigen darüber hinaus spinglasähnliche Eigenschaften wie Divergenz der Relaxationszeit und der nichtlinearen Anteile der magnetischen Suszeptibilität bei einer Spinglastemperatur T_g sowie wartezeitenabhängige Relaxation (Alterungseffekte). Gestreckt-exponentielle Relaxationsverläufe sind schon bei der experimentellen Untersuchung der remanenten Magnetisierung von Spinglassystemen wie 2.6% Ag:Mn+0.46% Sb gefunden worden [12, 13]. Frühe theoretische Arbeiten sowie Computersimulationen an Ising-Spinsystemen sagten ebenfalls gestreckt-exponentielle Verlaufsfunktionen voraus. Ogielski [28] fand in diesem Zusammenhang bei der Simulation von Ising-Spinsystemen eine Spinkorrelationsfunktion, welche ein Produkt aus einem Potenzgesetz und einer gestreckt-exponentiellen Funktion ist ($q(t) = ct^{-x} \exp[-\omega t^\beta]$). Oberhalb der Spinglastemperatur T_g zeigte sich dagegen nur noch der Potenzfall $q(t) = ct^{-x}$.

Eine weitere Möglichkeit, eine Relaxationsfunktion im Fall verteilter Relaxationszeiten zu entwickeln, besteht darin, für die zu Gl.(2.9) äquivalente Darstellung

$$M(t) = M(0) \int_0^\infty p(t, E) e^{-t/\tau(E)} dE \quad (2.12)$$

eine Funktion der Form

$$p(t, E) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E}{k_B T}\right]\right] \quad (2.13)$$

einzuführen, die durch eine Stufenfunktion approximiert werden kann [14]. In Abb. 2.3 ist der Verlauf von $p(t, E)$ für verschiedene Zeiten t gezeigt, wobei sich die Kurven durch eine forminvariante Verschiebung zu höheren Energien mit zunehmender Zeit auszeichnet. Die Funktion zeigt den Verlauf einer Sigmoiden mit einem Wendepunkt bei einer kritischen Energie $E_c = k_B T \ln(t/\tau_0)$. Unterhalb E_c fällt die Funktion rasch auf 0 ab, so daß $E_c(t)$ auch als ein zeitabhängiger cut-off gedeutet werden kann, mit dem Gl.(2.12) durch

$$M(t) \approx M(0) \int_{E_c(t)}^\infty p(t, E) dE \quad (2.14)$$

approximiert werden kann. Die Tatsache, daß der zeitliche Verlauf der Relaxationsfunktion nur noch von E_c als einziger zeitlich veränderlicher Größe abhängt, führt zu der Annahme, daß die Magnetisierung bei einer festen Zeit t als Funktion der Temperatur äquivalent sein sollte zur zeitlichen Entwicklung der Magnetisierung bei einer festen Temperatur. Damit hat $E_c(t) = k_B T \ln(t/\tau_0)$ die Funktion einer Skalierungsvariable. Experimentelle Resultate [14, 10] sowie Simulationsergebnisse [29, 30] wurden auf ihre Skalierbarkeit hin untersucht, wobei die Relaxationsdaten für verschiedene Temperaturen

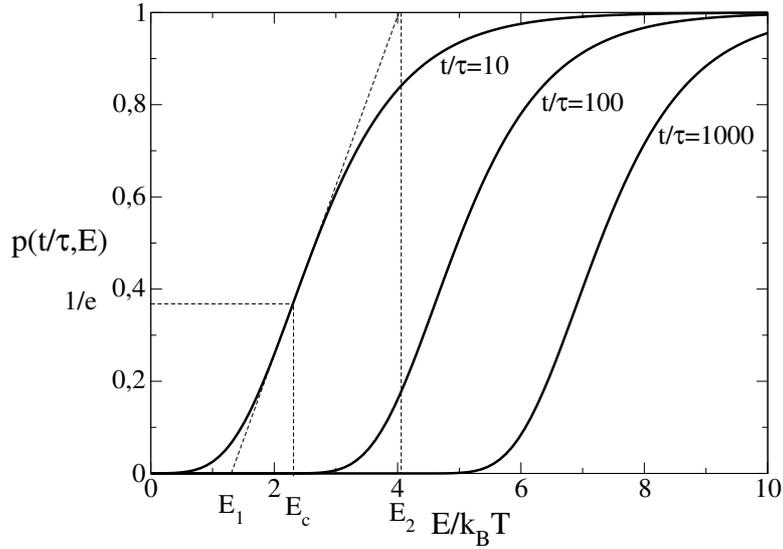


Abbildung 2.3: Die Funktion $p(t, E)$ als Funktion der Energiebarriere für verschiedene Zeiten t .

als M gegen $T \ln(t/\tau_0)$ aufgetragen werden. Die stückweisen Datensätze bilden im Falle der Skalierbarkeit eine stetige Kurve [14]. Die Funktion $p(t, E)$ kann nun in einfacher Weise approximiert werden (vgl. Abb. 2.3)

$$p(t, E) \simeq \begin{cases} 0 & , E \leq E_1 \\ r(t, E) & , E_1 < E < E_2. \\ 1 & , E \geq E_2 \end{cases} \quad (2.15)$$

Die Funktion $r(E)$ und die Grenzen E_1, E_2 ermitteln sich einfach aus der Tangentensteigung bei E_c mit $r(E_1) = 0, r(E_2) = 1$

$$r(E) = \frac{1}{e} \left[\frac{E}{k_B T} + \left(1 - \ln \frac{t}{\tau_0} \right) \right]. \quad (2.16)$$

Wird $p(E)$ im Bereich um E_c in der Form weiter vereinfacht, daß $p(E) = 1/(E_2 - E_1)$, so führt dies auf die sog. *logarithmische Approximation*

$$M(t) \approx M(0) \left(1 - k_B T p(E_c) \ln \frac{t}{\tau_0} \right), \quad (2.17)$$

wobei $k_B T p(E_c)$ die sog. *magnetische Viskosität*

$$S = - \frac{1}{M(0)} \frac{\partial M}{\partial \ln t} = k_B T p(E_c) \quad (2.18)$$

definiert. Obwohl diese Entwicklung einer Relaxationsfunktion eine ganze Reihe von Annahmen voraussetzt, ist die Anpassung an ein logarithmisches Gesetz weit verbreitet bei der Beschreibung der magnetischen Relaxation von ferromagnetischen Partikeln. So wurde die logarithmische Anpassung experimentell bei FeC- und Fe₃O₄-Partikelsystemen [14] sowie in Computersimulationen von Systemen mit einer Verteilung von Energiebarrieren angewendet [29, 31]

Sind die Systeme nicht stark verdünnt, so kann die dipolare Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden. In diesem nichttrivialen Fall wird die Relaxation durch eine komplexe Energielandschaft, die ähnlich zu kanonischen Spingläsern viele lokale Minima aufweist, geprägt. Die Richtungsinverson eines magnetischen Moments führt hierbei zu einer Veränderung der Energiebarrieren. Somit verändert sich die Verteilung der Energiebarrieren während der Relaxation. Das komplexe Wechselspiel zwischen Anisotropie, Feldeinwirkung und dipolarer Wechselwirkung macht eine analytische Behandlung des Problems im Falle stark wechselwirkender Systeme unmöglich. Ferner ist nicht mehr unterscheidbar, ob das beobachtete Relaxationsverhalten auf der Polydispersivität oder der dipolaren Wechselwirkung beruht, da beide Eigenschaften gleichermaßen zur Dynamik beitragen. Die Einflüsse können experimentell nicht getrennt werden. Eine weitere Behandlung ist hier jedoch mit Hilfe numerischer Verfahren wie der Monte-Carlo Simulation, wie sie im folgenden vorgestellt wird, möglich.

2.3 Modell

2.3.1 Simulationsablauf

Im ersten Schritt der Simulation, welcher getrennt von der eigentlichen Relaxationssimulation ausgeführt werden kann, wird mit Hilfe einer Monte-Carlo Simulation eine flüssigkeitsähnliche Anordnung von Partikeln erzeugt. Dazu werden zunächst N punktförmige Partikel in einem kubischen Gitter mit dem Volumen L^3 angeordnet². Dabei wird bereits in normierten Einheiten gerechnet, d.h. die Partikelkoordinaten werden derart normiert, daß die Systemlänge L aus (2.6) herausgezogen wird und die Partikelkoordinaten normiert sind, d.h. $x' = x/L, y' = y/L, z' = z/L$ (mit $\{x', y', z'\} \in [0, 1]$). Um reale Systeme zu betrachten, können die Koordinaten entweder wieder mit L multipliziert werden oder wie in der vorliegenden Simulation als Dichteparameter eingehen, was später motiviert wird. Die punktförmigen Partikel im normierten System werden dann unter dem Einfluß eines Lennard-Jones Paarpotentials

$$V_{LJ}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.19)$$

(unter Verwendung periodischer Randbedingungen) thermalisiert, wobei der Thermalisierungsprozeß zunächst bei einer hohen Temperatur beginnt und mit einer bestimmten Kühlrate das System auf eine tiefe Temperatur abgekühlt wird. Die Anfangs- und Endtemperatur sowie die Kühlrate, mit der das System thermalisiert wird, muß dabei so gewählt werden, daß die Paarkorrelationsfunktion $g_2(r)$ den experimentellen Verhältnissen entspricht. Für die Dichte ρ und die Energie ϵ werden hierbei für eine Flüssigkeitsphase typische Werte $\rho = 0.85r_0^{-3}$ für die Dichte und $k_B T/\epsilon = 0.2$ benutzt (siehe z.B. [32]). Die Paarkorrelationsfunktion $g_2(r)$ ist dabei definiert als

$$g_2 \equiv \left\langle \frac{1}{4\pi\rho N r^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (2.20)$$

²Wobei die Partikel z.B. in der Form $N = 4 \times 4 \times 4 = 64$ oder $N = 5 \times 5 \times 5 = 125$ angeordnet sind.

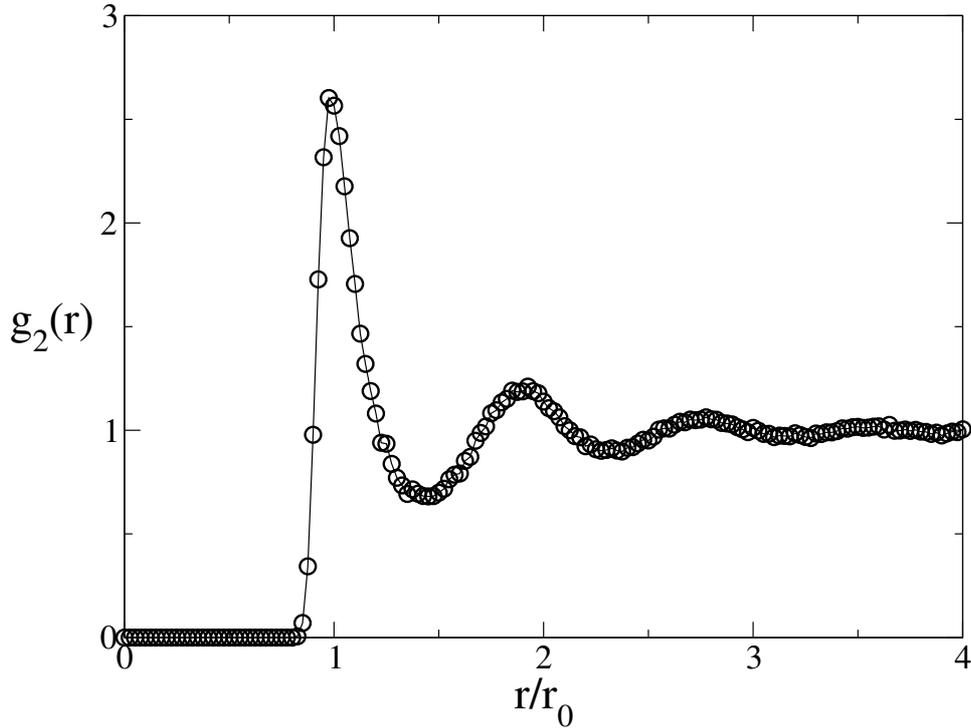


Abbildung 2.4: Paarkorrelationsfunktion $g_2(r)$ für eine flüssigkeitsähnliche Anordnung von Partikelkoordinaten (Erläuterungen siehe Text).

Die Mittelung $\langle \dots \rangle$ erstreckt sich dabei über die einzelnen Konfigurationen. Der für eine Flüssigkeit typische Verlauf der Paarkorrelationsfunktion $g_2(r)$ ist in Abb. 2.4 gezeigt. Wegen des Abstoßungsterms in Gl.(2.19) können die Teilchen sich nicht näher als eine bestimmte Distanz kommen. Die Funktion zeigt ungefähr bei Vielfachen von r_0 Maxima mit abnehmender Amplitude für wachsende Abstände, was die paarweisen Korrelationen widerspiegelt. Der Prozeß der Thermalisierung wird solange fortgeführt, bis sich die Energie des Teilchenensembles nicht weiter verändert, sondern um einen konstanten Wert schwankt.

Im nächsten Schritt wird jedem Partikel eine zufällig orientierte Anisotropieachse zugeordnet, die durch einen Einheitsvektor \vec{n} in Richtung der Anisotropieachse mit positiver z -Komponente ($n_z \geq 0$) definiert ist. Weiter wird jedem Partikel ein Volumen zugeordnet, welches zufällig, aber normalverteilt

$$P(V) \propto \exp\left[-\frac{(V - \bar{V})^2}{2\sigma_V^2}\right] \quad (2.21)$$

gewählt wird. In dieser Arbeit wurden sowohl Systeme mit monodispersen ($\sigma_V=0$) als auch polydispersen ($\sigma_V=0.4$) Partikelvolumina untersucht. Diese Konfigurationen werden abgespeichert, in der Simulation eingelesen und während eines Simulationsdurchlaufs als konstant angenommen.

Die Dichte des Systems kann einerseits durch Variation von N bei konstantem Systemvolumen L^3 aber auch durch Variation von L bei konstanter Teilchenzahl N bestimmt werden. Letztere Methode, welche auch in dieser Arbeit angewendet wurde, bietet den

Vorteil, daß die erzeugten flüssigkeitsähnlichen Strukturen zur Simulation verschieden dichter Systeme verwendet werden können. Die Variation der Dichte wird dabei wie im folgenden erklärt auf eine Variation des Systemvolumens zurückgeführt.

Sei r_{ij} der Abstand zwischen zwei Teilchen im Systemvolumen L^3 , dann kann der Paarabstand auch geschrieben werden als $r_{ij} = La_{ij}$, wobei

$$a_{ij} \equiv \frac{r_{ij}}{L} \quad (2.22)$$

die normierten Paarabstände ($0 \leq a_{ij} \leq 1$) definiert. Analog dazu kann mit den Teilchen-volumina verfahren werden. So ist $V_i = \bar{V}v_i$, wobei

$$v_i \equiv V_i/\bar{V} \quad (2.23)$$

normierten Partikelvolumina die auf $\bar{v}=1$ normierten Partikelvolumina sind. Als Einheit der Energie wird im folgenden das doppelte der maximalen Anisotropieenergie $2K\bar{V}$ verwendet.

Mit Gl.(2.1) können die konstanten Vorfaktoren in Gl.(2.6) zusammengefasst werden zu $c_0 \equiv M_s^2/2K$, $c \equiv N\bar{V}/L^3 = \sum_i V_i/V$, wobei c die Teilchenkonzentration und c_0 eine materialspezifische Konstante in der Größenordnung von eins sind³. Alle Vorfaktoren ergeben zusammen den dimensionslosen *Dichtekontrollparameter*

$$R \equiv \frac{1}{N} \frac{c}{c_0}. \quad (2.24)$$

Mit Gl.(2.1) sowie Glg.(2.6) und (2.7) folgt dann

$$E_D = 2K\bar{V} \left[R \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{v_i v_j \vec{e}_i \vec{e}_j}{a_{ij}^3} - \frac{(v_i \vec{e}_i \vec{a}_{ij})(v_j \vec{e}_j \vec{a}_{ij})}{a_{ij}^5} \right) \right] \quad (2.25)$$

wobei \vec{e}_i der Einheitsvektor in $\vec{\mu}_i$ -Richtung ist. In der großen runden Klammer von Gl.(2.25) stehen nur noch dimensionslose, normierte Werte. Dies erlaubt es schließlich, mit ein und der selben Koordinatenkonfiguration verschiedene Dichten zu simulieren. Systeme mit unterschiedlichen Teilchenzahlen N_1 und N_2 haben dann ein und die selbe Konzentration, wenn

$$R_1 N_1 = R_2 N_2 = \frac{c}{c_0} \quad (2.26)$$

gilt. Dies wird am Ende dieses Kapitels benutzt um *Finite size*-Effekte zu untersuchen. Im folgenden wird der Übersichtlichkeit halber als Konzentration das dimensionslose Verhältnis c/c_0 angegeben.

Mit $H_A = 2K/M_s$ folgt für die gesamte Feldenergie im System mit Gl.(2.1) sowie Glg.(2.3) und (2.7)

$$E_H = -2K\bar{V} \left[\sum_{i=1}^N \frac{H}{H_A} \vec{e}_i \vec{e}_H \right],$$

³Für reelle Materialien findet sich in [7] $M_s = 1182 \text{ emu/cm}^3$ und $K = 10^6 \text{ erg/cm}^3$, was zu $c_0 = 1.43$ führt. Magnetitpartikel mit Abmessungen um 7.5 nm zeigen experimentell einen Wert von $M_s = 420 \text{ emu/cm}^3$ und $K = 1.9 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, was zu $c_0 = 2.15$ führt [8]. Die in dieser Arbeit verwendeten größten Dichten ergeben somit $c = 0.55$ für FeN-Nanopartikel und $c = 0.83$ für Magnetitpartikel.

wobei \vec{e}_H der Einheitsvektor in Feldrichtung ist. Das äußere Magnetfeld sei o.B.d.A. in die positive z -Richtung orientiert, so folgt vereinfacht

$$E_H = -2 K \bar{V} \left[\sum_{i=1}^N \frac{H}{H_A} v_i \cos \psi_i \right] = -2 K \bar{V} \left[h \sum_{i=1}^N v_i \cos \psi_i \right], \quad (2.27)$$

wobei ψ_i der Winkel ist, den das magnetische Moment mit der z -Achse bildet, und $h \equiv H/H_A$ das reduzierte Feld bezeichnet. Zusammengefaßt wird in der Simulation die Gesamtenergie nach Glg.(2.4), (2.25), (2.27) zu

$$E = 2K\bar{V} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N v_i \cos^2 \theta_i - h \sum_{i=1}^N v_i \cos \psi_i + R \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{v_i v_j \vec{e}_i \vec{e}_j}{a_{ij}^3} - \frac{(v_i \vec{e}_i \vec{a}_{ij})(v_j \vec{e}_j \vec{a}_{ij})}{a_{ij}^5} \right) \right\}, \quad (2.28)$$

berechnet. Hier bezeichnet θ_i den Winkel zwischen dem magnetischem Moment und der Anisotropieachse von Partikel i . In den geschweiften Klammern stehen nur noch dimensionslose Größen. Der Dipolterm wird dabei mit der Methode der Ewald-Summation ausgewertet [32].

Die Relaxation eines einzelnen magnetischen Moments kann durch einen Standard Metropolis Algorithmus simuliert werden [32, 11, 33]. Das magnetische Moment wird von seiner ursprünglichen Orientierung *virtuell* um ein Raumwinkelement $\delta\theta$ ausgelenkt. Dabei liegt die neue (virtuelle) Position des magnetischen Moments auf einer zufällig gewählten Stelle der Oberfläche eines Kegelmantels mit Öffnungswinkel $\delta\theta$. Es wird die Energieänderung ΔE der Gesamtenergie durch diese virtuelle Veränderung berechnet und die neue Einstellung mit einer Wahrscheinlichkeit

$$p = \min\{1, \exp[-\Delta E/k_B T]\} \quad (2.29)$$

beibehalten. Aus Gründen der Vereinfachung wird für die Energiedifferenz ΔE nur der Ausdruck in der geschweiften Klammer von Gl.(2.28) berechnet und die Temperatur dafür in Einheiten der doppelten Anisotropieenergie angegeben, wobei

$$\beta \equiv \frac{2K\bar{V}}{k_B T} \quad (2.30)$$

im folgenden die *inverse* reduzierte Temperatur bezeichnet.

Im Simulationsablauf wird pro Monte Carlo (MC) Zeitschritt das Verfahren N mal auf ein zufällig ausgewähltes magnetisches Moment angewendet und die Zeit jeweils um N^{-1} erhöht, d.h. pro MC Schritt wird im Mittel jedes magnetische Moment einmal dieser Prozedur unterzogen.

Sofern nicht explizit anders beschrieben, werden in den Relaxationssimulationen die magnetischen Momente im System zunächst unter dem Einfluß eines starken Feldes saturiert. Dazu wird die Temperatur zunächst auf einen hohen Wert gesetzt und unter dem Einfluß eines starken Magnetfeldes $|\vec{h}| = |h\vec{e}_z| \gg 1$ die Relaxation mit dem obigen

Algorithmus simuliert. Während dieser Relaxationssimulation wird die Temperatur in gleichmäßigen zeitlichen Abständen schrittweise mit konstanter Rate auf die gewünschte Temperatur abgesenkt (Thermalisierung). Während dieses Thermalisierungsprozesses sind alle magnetischen Momente aufgrund des großen Feldes praktisch parallel zur Feldrichtung orientiert. Zum Zeitpunkt $t=0$ wird das Magnetfeld abgeschaltet ($h=0$) und die Relaxation ins thermische Gleichgewicht nach dem obigen Algorithmus simuliert. In regelmäßigen Abständen wird die Gesamtmagnetisierung

$$M(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{\bar{V}} \cos \phi_i(t)$$

aufgezeichnet, wobei $\phi_i(t)$ den Winkel bezeichnet, den das magnetischen Moments μ_i zur Zeit t mit der z -Achse einschließt.

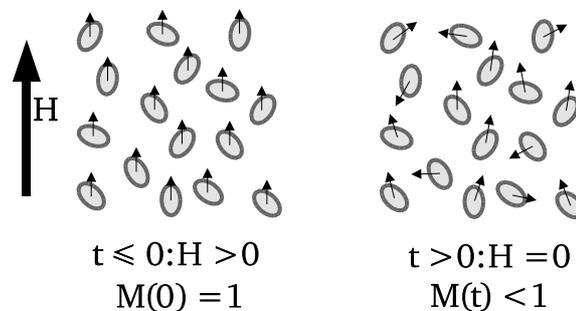


Abbildung 2.5: System monodisperser nanokristalliner ferromagnetischer Partikel. Die Probe wird durch ein starkes äußeres Magnetfeld \vec{H} magnetisiert. Die magnetischen Momente werden dabei in positive z -Richtung ausgerichtet. Zur Zeit $t=0$ wird das äußere Magnetfeld abgeschaltet und die Abnahme der Gesamtmagnetisierung aufgezeichnet.

2.3.2 Bestimmung der Relaxationsfunktion

Der Verlauf der Magnetisierung $M(t)$ kann -wie bereits erwähnt- empirisch z.B. an eine logarithmische oder eine gestreckt-exponentielle Funktion angepasst werden, was häufig zur Charakterisierung experimenteller Daten genutzt wurde. Problematisch ist hierbei jedoch, daß nicht davon ausgegangen werden kann, daß der funktionelle Verlauf von $M(t)$ für alle Zeiten derselbe ist. In Abhängigkeit von Polydispersivität oder dipolarer Wechselwirkung⁴ können Zeitfenster existieren, in welchen $M(t)$ einen unterschiedlichen Verlauf zeigt. Daher kann z.B. bei einem Fit experimenteller Daten nicht a priori entschieden werden, in welchem Bereich die Fitfunktion passt. Aus diesem Grund wurde sich hier bei der Auswertung der Simulationsdaten auf die sog. *Relaxationsrate* $W(t)$ konzentriert, die mit der remanenten Magnetisierung $M(t)$ über

$$\frac{d}{dt} M(t) = -W(t)M(t) \quad (2.31)$$

⁴Allgemein bei jeglicher Art von Kopplung zwischen den einzelnen Relaxoren.

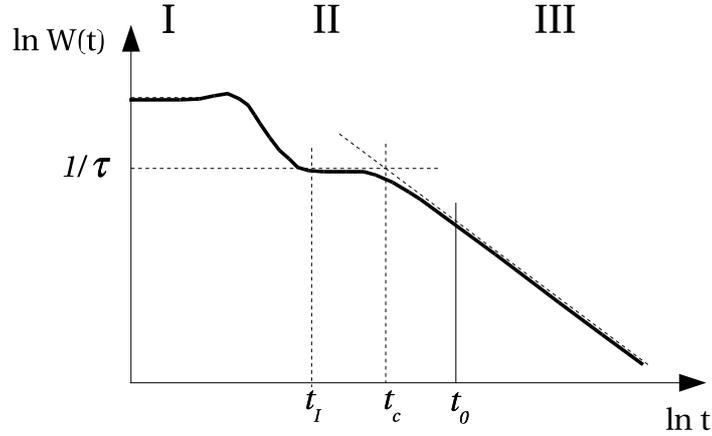


Abbildung 2.6: Relaxationsrate (schematisch). Im Bereich I erfolgt die *Innermulden-Relaxation*, in der die magnetischen Momente zur Anisotropieachse hin relaxieren. Der Bereich II entspricht der *Zwischenmulden-Relaxation*, die bei einer Zeit t_I einsetzt, bei der die magnetischen Momente thermisch aktiviert die Anisotropiebarriere überwinden, wobei das Plateau in $W(t)$ gerade der inversen Relaxationszeit $1/\tau$ entspricht. Der Langzeitbereich III, bei dem sich oberhalb einer Crossover-Zeit t_c ein einfaches Potenzgesetz finden läßt, ist abhängig von der Stärke der dipolaren Wechselwirkung und somit von der Dichte des Systems. In den Simulationen ist bei Anwesenheit dipolarer Wechselwirkung das *Zwischenmulden-Plateau* wenig bis gar nicht ausgeprägt, so daß die Crossover-Zeit t_c nicht ermittelt werden kann. Statt dessen kann aber jeder andere Punkt $t_0 > t_c$ gewählt werden um das weitere Relaxationsverhalten zu bestimmen.

bzw.

$$\frac{\frac{d}{dt} M(t)}{M(t)} = -W(t) \quad (2.32)$$

zusammenhängt [34]. Hierbei wird davon ausgegangen, daß die Relaxationsrate $W(t)$ eine einfachere Form als die eigentliche Relaxationsfunktion $M(t)$ besitzt. Eine logarithmische Integration von Glg.(2.32) führt zu

$$M(t) = M(0) \exp \left[- \int_0^t W(t') dt' \right]$$

bzw.

$$m(t) \equiv \frac{M(t)}{M(0)} = \exp \left[- \int_0^t W(t') dt' \right]. \quad (2.33)$$

Definitionsgemäss gilt $m(t=0) = 1$. Aus Gl.(2.33) folgt unmittelbar, daß die zeitabhängige Relaxationsrate $W(t)$ aus dem Verlauf von $m(t)$ über

$$W(t) = - \frac{d}{dt} \ln m(t) \quad (2.34)$$

gewonnen werden kann. Werden die magnetischen Momente in einem starken Magnetfeld ausgelenkt und das Magnetfeld zur Zeit $t=0$ abgeschaltet, so relaxieren die magnetischen Momente zunächst ohne thermische Aktivierung und unabhängig voneinander in

Richtung der Anisotropieachsen, wobei die Relaxationszeit konstant und temperaturunabhängig ist. Dies sollte sich in der Relaxationsrate $W(t)$ als ein temperaturunabhängiges Plateau bei sehr kurzen Zeiten widerspiegeln, wobei die Höhe des Plateaus gerade der inversen Relaxationszeit für die *Innermulden*-Relaxation entspricht (Region I in Abb. 2.6). Bei größeren Zeiten überwinden die magnetischen Momente die Anisotropiebarriere (Orientierungsinversion des magnetischen Moments bzw. *Zwischenmulden*-Relaxation, Region II in Abb. 2.6). Die Relaxationsrate zeigt hierbei ein Plateau, welches nun temperaturabhängig ist. Die Höhe der Plateaus für verschiedene Temperaturen spiegelt dabei wiederum die inverse Relaxationszeit für dieses Regime wieder, d.h.

$$W(t) = W_0 = \frac{1}{\tau}. \quad (2.35)$$

Für noch größere Zeiten wird $W(t)$ u.U. zeitabhängig, wobei die Zeitabhängigkeit ihren Ursprung sowohl in einer Verteilung individueller Relaxationszeiten aufgrund einer ausgeprägten Polydispersivität der Partikel als auch in dem wachsenden Einfluß dipolarer Wechselwirkung bei zunehmender Partikeldichte haben kann, was im folgenden gezeigt wird. Die Relaxation wird hierbei verlangsamt, was sich in einer Verringerung der Relaxationsrate zeigt. Oberhalb einer charakteristischen Crossoverzeit t_c ein einfaches Potenzverhalten (Region III in Abb. 2.6)

$$W(t) = A t^{-n} \quad , \quad t > t_c. \quad (2.36)$$

Abhängig von n ergeben sich daher für das Langzeitverhalten insgesamt vier verschiedene Szenarien. Für $n=0$ ergibt Glg.(2.33) einen einfach exponentiellen Verlauf

$$m(t) = m(t_c) \exp[-A t], \quad (2.37)$$

wie man ihn für stark verdünnte Systeme erwartet. In diesem Spezialfall ist $A = 1/\tau$, d.h. die Dynamik ist durch die Relaxation einzelner Partikel vollständig charakterisiert. Ist $0 \leq n < 1$, so führt Glg.(2.33) zu einem gestreckt exponentiellen Abfall der Magnetisierung

$$m(t) = m(t_c) \exp \left[-c_n \left(\frac{t}{t_c} \right)^{1-n} \right] \quad (2.38)$$

wobei

$$c_n = A t_c^{1-n} / |1 - n|. \quad (2.39)$$

Im Falle eines Übergangs von einem einfach-exponentiellen zu einem gestreckt-exponentiellen Verlauf der Relaxationsfunktion $m(t)$ kann analytisch eine effektive Relaxationszeit τ^* bestimmt werden. In Region II ($t_I < t < t_c$) gilt wegen $n = 0$

$$m(t) = m(t_I) \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right). \quad (2.40)$$

Dagegen gilt in Region III ($t > t_c$) zusammengefaßt

$$m(t) = m(t_c) \exp \left(-\frac{A}{1-n} t^{1-n} \right) = m(t_c) \exp \left(-\left(\frac{t}{\tau^*} \right)^{1-n} \right), \quad (2.41)$$

wobei

$$\tau^* = \left(\frac{A}{1-n} \right)^{-\frac{1}{1-n}} \quad (2.42)$$

eine effektive Relaxationszeit darstellt. Mit Gl.(2.36) folgt aus der Stetigkeitsbedingung für $W(t)$ an t_c

$$A t_c^{-n} = \frac{1}{\tau} \Rightarrow A = \frac{t_c^n}{\tau}. \quad (2.43)$$

Gl.(2.43) in (2.38) eingesetzt liefert durch Vergleich mit Gl.(2.41)

$$\tau^* = \left((1-n)t_c^{-n}\tau \right)^{\frac{1}{1-n}}. \quad (2.44)$$

Die effektive Relaxationszeit τ^* verknüpft die mikroskopische Relaxationszeit τ einzelner nicht-wechselwirkender Partikel mit dem Kopplungsexponenten n .

Für $n = 1$ führt die Ausführung des Integrals in Glg.(2.33) zu einem potenzartigen Abfall (*algebraischer Abfall*) der Magnetisierung mit dem Exponenten A aus Gl.(2.43)

$$m(t) = m(t_c) \left(\frac{t}{t_c} \right)^{-A}. \quad (2.45)$$

Für $n > 1$ führt die Ausführung des Integrals in Glg.(2.33) zu einer Abnahme der Magnetisierung hin zu einer remanenten Magnetisierung mit c_n aus Gl.(2.39),

$$m(t) = m(t_c) e^{-c_n} \left(1 + c_n \left(\frac{t}{t_c} \right)^{1-n} \right). \quad (2.46)$$

Wie man sofort sieht, erreicht die Magnetisierung asymptotisch den Wert von

$$m(\infty) = m(t_c) \exp[-A t_c^{1-n}/|1-n|]. \quad (2.47)$$

Oftmals ist eine genaue Bestimmung von t_c nicht möglich, da das Plateau von Region II kaum ausgeprägt ist. Statt der Crossoverzeit t_c kann in in den Glg.(2.37-2.47) aber auch jeder andere Wert $t_0 > t_c$ eingesetzt werden, da sich das Verhalten der Relaxationsfunktion auf diesen Zeitskalen nicht mehr ändert. Bei genauer Kenntnis von n und A kann man damit eine Abschätzung für den Wert von $m(\infty)$ geben. Dies ist von besonderer Bedeutung, da dieser Zustand weder in Experimenten noch in Computersimulationen erreicht werden kann. Ein Exponent $n > 1$ sagt also eine remanente Magnetisierung, letztlich also einen schwach geordneten Zustand voraus.

2.4 Simulationsergebnisse

Im folgenden werden die Ergebnisse des untersuchten Modells dargestellt. Es werden zuerst stark verdünnte Systeme betrachtet, in denen die dipolare Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Die Gesamtenergie enthält in diesem Fall nur noch Summen über einzelne Teilchen aber nicht mehr über Teilchenpaare. Es ist daher für die Ergebnisse prinzipiell unerheblich, ob sich die Teilchen in ein und demselben Systemvolumen

befinden oder ob die Simulationen an einzelnen Teilchen durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt werden. Hierbei werden unterschiedliche Ausrichtungen der anisotropen Partikel betrachtet und der Einfluß des Partikelvolumens sowie der Einfluß der Polydispersivität untersucht.

Danach werden dichtere Systeme betrachtet, in denen die dipolare Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden kann. Es werden mono- wie polydisperse Systeme betrachtet. Da die Blocking-Temperatur wie bereits beschrieben nur im Nichtgleichgewicht definiert ist und somit eine grundsätzlich zeitabhängige Größe darstellt, wird in den im folgenden präsentierten Ergebnissen die inverse reduzierte Temperatur $\beta = 2K\bar{V}/k_B T$ anstatt eines Temperaturverhältnisses T/T_B angegeben, wobei aber alle Temperaturen signifikant unterhalb der typischen Blocking-Temperatur T_B liegen. Die Dichte der Systeme wird in Einheiten von c/c_0 angegeben, die Zeit t wird in Einheiten der Simulationsschritte (MCS, Monte Carlo Schritte, vgl. Abschn. Simulationsablauf) gemessen.

2.4.1 Einteilchensysteme und der Einfluß der Anisotropie

Die Relaxation ins thermische Gleichgewicht unterliegt, da das Feld zur Zeit $t=0$ abgeschaltet wird und $h=0$ für $t \geq 0$, in diesem Fall ausschließlich der Anisotropieenergie. Zunächst wird der Temperatureinfluß auf das Relaxationsverhalten eines monodispersen Systems ($V_i = \bar{V}v_i$) untersucht, bei dem die Anisotropieachsen zufällig verteilt sind. Abb. 2.7 zeigt die Simulationsergebnisse für verschiedene inverse reduzierte Temperaturen β . Der Abfall der Magnetisierung ist in Abb. 2.7a und b dargestellt. In der doppelt logarithmischen Auftragung 2.7a erkennt man einen auf den ersten Blick paradoxen Effekt, daß für Zeiten unterhalb von 100 Simulationsschritten die Magnetisierung mit tieferer Temperatur schneller abfällt. Die magnetischen Momente relaxieren in dieser Zeit zunächst aus der ausgelenkten Orientierung in Richtung der Anisotropieachsen, welche wie im vorliegenden Fall abwesender Feld- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Lage der Energieminima entsprechen. Dieser Prozeß ist nicht thermisch aktiviert. Es mag jedoch sein, daß im Grenzfall hoher Temperaturen die thermische Fluktuation dem Relaxieren in die Gleichgewichtslage entgegenwirkt, d.h. einige der magnetischen Momente werden durch thermische Fluktuationen wieder in Richtung der z -Achse ausgelenkt. Bei tiefen Temperaturen sind die thermischen Fluktuationen geringer und die magnetischen Momente relaxieren zielstrebig in die Gleichgewichtslage. Oberhalb von 100 Simulationsschritten zerfällt die Magnetisierung wie erwartet mit zunehmender Temperatur schneller. Der Zerfall der Magnetisierung erfolgt dabei mit einem einfachen Exponentialgesetz, was in der semilogarithmischen Auftragung (Abb. 2.7b) durch einen geraden Verlauf direkt erkennbar ist. In Abb. 2.7a erkennt man, daß im Grenzfall $\beta \rightarrow \infty$ ($T \rightarrow 0$) die Magnetisierung auf einen konstanten Wert $m=0.5$ relaxieren würde, was einfach einzusehen ist. Hier wäre die remanente Magnetisierung durch die Projektionen der magnetischen Momente auf die z -Achse bestimmt. Da das Überwinden der Anisotropiebarriere in diesem Grenzfall ausgeschlossen werden kann (nur *Innermulden*-Relaxation), rasten die magnetischen Momente parallel zur Anisotropieachse ein, wobei die z -Komponente positiv ist. Die Projektionen mitteln sich aufgrund der zufälligen Verteilung gerade bei $m=1/2$. Bei endlichen Temperaturen ($T > 0$ bzw. $\beta < \infty$) überwinden die magnetischen Momente nach einiger Zeit durch thermische Fluktuationen die Energiebarriere

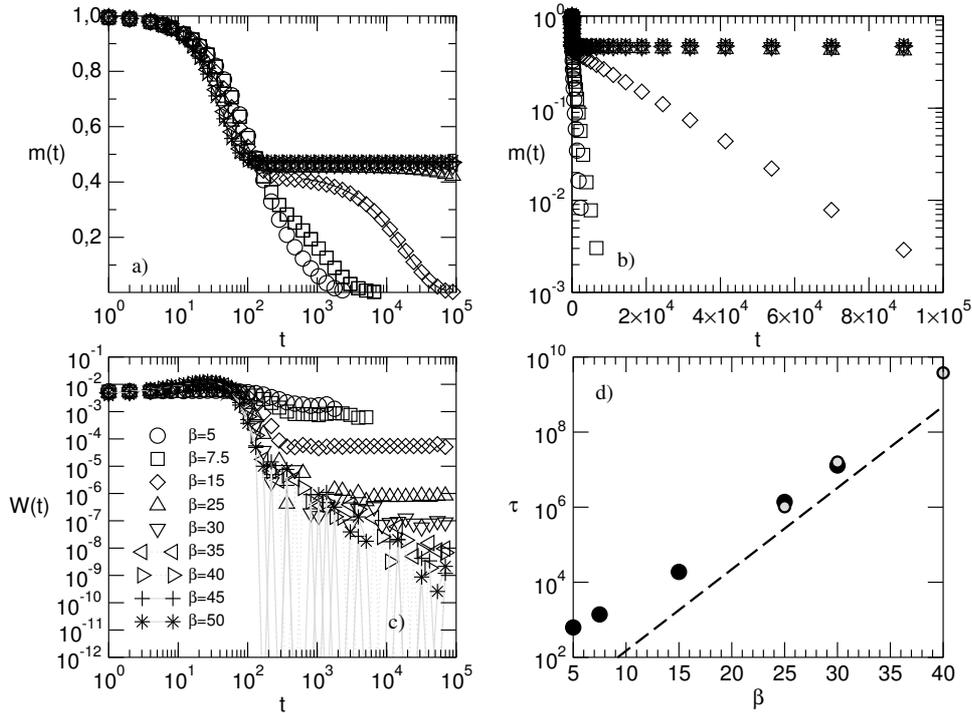


Abbildung 2.7: Relaxation für ein monodisperses System im Grenzfall starker Verdünnung (Einteilchenmodell). a) und b) remanente Magnetisierung $m(t)$, c) Relaxationsrate $W(t)$ d) Arrheniusverhalten der Relaxationszeit τ . Die Steigung entspricht der in Einheiten von $2K\bar{V}$ angegebenen Anisotropieenergie (gestrichelte Linie zum Vergleich).

$2K\bar{V}$. Die thermische Aktivierung dieses Prozesses zeichnet sich im $W(t)$ -Bild durch gerade Plateaus aus, deren Achsenabschnitt gerade dem Inversen der Relaxationszeit τ entspricht (Abb. 2.7c). Anfänglich relaxieren die Systeme mit einer Rate, die näherungsweise temperaturunabhängig ist, d.h. die Relaxation der magnetischen Momente in Richtung der Anisotropieachse ist nicht thermisch aktiviert und würde auch im Grenzfall $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) stattfinden. Die Relaxation bei größeren Zeiten ($t > 500\text{MCS}$) zeigt nun jedoch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Die thermisch aktivierten Relaxationszeiten $\tau(\beta)$ sind in Abb. 2.7d dargestellt und zeigen ein typisches Arrheniusverhalten. Die Steigung der gestrichelten Kurve in Abb. 2.7d deutet zum Vergleich die Relaxationszeit $\tau(\beta) = \exp[\beta K V]$ an. Man erkennt eine leichte Abweichung zu hohen Temperaturen hin. Für sehr niedrige Temperaturen kann τ nicht mehr direkt aus dem $W(t)$ -Bild (Abb. 2.7c) abgelesen werden. Da die Magnetisierung $m(t)$ sich hier zeitlich kaum noch ändert, ist die Relaxationszeit τ sehr groß und die durch numerische Ableitung gewonnenen $W(t)$ -Werte fluktuieren bereits um Null. Die Art der Auftragung versagt hier, was durch die schwach verbundenen Punkte in Abb. 2.7c dargestellt ist. Hier wurde die Relaxationszeit durch einen direkten Fit der remanenten Magnetisierung nach Gl.(2.37) gewonnen. Die so ermittelten Relaxationszeiten sind in Abb. 2.7d durch kleinere offene Kreise dargestellt. Die Abweichungen zu den im $W(t)$ -Bild ermittelten Relaxationszeiten sind minimal.

Wegen des oben besprochenen paradoxen Kurzzeitverhaltens wurden die Simulatio-

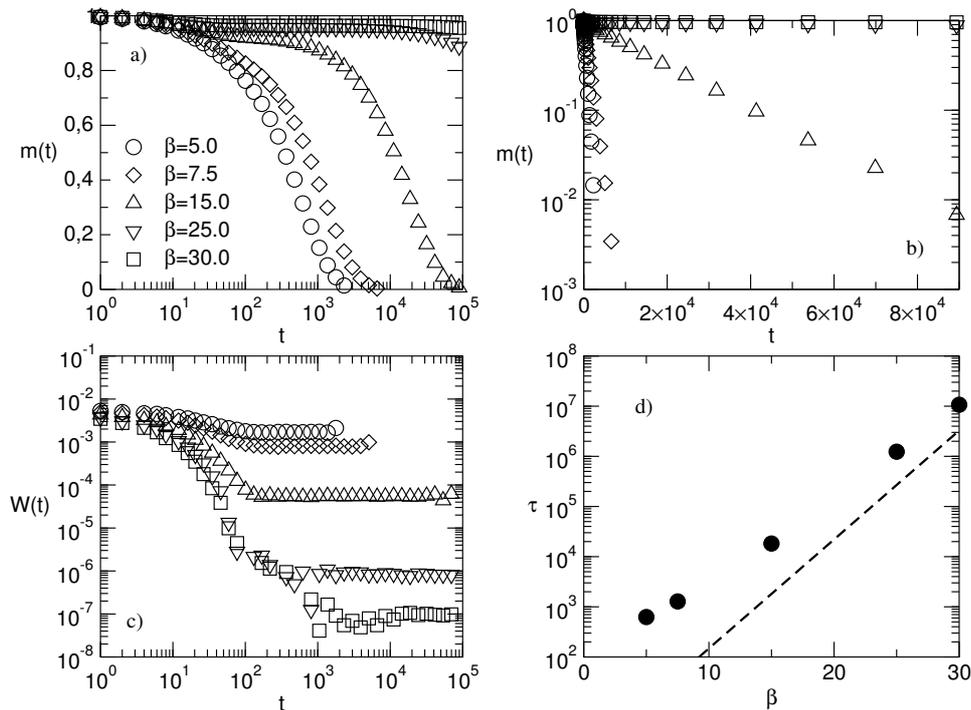


Abbildung 2.8: Relaxation im monodispersen verdünnten Grenzfall für verschiedene reduzierte Temperaturen. In diesem Fall sind die Anisotropieachsen parallel zum Sättigungsfeld (hier z-Achse) ausgerichtet. a) u. b) zeitlicher Magnetisierungsverlauf, c) Relaxationsrate $W(t)$, d) Arrhenius-Verhalten der Relaxationszeiten (die gestrichelt Gerade zeigt zum Vergleich die Steigung von $\tau \sim \exp[\beta KV]$ an).

nen mit in z -Richtung ausgerichteten Anisotropieachsen wiederholt ($\vec{n}_i = \vec{e}_z \forall i$). Nun ist (i) die Gleichgewichtslage für jedes magnetische Moment gleich und (ii) startet die Relaxation aus einer stabilen Lage heraus. Das globale Energieminima, aus dem das System heraus startet, ist in diesem Fall überbevölkert, und es findet, bedingt durch die thermisch aktivierte Relaxation, ein Ausgleich der Energieminima statt. Das System startet also nicht von einem thermischen Gleichgewicht heraus. Wie in Abb. 2.8a erkennbar ist, verschwindet bei diesen artifiziellen Anfangsbedingungen das paradoxe Kurzzeitverhalten, welches man bei zufällig verteilten Anisotropieachsen findet. Hier relaxieren nun die magnetischen Momente bei höherer Temperatur für alle Zeiten schneller. Dies erkennt man auch im Kurzzeitverhalten der Relaxationsrate $W(t)$, welche nun einen streng monoton fallenden Verlauf zeigt. Bei $T=0$ würde das System entgegengesetzt zum obigen Fall seine Anfangsmagnetisierung beibehalten, da sich zur Zeit $t = 0$ die einzelnen magnetischen Momente in einer stabilen Lage befinden. Durch die artifizielle Anordnung der Anisotropieachsen bedingt, relaxiert das System bei kurzen Zeiten langsamer als im vorherigen Fall zufällig verteilter Anisotropieachsen. Aus diesem Grund ist die remanente Magnetisierung höher als im vorherigen Fall obwohl nach ca. 500 Simulationsschritten die Relaxationsrate (Abb. 2.8c) die gleiche wie im vorherigen Fall (Abb. 2.7c) ist. Die thermisch aktivierte Relaxationszeit τ (Abb. 2.8d) zeigt wieder das gleiche Verhalten wie im Fall zufällig verteilter Anisotropieachsen. Der wesentliche Unterschied be-

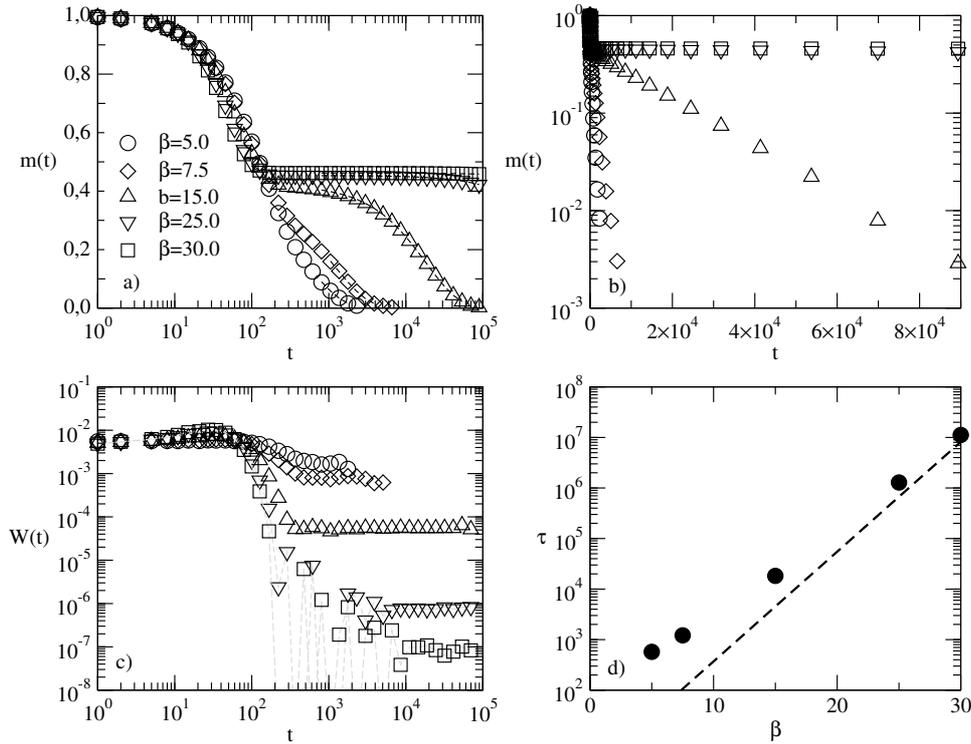


Abbildung 2.9: Relaxation im monodispersen verdünnten Grenzfall. Hier sind die magnetischen Momente zur Zeit $t = 0$ parallel zur Anisotropieachse ausgerichtet. a) und b) zeitlicher Magnetisierungsverlauf, c) Relaxationsrate $W(t)$, d) Arrhenius-Verhalten der Relaxationszeiten.

steht also nur im Kurzzeitverhalten, welches von den *Innertmulden*-Relaxationen geprägt ist und zu einem anderen $m(t_c)$ führt. Das Langzeitverhalten ist hingegen (bei nicht-wechselwirkenden Systemen) unabhängig davon, ob die Anisotropieachsen in Feldrichtung oder zufällig orientiert sind.

Eine weitere Möglichkeit, das System aus einer stabilen Lage heraus zu starten, besteht in der Anfangsbedingung, daß alle magnetischen Momente bei zufällig orientierten Anisotropieachsen zur Zeit $t = 0$ parallel (aber mit positiver z -Komponente) zur Anisotropieachse stehen. Das Ergebnis ist in Abb. 2.9 dargestellt. Wiederum beschränken sich die Auswirkungen auf das Kurzzeitverhalten, jedoch ist das paradoxe anfängliche Relaxationsverhalten wieder im Wesentlichen das gleiche wie im Falle zufällig verteilter Anisotropieachsen, d.h. eine Vermeidung dieser ungewöhnlichen *Innertmulden*-Relaxation ist an eine Ausrichtung der Anisotropieachsen in Feldrichtung geknüpft und kann nicht alleine durch den Start aus einer stabilen Lage heraus vermieden werden. Das Langzeitverhalten wird davon nicht betroffen.

Weiter wurden monodisperse Systeme für unterschiedliche (konstante) Partikelvolumina simuliert. Die Anisotropieachsen sind hier wieder zufällig verteilt. Da $\max\{E_A\} = 2KV$ und $p = \min\{1, \exp(-\Delta E/k_B T)\}$ sollte der Effekt der gleiche sein, wie wenn man die Temperatur variiert, d.h. es sollte gelten:

$$\tau = \tau(V) \sim \exp[\beta KV].$$

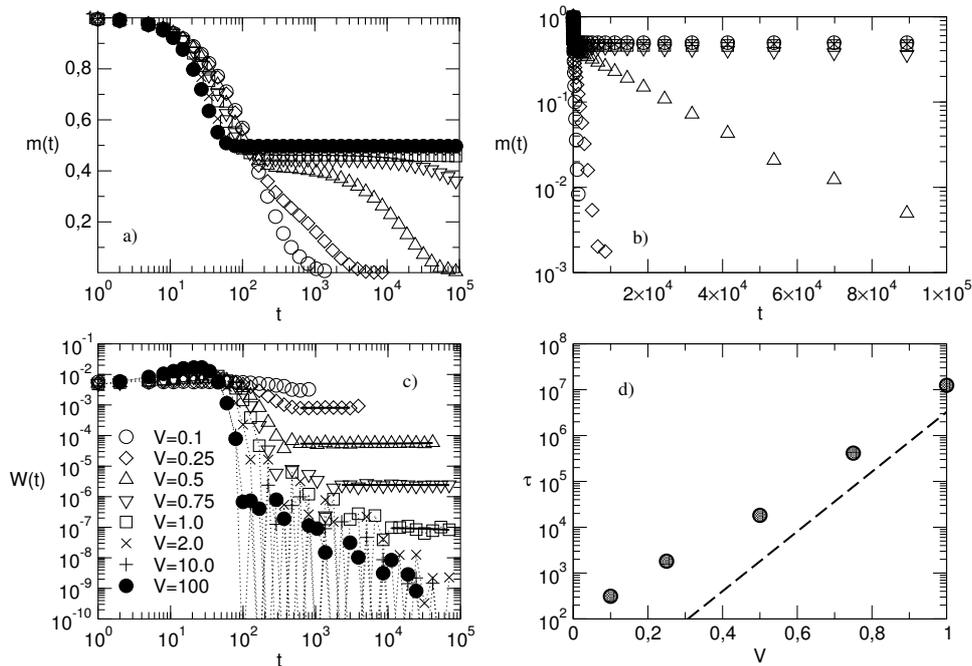


Abbildung 2.10: Einfluß des Partikelvolumens bei Anisotropie im Grenzfall starker Verdünnung (Einteilchenmodell). a) und b) zeitlicher Magnetisierungsverlauf, c) Relaxationsrate $W(t)$ d) Exponentielle Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Partikelvolumen.

Die Ergebnisse in Abb. 2.10 zeigen quantitativ das gleiche Bild wie in Abb. 2.7, wobei hier bei einer konstanten Temperatur $\beta=30$ das (monodisperse) Partikelvolumen V variiert wurde. Die volumenabhängige Relaxationszeit $\tau(V) \sim \exp[\beta KV]$ ist in Abb. 2.10d dargestellt.

Als nächstes soll der Einfluß der Partikelvolumenverteilung auf das Relaxationsverhalten stark verdünnter Systeme betrachtet werden. Dazu wird, wie zuvor beschrieben, jedem Partikel i ein aus einer Normalverteilung zufällig gewähltes Volumen V_i zugeordnet. Eine Volumenvariation führt analog zu einer Temperaturvariation zu einer Änderung der Relaxationszeit. Ein System mit einer Verteilung von Partikelvolumina führt zu einer Verteilung von Relaxationszeiten. Daraus sollte eine zeitlich hierarchische Orientierungsinversion der einzelnen magnetischen Momente resultieren. Während die magnetischen Momente größerer Partikel auf langen Zeitskalen aufgrund ihrer hohen Anisotropiebarriere blockiert erscheinen, können sich die magnetischen Momente kleinerer Partikel schon mehrmals zwischen den beiden Energieminima hin und her bewegt haben. Dies sollte sich in Form einer zeitabhängigen Relaxationsrate $W(t)$ zeigen. Das Relaxationsverhalten eines polydispersen Systems im verdünnten Grenzfall ist in Abb. 2.11 gezeigt. Das Relaxationsverhalten weicht klar von einem einfachen Exponentialfall ab, die Relaxationsfunktion zeigt im halblogarithmischen Plot (2.11b) keine geraden Linien mehr und die Relaxationsrate zeigt ein deutliches Potenzverhalten (Abb. 2.11c). Interessanterweise ist der Exponent n näherungsweise unabhängig von der Temperatur $n \approx 2/3$.

In Abb. 2.11a ist der Verlauf der Relaxationsfunktion anhand von Gl.(2.41) mit n und τ^* als Fitparameter angepasst worden. Die Werte für n und τ^* aus den $m(t)$ - und $W(t)$ -

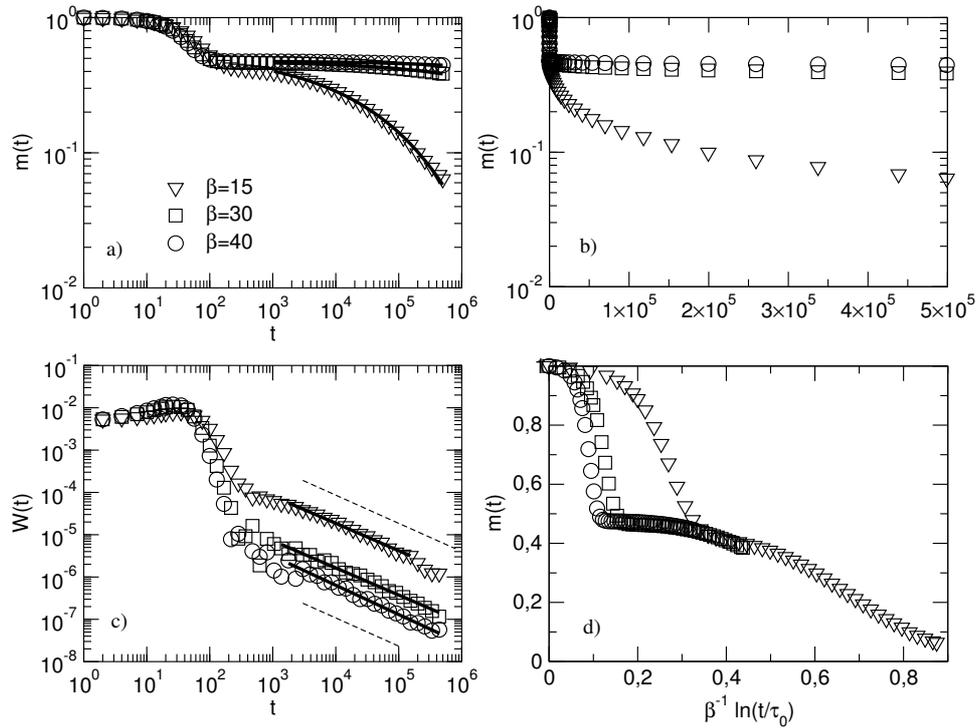


Abbildung 2.11: Einfluß des Polydispersivität im Grenzfall starker Verdünnung (Einteilchenmodell). a) und b) zeitlicher Verlauf der Magnetisierung (in b zeigt sich deutlich die Abweichung vom einfach exponentiellen Verlauf), c) Relaxationsrate (Referenzgerade mit $n=2/3$). d) Versuch eines $\ln(t/\tau_0)$ -Scalings. Die Kurven scheinen in dieser Art der Auftragung ineinander überzugehen (vgl. Abschn. 2.2.3).

Daten sind in Tab.2.1 aufgelistet. Die Werte aus dem Fit von $m(t)$ stimmen in guter Näherung mit den aus $W(t)$ erhaltenen Werten überein. In Abb. 2.11d wurden die Daten entsprechend der $\ln(t/\tau_0)$ -Skalierbarkeit geplottet, wobei die Versuchsfrequenz $1/\tau_0$ in der Simulation per Definition ein Monte Carlo Schritt ist⁵. Die Kurven scheinen in dieser Darstellung ineinander überzugehen.

⁵Anzahl der Versuche pro Zeitschritt, in der das Magnetische Moment versucht die Anisotropiebarriere zu überwinden.

	β		
	15	30	40
$m(t) : n$	0.692	0.675	0.680
$m(t) : \tau^*$	3.4×10^4	5.7×10^7	1.7×10^9
$W(t) : n$	0.646	0.642	0.692
$W(t) : \tau^*$	6.3×10^4	5.5×10^7	2.9×10^9

Tabelle 2.1: Exponenten n und effektive Relaxationszeiten τ^* für monodisperse Systeme. Die numerischen Werte wurden jeweils aus dem Fit für $m(t)$ nach Gl.(2.41) bzw aus der Potenzregression für $W(t)$ gewonnen.

2.4.2 Einfluß der dipolaren Wechselwirkung

Da eine anomale Relaxation bereits auf die Polydispersivität zurückgeführt werden kann, wurden experimentelle Daten zumeist mit dem Einteilchenmodell beschrieben, was im Falle starker Verdünnung auch zu korrekten Ergebnissen führt. Im folgenden soll gezeigt werden, daß eine zunehmende Dichte und somit ein zunehmender Einfluß der dipolaren Wechselwirkung zu einer charakteristischen Abweichung vom einfach exponentiellen Relaxationsverhalten führt. Zunächst sei der Einfluß der dipolaren Wechselwirkung wieder an einem monodispersen System betrachtet. Alle Temperaturen befinden sich wieder weit unterhalb der für die vorliegenden Konzentrationen gefundenen Blocking-Temperaturen T_B [11]. Abb. 2.12 zeigt die Relaxationsrate $W(t)$ für vier verschiedene Partikelkonzentrationen sowie die zugehörigen Kurven für die Magnetisierung $m(t)$ für die beiden dichtesten Systeme. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Kurven für die beiden niedrigsten Temperaturen jeweils um einen Faktor 0.5 bzw 0.1 verschoben. Es kann im $W(t)$ -Bild wieder klar zwischen Langzeit- und Kurzzeitverhalten unterschieden werden. Für Zeiten $t < 100$ MCS findet wie im nichtwechselwirkenden Fall eine *Innermulden*-Relaxation statt, die temperaturunabhängig sowie nahezu konzentrationsunabhängig ist. Der Bereich der *Zwischenmulden*-Relaxation ($t > 500$ MCS) bei dem die Relaxationsrate im verdünnten System ein ausgeprägtes Plateau zeigte, ist bei dipolar wechselwirkenden Systemen jedoch nur bei sehr geringer Konzentration ansatzweise erkennbar (Abb. 2.12a). Für größere Dichten führt der Einfluß der dipolaren Wechselwirkung auf diesen Zeitskalen bereits zu einer Dominanz der anomalen Relaxation, und das *Zwischenmulden*-Plateau ist nicht mehr erkennbar. Die Crossover-Zeit t_c (nach Abb. 2.6) ist demnach nicht mehr ermittelbar. Für Konzentrationen $c/c_0=0.032$ (hier nicht gezeigt) ist zwar das *Zwischenmulden*-Plateau gut erkennbar, jedoch ist dann der potenzartige Abfall von $W(t)$ innerhalb einer Simulationszeit von 10^6 MCS noch nicht hinreichend gut ausgeprägt. Alle in Abb. 2.12 gezeigten Systeme zeigen im $W(t)$ -Bild ein klares Potenzverhalten bei großen Zeiten über mehrere Zeitdekaden. Der Exponent n nimmt für wachsende Dichte klar zu, ist jedoch interessanterweise kaum temperaturabhängig (Tab.2.2) Bei einer Dichte von $c/c_0=0.192$ erreicht der Exponent einen Wert von $n = 1$ was zu einem potenzartigen Abfall der Magnetisierung nach Gl.(2.45)

$$m(t) \propto t^{-A}$$

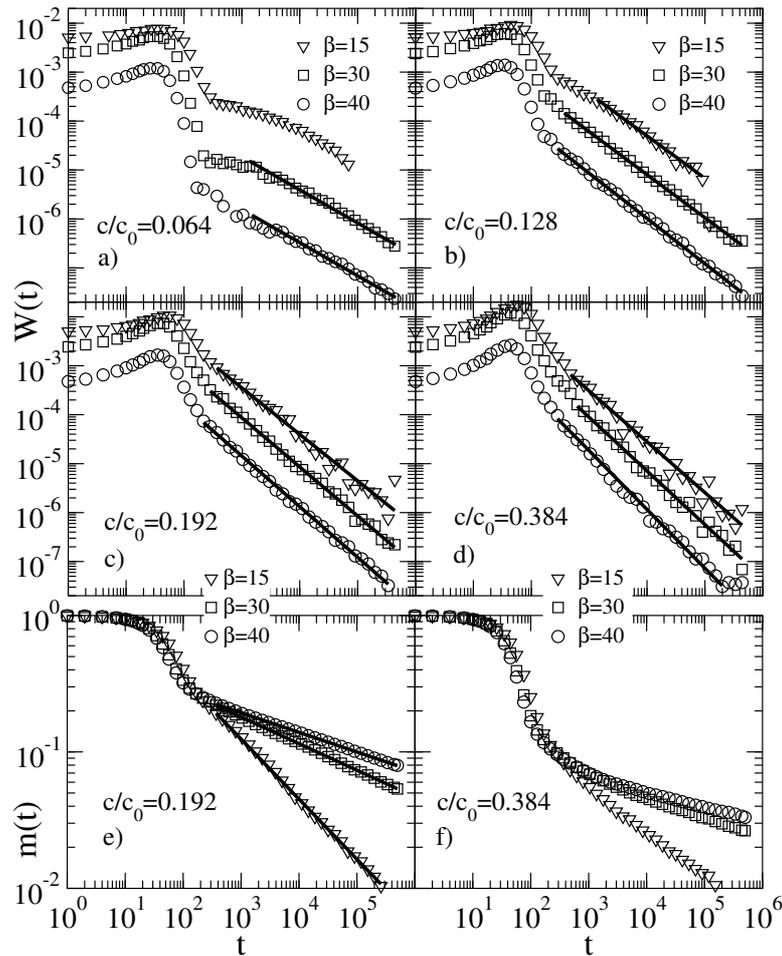


Abbildung 2.12: Monodisperse Systeme. Relaxationsrate $W(t)$ bei zunehmender Dichte für verschiedene Temperaturen (a-d). Zugehörige remanente Magnetisierung $m(t)$ für die zwei dichtesten Systeme; e) und f) sind die Magnetisierungskurven zu den entsprechenden Relaxationsraten in c) und d). Die durchgezogenen Linien in (a-d) entsprechen dem Potenzverhalten von $W(t)$, die Steigung ist $-n$. Die $W(t)$ -Kurven für die beiden tiefsten Temperaturen wurden der Übersichtlichkeit halber um einen Faktor 0.5 bzw. 0.1 nach unten verschoben.

führt. In Abb. 2.12e ist der Verlauf der Relaxation mit einem Potenzansatz nach Gl.(2.45) gefittet worden. Die erhaltenen Werte für den Exponenten A sowie zum Vergleich die Werte für n und A aus dem $W(t)$ -Bild sind in Tab.2.3 zusammengefaßt. Nur für den Fall $n < 1$ ($\beta=15$) gibt es eine signifikante Abweichung der Werte für A aus dem $m(t)$ und dem $W(t)$ -Verhalten. Die Werte stimmen für die Fälle mit $n \simeq 1$ gut überein. Mit zunehmender Temperatur nimmt A zu. Für sehr dichte Systeme ($c/c_0=0.384$, Abb. 2.12d und f) scheint $W(t)$ schneller als $1/t$ abzufallen. In diesem Fall zeigt das System einen nahezu temperaturunabhängigen Exponenten $n \approx 1.1$. Die Gleichgewichtslage kann innerhalb der Simulationszeit nicht erreicht werden, jedoch läßt sich in Abb. 2.12f erkennen, daß für alle Temperaturen die Magnetisierung offensichtlich langsamer als t^{-A} abfällt. Wie bereits zu Anfang gezeigt, führt der Fall $n > 1$ zu einer nicht verschwindenden Magnetisierung m_∞ , welche mit Gl.(2.47) abgeschätzt werden kann. Die Werte für diese asymptotische

c/c_0	β		
	15	30	40
0.064	-	0.67	0.68
0.128	0.87	0.88	0.93
0.192	0.95	1.0	1.03
0.384	1.02	1.07	1.08

Tabelle 2.2: Exponenten n für monodisperse dipolar wechselwirkende Systeme

		β		
		15	30	40
$m(t) : A$	A	0.45	0.19	0.14
$W(t) : A$	A	0.26	0.18	0.17
$W(t) : n$	n	0.95	1.0	1.03

Tabelle 2.3: Exponenten A und n für das monodisperse System mit Partikelkonzentration $c/c_0=0.192$, erhalten aus den Regressionsgeraden im $m(t)$ - und im $W(t)$ -Bild. Die starke Abweichung der beiden Werte für A bei $\beta = 15$ kommt vermutlich daher, daß $n < 1$ und $m(t)$ daher hier nicht wirklich ein Potenzgesetz zeigt.

Magnetisierung sind in Tab. 2.4 angegeben.

β	15	30	40
m_∞	10^{-8}	5×10^{-3}	10^{-2}

Tabelle 2.4: Asymptotische remanente Magnetisierung m_∞ für $c/c_0=0.384$.

2.4.3 Polydisperse dipolar wechselwirkende Systeme

Im folgenden seien die Partikelvolumina durch eine gaussförmige Normalverteilung mit Mittelwert $\bar{v}=1$ und Standardabweichung $\sigma_v=0.4\bar{v}$ bestimmt. Wie bereits gezeigt wurde, führt schon die Polydispersivität alleine zu einer anomalen Relaxation mit einem gestreckt-exponentiellen Verlauf der Relaxationsfunktion. Die breite Verteilung von Partikelvolumina führt zu einer breiten Verteilung von individuellen Relaxationszeiten. Darüber hinaus sind wegen $|\vec{\mu}_i| = M_s V_i$ die Absolutwerte der magnetischen Momente ebenfalls breit verteilt, was zu einer stärkeren räumlichen Kopplung der magnetischen Momente führen kann.

In Abb. 2.13 sind die Ergebnisse der Relaxations-Simulationen im Falle polydisperser wechselwirkender Teilchen für verschiedene Dichten c/c_0 zusammengefaßt. Qualitativ ergibt sich zunächst das gleiche Bild wie im Fall monodisperser Systeme. Die Relaxationsrate $W(t)$ zeigt bei allen Konzentrationen ein klares Potenzgesetz über mehrere Zeitdekaden hinweg. Im Gegensatz zu monodispersen Systemen wird ein Exponent von $n=1$ hier jedoch schon bei einer geringeren Konzentration $c/c_0=0.128$ erreicht. Bei höheren

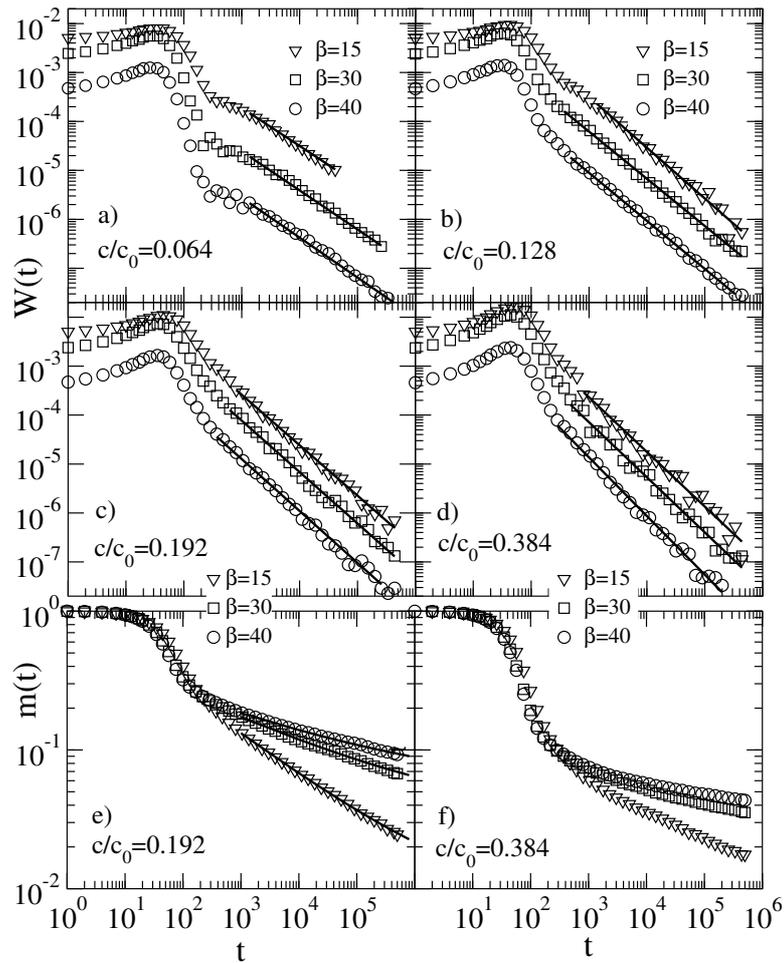


Abbildung 2.13: Polydisperse Systeme. Relaxationsrate $W(t)$ bei zunehmender Dichte für verschiedene Temperaturen (a-d). Zugehörige remanente Magnetisierung $m(t)$ für die zwei dichtesten Systeme; e) und f) sind die Magnetisierungskurven zu den entsprechenden Relaxationsraten in c) und d). Die durchgezogenen Linien in (a-d) entsprechen dem Potenzverhalten von $W(t)$, die Steigung ist $-n$. Die $W(t)$ -Kurven für die beiden tiefsten Temperaturen wurden der Übersichtlichkeit halber um einen Faktor 0.5 bzw. 0.1 nach unten verschoben.

Dichten scheint $W(t)$ wiederum schneller als $1/t$ anzufallen. Die aus $W(t)$ ermittelten Exponenten n sind in Tab.2.5 zusammengefaßt. Die Exponenten A für die Konzentration $c/c_0=0.128$, bei der $n \approx 1$ sind in Tab.2.6 wiedergegeben.

c/c_0	β		
	15	30	40
0.064	0.78	0.80	0.82
0.128	1.04	0.96	0.98
0.192	1.03	1.05	1.06
0.384	1.12	1.12	1.20

Tabelle 2.5: Exponenten n für polydisperse Systeme.

		β		
		15	30	40
$m(t) : A$	A	0.33	0.16	0.11
$W(t) : A$	A	0.41	0.10	0.08
$W(t) : n$	n	1.04	0.96	0.98

Tabelle 2.6: Exponenten A und n für das polydisperse System mit Partikelkonzentration $c/c_0=0.128$, erhalten aus den Regressionsgeraden im $m(t)$ - und im $W(t)$ -Bild.

Wie schon im monodispersen Fall, sind die Exponenten n nur schwach temperaturabhängig und steigen (mit Ausnahme des Systems $c/c_0 = 0.128$) mit abnehmender Temperatur leicht an. Die beiden dichtesten Systeme, $c/c_0=0.192$ und $c/c_0=0.384$ (beide $n > 1$), deuten erneut auf eine Relaxation zu einem Gleichgewichtswert m_∞ hin. Die asymptotischen Werte für m_∞ nach Gl.(2.47) sind in Tab. 2.7 wiedergegeben. Die Werte für m_∞ liegen im polydispersen Fall signifikant höher als im monodispersen Fall was die Vermutung einer räumlich stärker korrelierten Kopplung der magnetischen Momente erhärtet. Die in den Abb. 2.12 und 2.13 beobachtete extreme Verlangsamung der Rela-

β	15	30	40
m_∞	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 2.7: Asymptotische remanente Magnetisierung m_∞ für $c/c_0=0.384$

xation ist höchstwahrscheinlich auf ein kollektives Phänomen zurückzuführen. Das System zeigt ein typisches Spinglasverhalten, welches sich in einem Übergang von einem gestreckt-exponentiellen hin zu einem potenzartigen Abfall der Magnetisierung mit zunehmender Dichte andeutet. Übergänge dieser Art wurden von Ogielski bereits im Zusammenhang mit Modellen kanonischer Spingläser gezeigt [28]. Ising Spin Systeme zeigen bei der Spinglastemperatur T_g eine Spinkorrelationsfunktion der Form $q(t) = t^{-1/2}$. In den gezeigten Simulationsergebnissen wird ebenfalls der Trend beobachtet, daß der

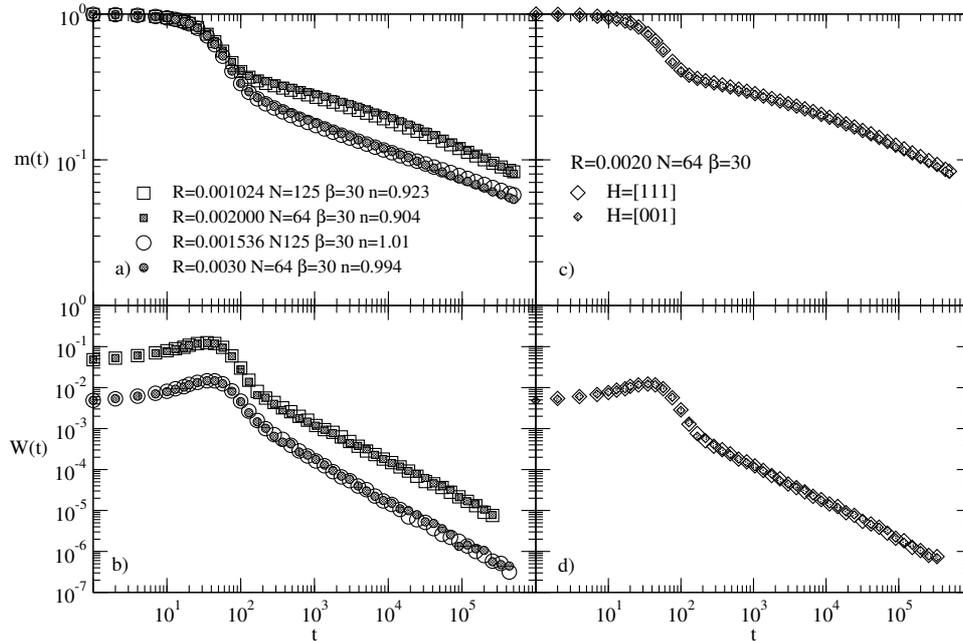


Abbildung 2.14: Einfluß der Ausrichtung des Sättigungsfeldes und Untersuchung der Finite Size Effekte.

Exponent A im Fall $n = 1$ bei zunehmender Temperatur gegen $A=1/2$ zu streben scheint. Wird eine bestimmte kritische Dichte überschritten, so scheint das System mit zunehmender Partikeldichte einen Übergang in einen superferromagnetischen Zustand zu beschreiben. Die magnetischen Momente können in diesem Falle nicht vollständig relaxieren, es bleibt asymptotisch eine kleine remanente Magnetisierung erhalten. Interessanterweise ist der Exponent n insbesondere bei hohen Dichten nahezu temperaturunabhängig. Für weniger dichte Systeme zeigt der Exponent eine näherungsweise lineare Abnahme mit steigender Temperatur, ein Verhalten welches ebenfalls im Zusammenhang mit Spinglasmodellen gefunden wurde [35, 36, 37].

Zusammenfassend läßt sich vermuten, daß die beobachteten Effekte auf einen Übergang von einem superparamagnetischen über einen spinglasähnlichen hin zu einem superferromagnetischen Zustand deuten. Die anomale Relaxation alleine reicht jedoch nicht als Indiz für eine mögliche Spinglasphase aus, da sie, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde bereits in verdünnten polydispersen Systemen auftritt in denen die dipolare Wechselwirkung vernachlässigbar ist.

Um zu überprüfen, ob die beobachteten Effekte nicht auf einem Finite-Size Effekt beruhen, wurden einige der Simulationen für Systeme mit größeren Teilchenzahlen wiederholt. Abb. 2.14a und b zeigt die Ergebnisse einer Simulation mit $N = 64$ Teilchen bei den Dichten $c/c_0=0.128$ und $c/c_0=0.192$ im monodispersen Fall zusammen mit Ergebnissen die mit einem System aus $N = 125$ Partikeln mit gleicher Dichte gewonnen wurden. Wie bereits beschrieben, wurde der Dichteparameter R dabei nach Gl.(2.26) bestimmt⁶. Die Ergebnisse sind im Rahmen der Fluktuationen als gleich anzusehen. Der Exponent zeigt

⁶Hier wurde $R(N = 125, c/c_0 = 0.128) = 0.0020 (64/125) = 0.001024$ und $R(N = 125, c/c_0 = 0.128) = 0.0030 (64/125) = 0.001536$ gewählt

eine minimale Abweichung, wobei der Exponent n für eine größere Teilchenzahl eher höher ist. Die anomale Relaxation, insbesondere die Andeutung einer superferromagnetischen Phase scheint damit kein Artefakt der geringen Systemgröße zu sein. Bei Finite-Size-Effekten würde man darüber hinaus ein Abweichen vom Potenzgesetz in $W(t)$ bei großen Zeiten erwarten. Tatsächlich zeigen aber sämtliche Ergebnisse ein Potenzverhalten über mehrere Zeitdekaden. Ebenfalls wurde der Einfluß der Ausrichtung des Sättigungsfeldes auf das Langzeitverhalten untersucht. Abb. 2.14 (c,d) zeigt die Relaxation für ein monodisperses System, wobei das Sättigungsfeld einmal wie bisher in $[001]$ -Richtung und einmal in $[111]$ -Richtung gewählt wurde. Die Magnetisierung wurde dabei in beiden Fällen wie vorher in z -Richtung gemessen. Wie deutlich zu erkennen ist, sind sowohl der Verlauf der remanenten Magnetisierung $m(t)$ als auch der Verlauf der Relaxationsfunktion $W(t)$ unabhängig von der gewählten Ausrichtung des Magnetfeldes ⁷.

2.5 Zusammenfassung und Ausblick

Im diesem Kapitel wurde der Einfluß der Anisotropie, der Polydispersivität sowie der dipolaren Wechselwirkung auf das Relaxationsverhalten eines Systems flüssigkeitsähnlich angeordneter ferromagnetischer Nanopartikel (eingefrorenes Ferrofluid) untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß eine einfach exponentielle magnetische Relaxation nur im Fall stark verdünnter und näherungsweise monodisperser Systeme zu erwarten ist. Bereits das Vorhandensein einer Polydispersivität führt zu einem anomalen Relaxationsverhalten, welches sich durch einen gestreckt-exponentiellen Verlauf der Relaxationsfunktion äußert. Dichtere Systeme, bei denen sich der Einfluß der dipolaren Wechselwirkung bemerkbar macht, zeigen ebenfalls ein Abweichen vom einfach exponentiellen Relaxationsverhalten. Es kann daher in Experimenten nicht a priori entschieden werden, ob die beobachteten Effekte von der Polydispersivität oder der dipolaren Wechselwirkung herrühren. Ebenfalls ist hieraus noch keine Evidenz für eine mögliche Spinglasphase ableitbar. Erst deutlich dichtere Systeme zeigen ein anderes Verhalten als ein verdünntes polydisperses System, was sich in einem potenzartigen Abfall der remanenten Magnetisierung, ähnlich zu Ergebnissen von kanonischen Spinglasmodellen, bemerkbar macht. Schließlich zeigen Systeme, welche eine bestimmte Dichte überschreiten, Anzeichen einer ferromagnetischen Phase mit einer asymptotisch verbleibenden Restmagnetisierung. Die Polydispersivität verstärkt dabei die beobachteten Effekte. Insofern scheint das Zusammenspiel von struktureller Unordnung (Anisotropie, Polydispersivität, unkorrelierte Anordnung der Partikel) und dipolarer Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten zu einem kollektiven Verhalten mit schwacher Ordnung bei großen Partikeldichten zu führen.

Da die erhaltenen Resultate auf verschiedene magnetische Zustände in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration hindeuten, und sich insbesondere Andeutungen auf ein spinglasähnliches Verhalten zeigen, ergeben sich neue interessante Fragestellungen.

⁷Eine Ausrichtung des Sättigungsfeldes in der $x - y$ -Ebene würde bei einer Messung von $m(t)$ entlang der z -Achse trivialerweise nur eine Fluktuation um den Mittelwert $\overline{m(t)}=0$ geben. Dieser Fall ist daher hier nicht betrachtet worden.

Zur Klärung, ob sich mit zunehmender Partikeldichte tatsächlich Phasenübergänge zwischen paramagnetischen Zuständen, Spinglasphasen und ferromagnetischer Ordnung bilden könnten die im folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt werden.

(a) Alterungseffekte. Bei der Untersuchung von Alterungseffekten kühlt man das System zunächst, wie bei der Simulation der ZFC Suszeptibilität, ohne Magnetfeld auf eine Temperatur T_i und speichert die Konfiguration ab. Danach läßt man das System t_w Zeitschritte (z.B. $t_w = 100, 1000, 10000$ Monte Carlo Schritte) zum Gleichgewicht hin relaxieren, bevor man ein kleines Magnetfeld (z.B. $h = 0.05$) einschaltet und die Magnetisierung m als Funktion von $(t - t_w)$ bestimmt. Alterungseffekte sollten sich insbesondere in der logarithmischen Relaxationsrate $S(t, t_w) = (1/h)(\partial m(t - t_w)/(\partial \ln(t - t_w)))$, durch eine explizite t_w -Abhängigkeit manifestieren [40].

(b) Feldabhängige Magnetisierung und nichtlineare Suszeptibilität. Zur Untersuchung der Gleichgewichtsmagnetisierung $m \equiv M/M_s$ als Funktion von $h \equiv H/H_A$ wird das System von einer hohen Temperatur T_a ohne Feld auf eine interessierende Temperatur T_i langsam abgekühlt. Dann wird ein kleines Magnetfeld $h_1 = 0.01H_A$ angelegt, die Relaxation ins thermische Gleichgewicht simuliert und $m(h_1)$ aufgezeichnet. Dann wird h schrittweise um jeweils 0.01 erhöht und jedesmal die resultierende Gleichgewichtsmagnetisierung $m(h)$ aufgezeichnet.

In einem ersten Schritt könnte für jede Temperatur T_i die nichtlineare Suszeptibilität χ_3 (aus $m(h) = \chi_1 h - \chi_3 h^3 + \chi_5 h^5 + \dots$) bestimmt, und untersucht werden, ob spinglastypische Divergenzen $\chi_3 \propto (T/T_G - 1)^{-\gamma}$ auftreten. Experimentell sind solche Untersuchungen von Kleemann und Mitarbeitern an nanomagnetischen Schichtstrukturen durchgeführt worden [16, 17, 18, 19]. Der kritische Exponent lag hier bei $\gamma = 1.36 \pm 0.53$.

In Ergänzung dazu könnte dann, für jede Temperatur T_i , m^2 als Funktion von h/m aufgetragen werden (Arrott-Plot)[38, 39]. Diese Art der Auftragung wird üblicherweise genutzt um Phasenübergänge von einem para- in einen ferromagnetischen Zustand zu untersuchen und die Curie-Temperatur T_c zu bestimmen. Sie kann aber auch das Auftreten einer Spinglasphase signalisieren [41]. Dieses Verfahren könnte dazu genutzt werden, um das Verhalten des Systems bei großen Dichten aufzuklären, wo in dieser Arbeit starke Indizien für eine remanente Magnetisierung erhalten wurden.

(c) ZFC/FC-Suszeptibilität und Hysteresekurven. Bei der Untersuchung der ZFC/FC Suszeptibilität startet man, wie in (b), bei einer hohen Temperatur T_a , die deutlich oberhalb der erwarteten Blockingtemperatur T_B liegt. Dann wählt man eine Temperaturdifferenz ΔT und eine Zeitspanne Δt aus (in [11] war $k_B \Delta T = 0.025 \times 2K\bar{V}$ und $\Delta t = 2000$ Monte Carlo Schritte). Bei Abkühlung um ΔT hat das System die Zeitspanne Δt zur Verfügung, um sich dem thermischen Gleichgewicht zu nähern. Durch sukzessives Abkühlen wird so eine Temperatur $T_1 \ll T_B$ erreicht. Danach wird ein kleines Feld h angelegt (in [11] war $h = 0.1$), die Temperatur schrittweise bis zu einer Temperatur $T_2 \gg T_B$ erhöht und danach wieder schrittweise erniedrigt. In jedem Schritt wird die nach dem jeweils letzten Monte Carlo Schritt erhaltene Magnetisierung $m(T)$ aufgezeichnet. In Anlehnung an die Arbeiten von Garcia-Otero et al. [11], könnte die ZFC/FC Suszeptibilität für verschiedene Magnetfelder, z.B. $h = 0.01, 0.04, 0.1$ und für verschiedene Kühl-/Heizraten (z.B. $\Delta t = 500, 2000, 8000$) bestimmt werden. Interessant wäre hier, wie sich im Vergleich zu den in [11] gefundenen Ergebnissen die Kurven mit h

ändern. Spinglas-typisches Verhalten in der ZFC/FC-Suszeptibilität sollte sich in einem schärferen Maximum bei T_B für kleinere h -Werte zeigen.

Bei der Hysteresekurve werden die magnetischen Dipole bei der interessierenden Temperatur T_i zunächst vollständig entlang der z -Achse ausgerichtet. Danach wird ein Magnetfeld h_{max} in z -Richtung angelegt und das System ins thermische Gleichgewicht gebracht. Danach wird das Feld z.B. um jeweils $\Delta h = 0.05$ alle 2000 Monte Carlo Schritte, d.h. bei wohldefinierter Zeitskala, erniedrigt. Vor jeder neuen Feldänderung wird $m(h)$ bestimmt. Ohne dipolare Wechselwirkung erwartet man eine punktsymmetrische geschlossene Hysteresekurve, die um so breiter ist, je tiefer die Temperatur ist. Es wäre interessant zu untersuchen, welchen Einfluß die dipolare Wechselwirkung auf Remanenz und Koerzivität haben und ob die Symmetrie der Hysteresekurve bei großen Dichten und tiefen Temperaturen gebrochen werden kann.

Schließlich stellt sich noch die Frage, ob sich die beobachteten Effekte nach wie vor zeigen, wenn die Freiheitsgrade der Bewegungen der magnetischen Momente eingeschränkt sind. Dazu könnten zusätzlich ein- und zweidimensionale Systeme betrachtet werden. Zweidimensionale Systeme finden ihre technologische Relevanz bereits bei magnetisierbaren Folien. Dabei sind die magnetischen Partikel in einer Polymerfolie eingebettet. Durch ein Strecken der Folie könnten die Anisotropieachsen der Partikel ausgerichtet sein. Ebenfalls würden sich die Anisotropieachsen vorzugsweise in der Ebene ausrichten, wenn eine dünne Schicht magnetischer Partikel gesputtert wird. Eindimensionale kettenförmige Strukturen können sich ausbilden, wenn die magnetischen Nanopartikel in ein poröses Material eingebracht werden. Darüber hinaus bietet die Nanostrukturierung die Möglichkeit Partikel in Nanotubes einzubringen, womit geordnete Strukturen möglich sind. Noch ist nicht erforscht, wie sich durch die verschiedenartigen Anordnungen die Einflüsse von Anisotropie Polydispersivität und dipolare Wechselwirkung auf das magnetische Verhalten des Gesamtsystems auswirken. Computersimulationen bieten hier einen exzellente Ausgangspunkt, da sich hier explizit einzelne Eigenschaften kontrollieren lassen, was in einem Experiment nahezu unmöglich ist.

Kapitel 3

Transportprozesse und Grenzschichtperkolation in dispersen Ionenleiter

In diesem Kapitel wird der Einfluß der Partikelgröße und der Morphologie auf die ionische Leitfähigkeit von Kompositsystemen aus einem Ionenleiter und einem Isolator untersucht. Es zeigt sich, daß die ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Kompositsystems mit variierendem Isolatoranteil ein Maximum zeigen kann, was grundsätzlich von der Partikelgröße abhängt.

Der Mechanismus dieser Leitwerterhöhung liegt in der Defektbildung an der Grenzschicht zwischen Ionenleiter und einer kationenabsorbierenden isolierenden Nachbarphase. Aufgrund der höheren Defektkonzentration wird in den Heterogrenzschichten die Mobilität der Ionen stark erhöht. Diese Grenzschichten stellen somit Pfade für eine schnelle Ionendiffusion dar. Die Variation der Leitfähigkeit hängt im wesentlichen vom Verhältnis aus Randschichtdicke zu Partikelabmessung ab. Kurz nachdem die Grenzschichten durch das System perkolieren und zusammenhängende Pfade bilden, erreicht dabei die Gesamtleitfähigkeit des Kompositsystems ein Maximum. Mit zunehmender Isolatorkonzentration tritt ein Blockadeeffekt auf, und die Leitfähigkeit bricht zusammen. Es wird ein Modell vorgestellt, welches in Erweiterung bereits bestehender Modelle die Partikelgröße direkt berücksichtigt.

Die experimentell gefundenen Isolatorkonzentrationen bei denen im nanokristallinen Kompositsystem ein Übergang von einem Leiter zu einem Isolator stattfindet und die Leitfähigkeit abrupt abbricht sind extrem hoch. Eine Erweiterung des Modells, in welcher Ionentransport in permeablen Isolatorgrenzschichten angenommen wird, ist in der Lage diese niedrigen Werte quantitativ zu verifizieren.

3.1 Einführung

3.1.1 Disperse Ionenleiter

Verdünt man ein leitendes Material mit einem Isolator, so würde man eine monoton mit zunehmendem Isolatoranteil fallende Leitfähigkeit des Gesamtsystems erwarten. Kompo-

sitsysteme aus einem Ionenleiter und einem Isolatormaterial können jedoch ein Maximum in der ionischen Leitfähigkeit mit wachsendem Isolatoranteil zeigen. Diesen überraschenden Effekt zeigte Liang [42] experimentell für $\text{LiI} : \text{Al}_2\text{O}_3$. Wie bei chemisch reaktiven Nanomaterialien wurde hier zunächst der Einfluß von Wasser als Ursache vermutet¹, jedoch wird auch der Einfluß der Partikelgröße als mögliche Ursache diskutiert [44]. Einen Überblick über die verschiedenen experimentellen Ergebnisse, Modelle und theoretischen Untersuchungen zu den hier besprochenen Kompositelektrolyten liefert der Übersichtsartikel von Agrawal et al. [45].

3.1.2 Randschichtmodell

Die Oberfläche eines Festkörpers stellt einen makroskopischen Defekt dar. Zum einen bedeutet die Oberfläche einen Abbruch der Gitterperiodizität. Darüber hinaus ist keine Oberfläche perfekt glatt, sondern es bilden sich Fehlstellen, die Oberfläche erscheint auf atomarer Ebene rau. Damit zeigt die Oberfläche eines Festkörpers per se eine höhere Defektkonzentration als das Kristallvolumen. Eine ähnliche Erhöhung der Defektkonzentration tritt in Kompositmaterialien an den Grenzschichten auf. Durch die Zugabe eines isolierenden Oxids können somit weitere Fehlstellen gebildet und die ionische Leitfähigkeit längs der Grenzschicht zwischen Isolator und Ionenkristall erhöht werden. Die erhöhte Dichte mobiler Ionen in den Randschichten konnte in nano- und mikrokristallinen $(1 - x)\text{Li}_2\text{O} : x\text{B}_2\text{O}_3$ Kompositen von Indris et al. über NMR durch zwei Flächenanteile in den ^7Li -NMR-Linienformen nachgewiesen werden [46, 47, 48]. Indris zeigt durch Messungen der Spin-Gitter Relaxation an dem selben Komposit, daß die Tieftemperaturflanke der Spin-Gitter Relaxationsrate eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0.29\text{eV}$ zeigt, die der kurzreichweitigen Bewegung der Li-Ionen, d.h. den elementaren Sprungprozessen zugeordnet wird. Die Hochtemperaturflanke beschreibt hingegen die langreichweitige Diffusion über Partikelgrenzen hinweg und zeigt eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0.95\text{eV}$. Beide Aktivierungsenergien sind dabei nahezu unabhängig von der Partikelgröße und der Zusammensetzung des Komposits. Im nanokristallinen Material ist die Flanke zu tieferen Temperaturen verschoben, was auf eine stark erhöhte Sprungrate hinweist [46]. Die Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate T_1^{-1} zeigt entgegen den von Standardtheorien [49] vorhergesagten Verhalten $T_1^{-1} \sim \nu^{-2}$ ein Verhalten wie $T_1^{-1} \sim \nu^{-1}$, was auf starke Korrelationen zwischen den Ionensprüngen hindeutet [50], die, wie mit Simulationen bestätigt werden konnte, ihren Ursprung in der Coulomb-Wechselwirkung und der strukturellen Unordnung in den Grenzschichten haben [51, 52, 53]. Ähnliche Abweichungen sind experimentell von Bork et al. in nano- und mikrokristallinem LiNbO_3 gefunden worden [54].

Zur mikroskopischen Beschreibung der Grenzflächensituation existieren unterschiedliche Modellvorstellungen von denen die beiden verbreitetsten kurz vorgestellt werden sollen. Maier [55, 56, 57] schlägt zur Erklärung der mit der Isolatorkonzentration anwachsenden Leitfähigkeit ein Modell vor, in dem die Randschichten zwischen Ionenleiter und Isolator höhere Defektkonzentrationen als im Volumenmaterial des Ionenleiters aufweisen. So sollen die mobilen Ionen des Ionenleiters teilweise in das Untergitter des Isolators

¹Inbesondere weist Knauth [43] darauf hin, daß die von Liang verwendeten Materialien extrem hygroskopisch sind was an sich schon zu einer hohen Leitfähigkeit führen kann

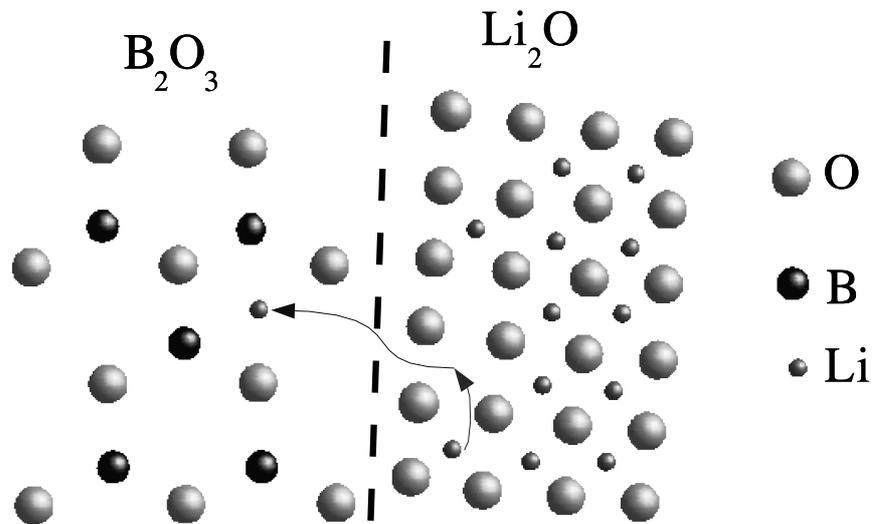


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Grenzfläche zwischen Ionenleiter (Li_2O) und Isolator (B_2O_3). Die kleinen Lithiumionen wandern in das Gitter des B_2O_3 besetzen dort Fehlstellen und Zwischengitterplätze. Daraufhin steigt die Dichte an Li-Fehlstellen im Li_2O und die mobilen Li-Ionen finden eine größere Anzahl möglicher Sprungplätze.

gelangen und dort lokalisiert werden (kationenadsorbierende Nachbarphase: Adsorption von Kationen an der Oberfläche als defektinduzierender Mechanismus). Daraus resultiert eine Doppelladungsschicht mit einer Leerstellenreichen Zone unmittelbar am Kontakt zwischen Ionenleiter und Isolator. Dies führt dazu, daß die Mobilität der Ionen in der Randschicht gegenüber dem Kristallvolumenvolumen stark erhöht wird. In dem Modell von Maier ist der Bereich der erhöhten Konzentration mobiler Ionen jedoch grundsätzlich auf den Ionenleiter beschränkt. Mit anderen Worten, die Ionendiffusion findet nur im Ionenleiter selbst, nicht aber in der Grenzschicht zwischen Isolator und Ionenleiter statt. Die Ionen im Untergitter der isolierenden Nachbarphase werden in diesem Modell als immobil angenommen.

Dagegen betrachtet Gleiter [58, 59] in seinem Modell die Möglichkeit der Bildung einer dritten, amorphen Phase in der Grenzschicht zwischen zwei unterschiedlichen Materialien. In diesem Bild würden die mobilen Ionen innerhalb einer Grenzschicht diffundieren, die sich von dem Kontakt in beide Partikel hinein erstreckt. Bei Kompositen aus Li_2O und B_2O_3 könnte sich prinzipiell an den Grenzschichten glasiges $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bilden. Dies müsste sich in einer Aktivierungsenergie E_A für die Ionenleitfähigkeit widerspiegeln, die von der Zusammensetzung des Komposits abhängig wäre. Messungen von Indris [46] zeigen jedoch eine fast konstante Aktivierungsenergie von ca. 1eV für die Gleichstromleitfähigkeit. Lediglich bei sehr kleinen sowie bei sehr großen Isolatorkonzentrationen zeigt sich im nanokristallinen Material ein leichtes Abweichen von diesem Wert. In einem großen Bereich des Mischungsverhältnisses ist die Aktivierungsenergie jedoch näherungsweise konstant und damit unabhängig von der Zusammensetzung. Mikrokristalline Proben zeigen dagegen eine etwas größere Abweichung von der Aktivie-

rungsenergie im mittleren Mischungsbereich. Während eine Aktivierungsenergie, welche von der Zusammensetzung des Komposits unabhängig ist, gegen die Bildung einer dritten (glasigen) Phase und auch gegen eine Diffusion der Ionen im hochgradig gestörten Oberflächengitter des Isolators spricht, kann die von Indris experimentell gefundene Perkolationsschwelle jedoch nur über die Annahme einer mittleren freien Weglänge der Ionen im Isolator erklärt werden, worauf in der Diskussion noch weiter eingegangen wird. Die mikroskopischen Diffusionsmechanismen an der Grenzschicht zwischen Isolator und Ionenleiter sind, wie ebenfalls die genaue mikroskopische Struktur der Grenzschicht, noch nicht abschließend verstanden.

NMR-Messungen liefern zwei Flächenanteile in der NMR-Linie der nanokristallinen Proben, welche den weniger mobilen Ionen im Partikelinneren und den stärker mobilen Ionen in den Partikelgrenzschichten zugeordnet werden können [46, 60, 47, 61]. Mit der Zugabe eines Isolators verändern sich diese Flächenanteile derart, daß die Fläche, welche den stärker mobilen Ionen in der Grenzschicht zugeordnet werden, mit zunehmender Isolatorkonzentration zunimmt [46, 47]. Über XRD-Messungen (Röntgenbeugung am Kristallgitter) können die Partikelgrößen bestimmt werden, wobei zu beachten ist, daß scharfe Beugungsreflexe am vollständigen Gitter entstehen und daher die Grenzschicht nicht signifikant zu den Beugungsreflexen beitragen [60]. Winter und Heitjans entwickelten ein einfaches geometrisches Modell, um aus dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse der XRD-Messungen und den Flächenanteilen der NMR-Linien Aussagen über die Grenzschichtdicke machen zu können. Dabei wurden für die Partikel einmal eine kugelförmige und einmal eine zylinderförmige Geometrie angenommen. Um die obere und untere Grenze für die Randschichtdicke abzuschätzen, wurde angenommen, daß die Grenzschichtdicke λ einmal ausserhalb des Durchmessers D der Kugel bzw. des Zylinders liegt und einmal innerhalb des Durchmessers D liegt. Daraus ergeben sich obere und untere Grenzen für die Grenzschichtdicke, die bei $1\text{nm} \leq \lambda \leq 3\text{nm}$ liegen. Wilkening et al. konnten mit NMR-Messungen der Li-Diffusion in amorphem und nanokristallinem LiNbO_3 zeigen, daß die Diffusion der Li-Ionen im amorphen Material stärker als im nanokristallinen Material ist. Ferner fanden die Autoren Anzeichen für eine amorphe Struktur der Grenzflächen im nanokristallinen LiNbO_3 . Üblicherweise wird für die Rand- bzw. Grenzschichtdicke eine Größe von $\lambda=0.5\text{-}1\text{nm}$ angenommen [60]. Die Antifluoridstruktur des Li_2O weist eine Gitterkonstante von 0.4619 nm auf [46]. Bei einem Wert $\lambda = 0.5\text{nm}$ würde dies bedeuten, daß sich die Grenzschicht näherungsweise auf die erste Elementarzelle an der Oberfläche des Kristallits beschränkt.

Das Verhalten der Leitfähigkeit hängt neben den mikroskopischen Eigenschaften der Grenzflächen im wesentlichen von den strukturellen Eigenschaften des Gesamtsystems, wie Partikelgrößen und Anordnung der Partikel sowie der Zusammensetzung des Komposits ab. Oft werden die Komposite so präpariert, daß der Isolator in nanokristallinen und der Ionenleiter in mikrokristallinen Abmessungen vorliegt [43, 62]. Für diesen Fall existieren einfache Gittermodelle, die mit Hilfe der Kirchhoff-Gleichungen gelöst werden [43, 62, 63, 64]. Andere Modelle simulieren eine Partikelgrößenabhängigkeit über sequentiell gepackte Quadrate oder Kuben aus mehreren Plätzen in einem Platzgitter [65], wobei die Partikelgröße jedoch nur moderat verändert werden kann. Ein sehr einfaches Modell welches von Nettelblad et al. [66] vorgestellt wird, nimmt an, daß kugelförmige isolierende Partikel in ein leitendes Medium eingebettet werden, wobei die Kugeln auf ein

kubisches Gitter platziert werden. Um die Kugeln herum wird eine hochleitende Schicht angenommen. Abhängig von der Anzahl und Größe der isolierenden Kugeln zeigt sich ein Maximum in der Leitfähigkeit. Da das leitende Material ein Kontinuum darstellt, welches sich in den Poren der als isolierend angenommenen Kugeln befindet, zeigt sich eine Leitfähigkeit bis hin zu sehr geringen Porositäten (hohen Isolatoranteilen). Dies setzt voraus, daß das ionenleitende Material sehr viel kleinere Partikelabmessungen besitzen muß als das isolierende Material. Ein Überblick über gegenwärtige Modelle findet sich auch in [45].

Bei allen Modellen wird angenommen, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zugabe eines isolierenden oxidischen Materials wie Al_2O_3 oder B_2O_3 dadurch zustande kommt, daß sich Pfade aus hochleitenden Grenzschichten bilden, die das System durchziehen und auf denen eine schnelle Ionendiffusion stattfindet. Es existieren einfache Perkulationsmodelle, die dieses Verhalten beschreiben. Im folgenden werden diese Modelle beschrieben und zuvor die zum Verständnis der Modelle benötigten Aussagen der Perkulationstheorie vorgestellt. Anschließend wird das in dieser Arbeit weiterentwickelte Modell beschrieben, und die damit erhaltenen Simulationsergebnisse im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen von Indris et al. diskutiert.

3.1.3 Exkurs: Perkulationstheorie und Random Walks

Die Perkulationstheorie, von Flory [67] und Stockmayer [68] eingeführt, beschäftigt sich mit den topologischen und physikalischen Eigenschaften von ungeordneten Netzwerkstrukturen. Dabei kann das Netzwerk aus benachbarten Bindungen bzw. Plätzen bestehen oder ein Kontinuum bilden. In Abb.3.2 sind die verschiedenen Arten von Netzwerkstrukturen gezeigt.

Als einfaches Beispiel sei ein vollständig besetztes Bindungsgitter betrachtet (Abb. 3.2a, $p = 1$). Als konkretes Anwendungsbeispiel denke man z.B. an leitende Drähte, die durch die Bindungen dargestellt werden. Nun interessiert man sich z.B. für die Frage, wieviele Bindungen in dem Netzwerk getrennt werden können, so daß immer noch ein zusammenhängendes Netzwerk von Verbindungen erhalten bleibt. Weiter ist bei dem konkreten Beispiel von Interesse, wie die Leitfähigkeit mit zunehmender Zerstörung der Bindungen abnimmt.

Sei q die Wahrscheinlichkeit, daß eine willkürlich gewählte Bindung getrennt wird, dann ist $p = 1 - q$ die Wahrscheinlichkeit für eine Bindung, intakt zu bleiben. Bis zu einer kritischen Wahrscheinlichkeit q_c können Bindungen zerstört werden, ohne daß zwei gegenüberliegende Seiten des Netzwerks getrennt werden. Bei q_c wird der Cluster an vielen Stellen nur noch durch Einzelbindungen zusammengehalten. Ist q oberhalb q_c , so wird auch diese Verbindung zerstört und es existieren nur noch Fragmente des Netzwerks, sog. *isolierte* oder *endliche Cluster*. Anders herum kann man auch fragen, wieviele der Plätze besetzt sein müssen, damit das System einen durchgehenden Pfad besetzter Elemente besitzt; dies ist wegen $p + q = 1$ bei $p_c = 1 - q_c$ der Fall. Die kritische Dichte besetzter Elemente p_c wird *Perkulationsschwelle* [69, 70, 71] genannt. Bei p_c tritt ein geometrischer Phasenübergang auf, der die beiden Phasen *verbindend* (leitend) und *getrennt* (isolierend) voneinander trennt. Abb.3.2 zeigt verschiedenartige Systeme bei unterschiedlichen Besetzungsdichten. Dabei wird im Fall der Gitter von einem vollständig besetzten System

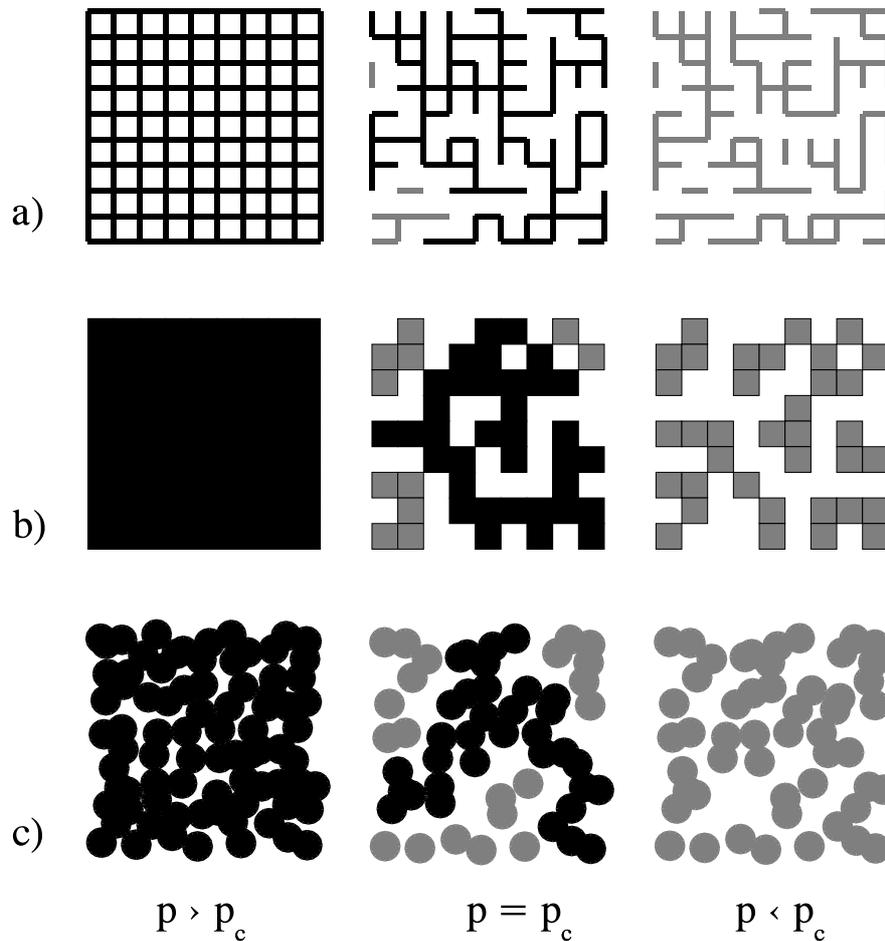


Abbildung 3.2: a) Bindungspertkolation, b) Platzperkolation, c) inverse Kontinuumsperkolation, hier in der Form überlappender kreisförmiger Elemente. Bei der normalen Kontinuumsperkolati-on betrachtet man ein homogenes Material, in welches Löcher gestanzt werden (Schweizer-Käse Modell).

($p = 1$) ausgegangen. Werden Elemente mit einer Wahrscheinlichkeit $q_c = 1 - p_c$ zufällig entfernt, so existiert gerade noch ein perkolierendes System. Ist $p < p_c$ so existieren nur noch kleinere Fragmente, welche die Seiten des Systems nicht mehr verbinden. Die Perkolationschwelle p_c ist strenggenommen nur für unendlich ausgedehnte Systeme scharf definiert. Entsprechend wird ein Perkolationscluster, der zwei Seiten des Systems verbindet auch als *unendlicher* Cluster bezeichnet. Reale Systeme sind hingegen endlich und auch in Computersimulationen können nur vergleichsweise kleine Systeme abgespeichert werden. Als Folge davon schwankt die Perkolationschwelle etwas, wenn man einzelne Systeme betrachtet. Die Schwankung ist um so ausgeprägter je kleiner die Systeme sind.

Die Perkolationschwelle hängt von der Koordinationszahl k , also der Zahl nächster Nachbarn eines Elements im System und von der Raumdimension ab. In Tab.3.1 sind die Perkolationschwel-len für die wichtigsten regulären Gitter sowie für die Kontinuumsperkolati-on zusammengefaßt.

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine zufällig gewählte Bindung bzw. ein zufällig gewähl-

Gitter	Platzperkolation p_c^s	Bindungspertkolation p_c^b
Dreieck	1/2	$2 \sin \frac{\pi}{18}$
Quadratgitter	0.592746	1/2
Bienenwabengitter	0.6962	$1 - 2 \sin \frac{\pi}{18}$
kubisch flächenzentriert	0.198	0.119
kubisch raumzentriert	0.245	0.1803
kubisch (1. n.N.)	0.31161	0.2488
kubisch (2. n.N.)	0.137	
kubisch (3. n.N.)	0.097	
Cayley-Baum	$1/(z - 1)$	$1/(z - 1)$
Schweizer Käse Modell (d=2)	0.312	
Schweizer Käse Modell (d=3)	0.034	
überlappende Scheiben (d=2)	0.676339	
überlappende Kugeln (d=3)	0.28	

Tabelle 3.1: Perkolationsschwellen für Gitterperkolation und Kontinuumsperkolation [69, 72, 73]. Der aufgeführte Cayley-Baum ist ein sog. deterministisches Fraktal. Hier sprießen aus einem Ast je z weitere Äste. Für kubische Gitter sind auch die niedrigeren Schwellen bei Berücksichtigung von Verbindungen zu übernächsten und drittnächsten Nachbarplätzen angegeben.

ter Platz zum unendlichen Cluster gehört, skaliert mit der Besetzungswahrscheinlichkeit p wie

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta, \quad p > p_c, \quad (3.1)$$

wobei unterhalb von p_c nur endliche Cluster existieren und folglich $P_\infty = 0$ ist. Bei Annäherung an p_c divergiert die Ausdehnung der endlichen Cluster dabei wie

$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu}, \quad (3.2)$$

Unterhalb wie oberhalb von p_c nimmt die Ausdehnung der endlichen Cluster mit dem gleichen Exponenten ab. Die mittlere Anzahl S von Plätzen oder Bindungen in einem Cluster (die Masse des Clusters) gehorcht ebenfalls, ober- wie unterhalb der Perkolationsschwelle, einem einfachen Potenzgesetz mit einem kritischen Exponenten γ

$$S \sim |p - p_c|^{-\gamma}, \quad (3.3)$$

Die Masse eines unendlichen Perkulationsclusters innerhalb eines Radius R hängt für $p > p_c$ stark davon ab, ob man nur einen Ausschnitt des Clusters betrachtet, welcher kleiner als die Korrelationslänge ist ($R \ll \xi$), oder ob man den Cluster auf großen Skalen betrachtet ($R \gg \xi$). Auf Skalen oberhalb der Korrelationslänge erscheint der Cluster homogen, und die Masse innerhalb eines Radius R skaliert wie $M(R) \sim R^d$ mit der Raumdimension d . Unterhalb der Korrelationslänge erscheint der Cluster jedoch nicht mehr homogen. Hier führt die Tatsache, daß unterschiedlich große Löcher im System sind, zur *Fraktalität*. Der Exponent, mit dem die Masse mit dem Radius skaliert, ist kleiner als

die Dimension des einbettenden Raumes und nur noch als reelle Zahl darstellbar, wobei die Masse mit R wie

$$M(R) \sim R^{d_f}, \quad a \ll R \ll \xi \quad (3.4)$$

skaliert, und a die kleinste Meßeinheit (im Falle eines Gitters die Gitterkonstante) ist. Der Exponent d_f wird *fraktale* Dimension genannt und läßt sich auf die bereits vorgestellten Exponenten zurückführen. Die Masse des unendlichen Clusters in einem System der Länge L ist proportional zu $L^d P_\infty$. Andererseits ist die Masse proportional zur Anzahl von Clustern der Größe ξ multipliziert mit der Masse dieser Zellen, welche proportional zu ξ^{d_f} ist. Daraus folgt mit Gl.(3.1) und Gl.(3.2)

$$M_\infty \sim L^d P_\infty \sim L^d (p - p_c)^\beta \sim (L/\xi)^d \xi^{d_f} \sim L^d (p - p_c)^{\nu d - \nu d_f}, \quad (3.5)$$

und der Vergleich der Exponenten liefert

$$d_f = d - \frac{\beta}{\nu}, \quad (3.6)$$

Die fraktale Dimension d_f läßt sich also auf β und ν zurückführen. Die Exponenten sind *universell*, d.h. sie sind nicht von der Art des Gitters abhängig sondern hängen nur von der Raumdimension d des betrachteten Systems ab; sie gelten also für alle Gitter.

Für die physikalischen Eigenschaften von Perkolationssystemen bei p_c werden ebenfalls einfache Potenzgesetze gefunden. So zeigt die Leitfähigkeit knapp oberhalb der Perkolationsschwelle ein Potenzgesetz der Form

$$\sigma \sim (p - p_c)^\mu, \quad (3.7)$$

mit dem kritischen Transportexponenten μ .

Im folgenden soll das für diese Arbeit wichtige Konzept der Zufallsbewegung (engl. *Random Walk*) auf solchen fraktalen Clustern beschrieben werden. Die Beschreibung von Diffusionsprozessen durch Random Walks setzt voraus, daß es sich bei der Bewegung um einen *Markov*-Prozess handelt. Das bedeutet, daß der Prozess in mehrere Einzelschritte zerlegt werden kann, die prinzipiell unabhängig voneinander ablaufen, oder mit anderen Worten, daß jeder Einzelschritt unabhängig von der Vorgeschichte ist. Zunächst sei dabei eine Zufallsbewegung auf einer linearen Kette betrachtet.

Für jeden Sprung i wird zufällig eine der beiden möglichen Sprungrichtungen gewählt, wobei $e_i = +1$ wenn der Irläufer (engl. *Random Walker*) nach rechts und $e_i = -1$ wenn er nach links springt. Nach n Schritten, wobei die Schrittlänge a fest sei (hier der Abstand zwischen zwei Punkten auf der Kette), ist die Position des Irläufers demnach durch

$$x(n) = a \sum_{i=1}^n e_i \quad (3.8)$$

gegeben. Die mittlere Verschiebung $\bar{x}(n)$, gemittelt über verschiedene Random Walks ist gleich Null, da im Mittel gleich viele Sprünge nach rechts wie links gemacht werden. Um die mittlere Entfernung zu untersuchen, die ein Random Walker nach n Schritten zurückgelegt hat, wird daher das Verschiebungsquadrat

$$\langle x^2(n) \rangle = a^2 \sum_{i=1}^n e_i^2 + a^2 \sum_{i \neq j=1}^n e_i e_j. \quad (3.9)$$

gebildet und dies über viele Irrläufe gemittelt. Da $e_i^2 = 1$ und für $i \neq j$ der Mittelwert von $e_i e_j$ verschwindet, erhält man

$$\langle x^2(n) \rangle = a^2 n. \quad (3.10)$$

Wenn jeder Schritt eine gleich lange Zeit τ benötigt, so ist nach n Sprüngen die Zeit $t = n \tau$ verstrichen und es folgt $\langle x^2(n) \rangle = (a^2/\tau) t$. In einem Quadratgitter ($d = 2$) oder einem kubischen Gitter ($d = 3$) hat der Irrläufer $2d$ mögliche Sprungrichtungen. Eine analoge Rechnung zeigt dann, daß in diesem Fall für das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle = (a^2/\tau) t$ folgt, was üblicherweise in der Form

$$\langle r^2(t) \rangle = 2dDt \quad (3.11)$$

geschrieben wird, wobei $D = a^2/(2d\tau)$ die sog. *Diffusionskonstante* bezeichnet. Auf ungeordneten Gittern oder Strukturen gilt diese einfache, als *Ficksches Diffusionsgesetz* bezeichnete Beziehung nicht mehr auf allen Zeitskalen, sondern nur noch für asymptotisch lange Zeiten. Die Diffusionskonstante wird in diesen Fällen durch den Grenzübergang

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{t} \quad (3.12)$$

gebildet. Die Beziehung aus Gl.(3.11) ändert sich drastisch bei Irrläufen auf strukturell ungeordneten Strukturen, insbesondere auf Perkolationsclustern in der Nähe der Perkolationsschwelle. Hier wird die Bewegung durch Engstellen und Sackgassen abgebremst. Für diffundierende Teilchen in einem Perkolationssystem hängt das Verhalten stark davon ab, ob sich die Teilchen auf einem endlichen Cluster oder auf dem unendlichen Cluster bewegen. Die Diffusion auf endlichen Clustern ist auf deren Ausdehnung beschränkt. Teilchen auf diesem Teil des Systems können nicht an einem langreichweitigen Transport teilnehmen und tragen daher z.B auch nicht zur Gleichstromleitfähigkeit bei. Im folgenden soll sich daher auf die Diffusion auf dem unendlichen Cluster beschränkt werden.

Die vom Irrläufer zurückgelegte Distanz auf dem unendlichen Cluster direkt bei der Perkolationsschwelle, skaliert nicht mehr einfach wie $t \sim r^2$, sondern wie $t \sim r^{d_w}$. Der Exponent d_w wird dabei als *fraktale Dimension* des Irrlaufs bezeichnet. Für das mittlere Verschiebungsquadrat folgt daraus

$$\langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/d_w}. \quad (3.13)$$

Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und der Diffusion von Ladungsträgern wurde von Einstein untersucht, der herausfand, daß die Gleichstromleitfähigkeit proportional zur Dichte n der diffundierenden Ladungsträger, sowie proportional zur Diffusionskonstante D ist (Nernst-Einstein Beziehung)

$$\sigma = \frac{q^2 n}{k_B T} D, \quad (3.14)$$

wobei q die Ladung der mobilen Ladungsträger, T die Temperatur und k_B die Boltzmannkonstante bezeichnen. Zur Gleichstromleitfähigkeit tragen nur die mobilen Ladungsträger auf dem unendlichen Cluster bei, welche an einem langreichweitigen Ladungstransport

Exponent	$d = 2$	$d = 3$
β	5/36	0.417
ν	4/3	0.875
γ	43/18	1.795
d_f	91/48	2.524
μ	1.3	2.0
μ (Kontinuum in $d=3$)	1.3	2.38
d_w	2.871	3.8
d'_w	2.95	5.0
d_w (Kontinuum in $d=3$)	2.871	4.2

Tabelle 3.2: Strukturelle und dynamische kritische Exponenten für verschiedene zwei und dreidimensionale Systeme[69, 74].

teilnehmen können; folglich ist $n \sim P_\infty$. Daraus folgt unmittelbar mit Gl.(3.7), daß die Diffusionskonstante mit der Besetzungswahrscheinlichkeit p wie

$$D \sim (p - p_c)^{\mu - \beta} \quad (3.15)$$

skalieren muß. Für Zeiten kleiner als eine *Crossoverzeit* t_ξ bewegen sich die diffundierenden Teilchen auf Längenskalen, die kleiner als die ξ sind. Oberhalb dieser *Crossoverzeit*, wurden bereits Abstände zurückgelegt, die größer als ξ sind, wobei auf diesen Längenskalen die Struktur homogen erscheint. Zusammengefaßt verhält sich das mittlere Verschiebungsquadrat bei Diffusion auf dem unendlichen Cluster wie

$$\langle r^2(t) \rangle \sim \begin{cases} t^{2/d_w} & , t \ll t_\xi \\ (p - p_c)^{\mu - \beta} t & , t \gg t_\xi \end{cases} \quad (3.16)$$

wobei die Crossoverzeit t_ξ von der Korrelationslänge wie $t_\xi \sim \xi^{d_w}$ abhängt. Die fraktale Dimension d_w der Bewegung ist universell und läßt sich auf schon bekannte kritische Exponenten zurückführen. Aus der Stetigkeit von Gl.(3.16) an $t = t_\xi$ folgt mit $t_\xi \sim \xi^{d_w}$ und Gl.(3.2)

$$d_w = 2 + \frac{\mu - \beta}{\nu}. \quad (3.17)$$

Die Crossover-Zeit divergiert bei Annäherung an p_c , und das anomale Diffusionsverhalten gilt dann auch auf großen Längen und Zeitskalen. Eine Diffusionskonstante, welche zur Berechnung der Leitfähigkeit benötigt wird, ist dann mit Random Walk Simulationen innerhalb vertretbarer Rechenzeiten nicht mehr zu erreichen.

In Tab.3.2 sind die wichtigsten kritischen Exponenten für Transportprozesse auf ungeordneten Systemen zusammengestellt. Zum Vergleich ist hier noch ohne Herleitung der kritische Exponent d'_w für die Diffusion auf dem gesamten System (inclusive der endlichen Cluster) angegeben. Die Teilchen auf den endlichen Clustern sind in ihrer Bewegung auf die Ausdehnung der Cluster beschränkt, was die mittlere Bewegung weiter abbremst und zu einem größeren Exponenten d'_w als im Fall der Diffusion ausschließlich auf dem unendlichen Cluster führt. Die Diffusion auf einem kontinuierlichen System (Schweizer

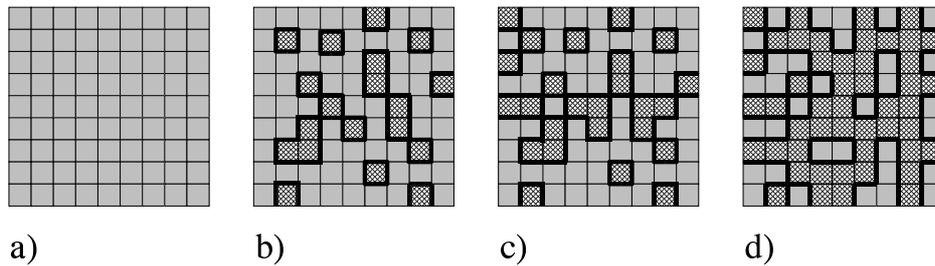


Abbildung 3.3: Grenzschichtperkolation. Ausgehend von dem einfachen Perkolationsmodell wird über eine korrelierte Platz-Bindungsperkolation ein einfaches Modell für einen dispersen Ionenleiter erstellt. a) Ausgangspunkt ist ein System, welches ausschließlich aus dem Ionenleiter besteht (graue Kästchen), $p = 0$. b) Der Ionenleiter wird zufällig und sukzessive durch einen Isolator (schraffierte Kästchen) ersetzt, wobei sich an den Heterogrenzflächen zwischen Ionenleiter und Isolator eine hochleitende Grenzschicht bildet (dicke Linien). Noch ist hier die Isolatorkonzentration so gering, daß die hochleitenden Grenzschichten keinen seitenverbindenden Pfad für einen schnelle Ionentransport bilden, $p < p'_c$. c) Bei der kritischen Konzentration p'_c des Isolators bildet sich erstmalig ein durchgehender Pfad von zusammenhängenden hochleitenden Grenzschichten. d) Oberhalb der kritischen Konzentration p''_c blockieren die Isolatorkluster den Ionentransport zwischen zwei gegenüberliegenden Seiten, die Leitfähigkeit bricht zusammen.

Käse Modell) wird nahe der Perkolationschwelle dadurch bestimmt, daß das System dort beliebig kleine Engpässe hat, durch die sich die diffundierenden Teilchen bewegen müssen. In einer Simulation wird dies zumeist auf die Diffusion auf einem Gitter zurückgeführt, wobei einzelne Sprünge mit einer Wahrscheinlichkeit durchgeführt werden, die einer Potenzverteilung folgt. Die Transportexponenten für Kontinuumsperkolation sind zum Vergleich in Tab.3.2 aufgelistet.

3.1.4 Perkolationsmodell für disperse Ionenleiter

Das Problem der Grenzflächenperkolation wurde von Roman et al. mit einem einfachen Bindungsgitter simuliert [75, 76, 77]. Dabei werden die Partikel als Plätze in einem Quadratgitter (in zwei Dimensionen, s. Abb. 3.3) oder einem kubischen Gitter (für drei Dimensionen) approximiert. Die Kanten der Plätze werden als Grenzflächen betrachtet. Somit wird das Problem der Grenzflächenperkolation auf eine korrelierte Platz-Bindungsperkolation zurückgeführt. Die Bindungen werden dabei folgendermaßen klassifiziert: Bindungen zwischen einem Isolator und einem Ionenleiter (hochleitende Grenzschicht) erhalten die Leitfähigkeit σ_A . Bindungen zwischen zwei Ionenleitern erhalten die Leitfähigkeit σ_B , wobei nun $\sigma_A \gg \sigma_B$. Bindungen zwischen zwei Isolatoren sind isolierend, somit gilt für diese Bindungen $\sigma_C = 0$. In diesem dreikomponentigen Modell existieren zwei Perkolationschwellen. Sei p die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Platz als Isolatorkluster angenommen wird. Dann bilden sich unterhalb einer Perkolationschwelle p'_c nur kleinere nicht zusammenhängende Cluster isolierender Partikel. Je nach Verhältnis von Partikelgröße zu Grenzschichtausdehnung λ führt dies zu einem leichten Anstieg der Leitfähigkeit. Oberhalb p'_c durchzieht ein zusammenhängender Cluster isolierender Partikel das System, wodurch die hochleitenden Grenzschichten ebenfalls perkolieren;

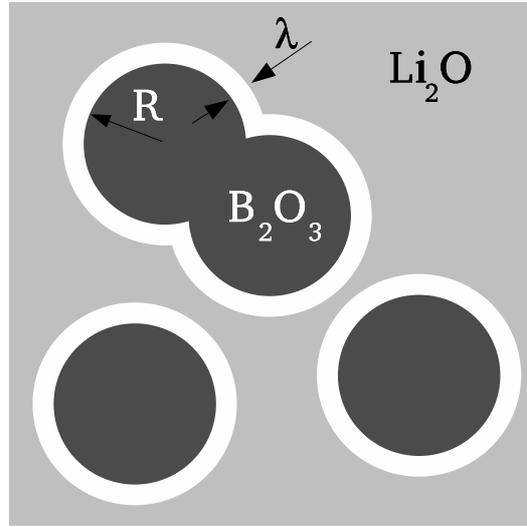


Abbildung 3.4: Verteilung isolierender Partikel in einer leitenden homogenen Matrix unter Ausbildung einer hochleitenden Randschicht mit Dicke λ im leitenden Material. Die Partikel dürfen sich hierbei überlappen. Es entstehen dadurch beliebig dünne Kanäle des leitenden Materials zwischen den Isolatorpartikeln.

die Leitfähigkeit steigt stark an. Ab diesem Punkt wird die Leitfähigkeit des Systems zunächst von den hochleitenden σ_A -Bindungen dominiert.

Sobald eine kritische Konzentration p_c'' der Isolatorpartikel erreicht ist, zerfällt das Netzwerk leitfähiger Verbindungen in einzelne Cluster und die Gesamtleitfähigkeit fällt auf Null ab. Zwischen den beiden Perkolationsschwellen p_c' und p_c'' erreicht die Leitfähigkeit ein Maximum. Die Leitfähigkeit kann über Random Walks bestimmt werden, wobei das Verhältnis der Leitfähigkeiten $\tau \equiv \sigma_A/\sigma_B$ die relativen Sprungwahrscheinlichkeiten über die jeweiligen Bindungen bestimmt.

3.1.5 Effektive Medium Approximation

Bei der effektiven Medium Approximation (EMA) [78, 79], wie sie von Roman et al. [73, 80] zur Behandlung des Problems für disperse Ionenleiter vorgeschlagen wurde, werden N gleich große isolierende sphärische Partikel mit Radius R in einem homogenen leitenden Medium mit Volumen V verteilt, wobei angenommen wird, daß die als Isolator betrachteten Partikel sich beliebig durchdringen dürfen. Hieraus folgt für den Volumenanteil p des Isolators

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3}R^3\rho\right), \quad (3.18)$$

wobei ρ die Dichte isolierender Partikel ist

$$\rho = \frac{N}{V}. \quad (3.19)$$

Um die isolierenden Partikel herum sei im verbleibenden leitenden homogenen Material eine Randschicht der Dicke λ , welche hochleitend ist (Abb. 3.4). Daraus folgt für das isolierende Partikel mit hochleitender Randschicht ein Radius von

$$R_{IH} = R + \lambda \quad (3.20)$$

und für den Volumenanteil von isolierenden Partikeln inclusive hochleitender Randschicht

$$p_{IH} = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3}(R + \lambda)^3 \rho\right). \quad (3.21)$$

Damit folgt für das verbleibende normaleitende Material

$$p_n = 1 - p_{IH} \quad (3.22)$$

Hierbei kann p_n mit Gl.(3.21) und Gl.(3.18) als Funktion von p geschrieben werden

$$\begin{aligned} p_n = 1 - p_{IH} &= \exp\left(-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{R + \lambda}{R}\right)^3 R^3 \rho\right) \\ &= \exp\left(-\frac{4\pi}{3}\eta^3 R^3 \rho\right) \\ &= \left[\exp\left(-\frac{4\pi}{3}R^3 \rho\right)\right]^{\eta^3} = (1 - p)^{\eta^3}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

wobei

$$\eta = \frac{R + \lambda}{R}. \quad (3.24)$$

Nun können alle drei Volumenanteile zusammengefaßt werden

$$\text{isolierende Partikel : } P_0(p) = p \quad (3.25)$$

$$\text{normaleitende Matrix : } P_B(p) = (1 - p)^{\eta^3} \quad (3.26)$$

$$\text{hochleitende Randschicht : } P_A(p) = 1 - P_0 - P_B = 1 - p - (1 - p)^{\eta^3}. \quad (3.27)$$

Die kritische Konzentration $p_{c,IH}$, bei der die hochleitende Randschicht zu perkolieren beginnt, hängt analog zu Gl.(3.21) mit einer bestimmten kritischen Dichte ρ_c zusammen

$$p_{c,IH} = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3}R^3 \eta^3 \rho_c\right). \quad (3.28)$$

In dreidimensionalen Systemen ist diese kritische Dichte erreicht, sobald die Kugeln zu perkolieren beginnen, also bei [73]

$$p_{c,IH} = p_c \approx 0.28 \pm 0.007. \quad (3.29)$$

Mit Gl.(3.28) und Gl.(3.29) findet man

$$p_c = 1 - \left[\exp\left(-\frac{4\pi}{3}R^3 \rho_c\right)\right]^{\eta^3}$$

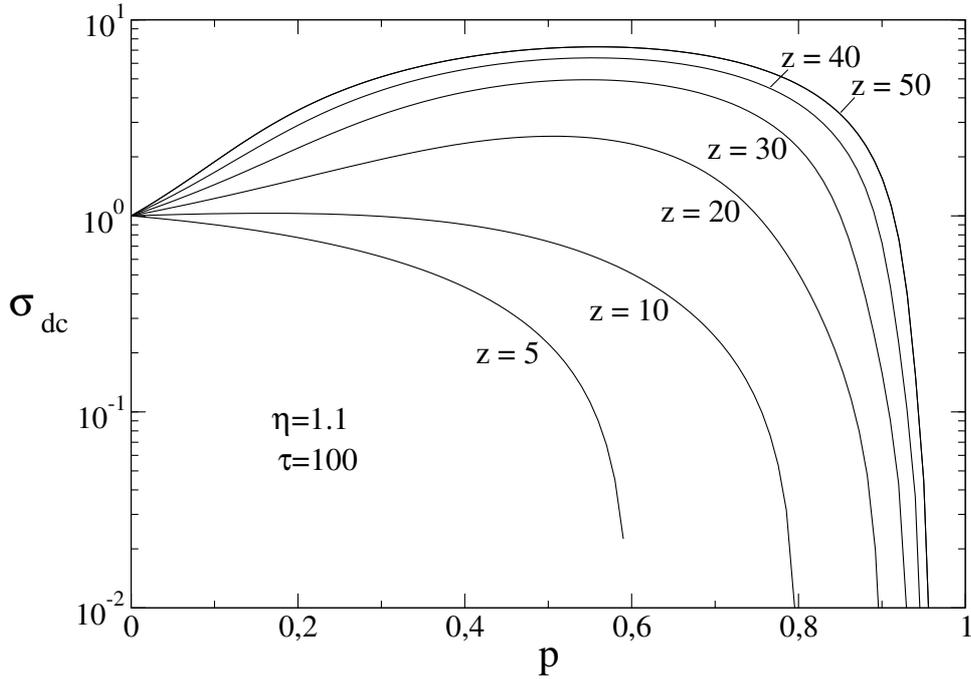


Abbildung 3.5: Ergebnisse für die DC-Leitfähigkeit bei Grenzschichtperkolation in Abhängigkeit von der Isolatorkonzentration p aus der EMA-Beziehung Gl.(3.36) für verschiedene effektive Koordinationszahlen z und $\eta = 1.1$, $\tau = \sigma_A/\sigma_B = 100$.

bzw.

$$1 - p_c = \left[\exp \left(-\frac{4\pi}{3} R^3 \rho_c \right) \right]^{\eta^3}. \quad (3.30)$$

Daraus folgt

$$\exp \left(-\frac{4\pi}{3} R^3 \rho_c \right) = (1 - p_c)^{1/\eta^3}. \quad (3.31)$$

Nach Gl.(3.18) folgt mit Gl.(3.31) bei der Partikeldichte ρ_c für den Volumenanteil isolierender Partikel

$$\begin{aligned} p'_c &\equiv p(\rho_c) = 1 - \exp \left(-\frac{4\pi}{3} R^3 \rho_c \right) \\ &= 1 - (1 - p_c)^{1/\eta^3} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Die zweite Perkolationsschwelle, bei der das isolierende Material perkoliert, liegt bei

$$p''_c = p_c(\rho'') = 1 - \exp \left(-\frac{4\pi}{3} R^3 \rho'' \right) \quad (3.33)$$

Für dreidimensionale Systeme [73] erhält man dabei $p''_c \simeq 0.966$.

Nach der EMA [78] folgt die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} aus der Integralbeziehung

$$\int \frac{\sigma_{dc}(p) - \sigma}{\left(\frac{z}{2} - 1\right) \sigma_{dc}(p) + \sigma} \Pi(\sigma) d\sigma = 0, \quad (3.34)$$

wobei z die Koordinationszahl und $\Pi(\sigma)$ die Verteilungsfunktion für die jeweiligen Volumenanteile ist. Gl.(3.34) wurde von Kirkpatrick zur Beschreibung der Leitfähigkeit eines Widerstandsnetzwerks mit einer Verteilung $\Pi(\sigma)$ von Leitfähigkeiten entwickelt, wobei z der Anzahl der Bindungen an einem Knotenpunkt entspricht. In der Kontinuumsperkolation hat z die Funktion eines freien Fitparameters und wird somit als *effektive* Koordinationszahl bezeichnet.

Im vorliegenden Fall der Kontinuumsperkolation ist die Verteilung der Leitfähigkeit gegeben durch

$$\Pi(\sigma) = P_A(p)\delta(\sigma - \sigma_A) + P_B(p)\delta(\sigma - \sigma_B) + P_0(p)\delta(\sigma), \quad (3.35)$$

mit den jeweiligen Besetzungswahrscheinlichkeiten aus Gl.(3.27). Ausführen der Integration führt schließlich zu

$$\sigma_{dc}(p) = \frac{\sigma_B}{z-2} \left[-A + \sqrt{A^2 + 2\tau(z-2-zP_0)} \right]. \quad (3.36)$$

Hierbei ist

$$A = \tau \left(1 - \frac{z}{2}P_A \right) + \left(1 - \frac{z}{2}P_B \right) \quad (3.37)$$

und τ ist die relative Leitfähigkeitserhöhung zwischen hochleitender Randschicht und normalleitendem Matrixmaterial

$$\tau = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \geq 1 \quad (3.38)$$

Die Leitfähigkeit bricht zusammen ($\sigma_{dc}(p_c'') = 0$) wenn

$$P_0 = \frac{z-2}{z}, \quad (3.39)$$

woraus

$$(z-2-zP_0) = 0 \quad (3.40)$$

folgt. Bei p_c'' gilt $P_0(p_c'') = p_c''$ und somit folgt für die Perkolationsschwelle

$$\frac{z-2}{z} = p_c''. \quad (3.41)$$

In Abb. 3.5 sind für den Fall $\eta = 1.1$ und $\tau = 100$ Kurven nach Gl.(3.36) für verschiedene effektive Koordinationszahlen z dargestellt. Wie zu erkennen ist, wird nicht nur die Perkolationsschwelle sondern auch die Höhe der Kurve und insbesondere das Auftreten eines Maximums in der Gleichstromleitfähigkeit durch die effektive Koordinationszahl z beeinflusst.

3.1.6 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Messungen der Gleichstromleitfähigkeit von $(1-x)\text{Li}_2\text{O} : x\text{B}_2\text{O}_3$ Kompositen, wobei x den Molenbruch der Materialien bezeichnet, zeigen für mikrokristalline Materialien eine streng monoton abfallende Leitfähigkeit, wenn das Komposit sukzessive durch isolierendes B_2O_3 verdünnt wird (Abb. 3.6). Beide Materialien liegen in näherungsweise gleich großen Partikeldurchmessern vor (im mikrokristallinen Fall ca. $10\mu\text{m}$)[81, 46]. Liegen

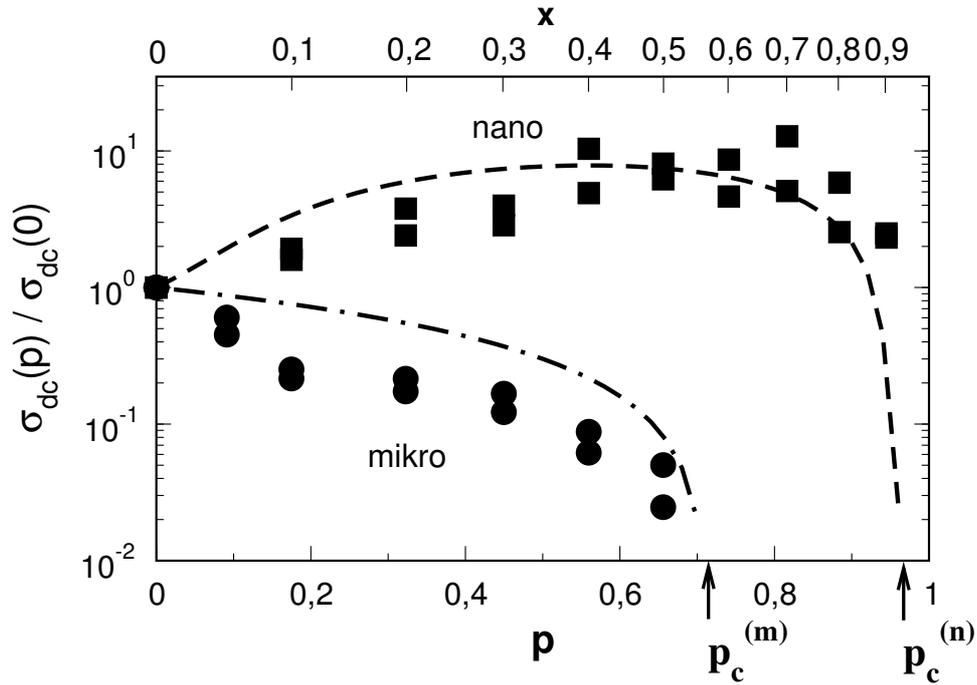


Abbildung 3.6: Experimentelle Ergebnisse für nano- und mikrokristallines $(1-x)\text{Li}_2\text{O}:x\text{B}_2\text{O}_3$. Die Kurven entsprechen einer Anpassung von Gl.(3.36) mit den Parametern $z = 59$, $\tau = 100$ und $\eta = 1.1$ für den nanokristallinen Fall sowie $z = 7$, $\tau = 100$ und $\eta = 1.0002$ für den mikrokristallinen Fall. Daten aus [81, 46].

die Partikel in nanokristalliner Form vor (mittlerer Partikeldurchmesser 20nm), so steigt die Leitfähigkeit zunächst mit zunehmender Isolatorkonzentration an, erreicht für Werte $x \approx 0.4-0.7$ ein flaches Maximum, wobei die Leitfähigkeit dann bis zu einem Faktor 10 ansteigt, und für Werte $x > 0.9$ zu unmeßbar kleinen Werten absinkt (Abb. 3.6). Der Molenbruch x ist mit dem Volumenanteil p des Isolators über

$$p = \frac{\alpha' x}{\alpha' x - x + 1} \quad (3.42)$$

verknüpft, wobei $\alpha' = V_{mol}(\text{B}_2\text{O}_3)/V_{mol}(\text{Li}_2\text{O}) \approx 1.91$ das Verhältnis der Molvolumina ist [81, 46].

An die experimentellen Daten wurde in Abb. 3.6 die Beziehung zwischen Gleichstromleitfähigkeit und Isolatoranteil p aus der EMA nach Gl.(3.36) angepasst. Bei beiden Fällen (nano- wie mikrokristallin) wurde der gleiche relative Leitwert $\tau = 100$ sowie die gleiche Randschichtdicke $\lambda = 1\text{nm}$ verwendet. Im mikrokristallinen (mittlere Partikelgröße $10\mu\text{m}$) Fall ist damit $\eta = 1.0002$, als effektive Koordinationszahl wurde in Abb. 3.6 $z=7$ verwendet. Im nanokristallinen Fall (mittlere Partikelgröße 20nm) ist $\eta = 1.1$, als effektive Koordinationszahl wurde zur Anpassung an die Daten $z = 59$ verwendet, was nach Gl.(3.41) zu einer Perkolationschwelle von $p_c'' = 0.966$ führt. Die effektive Koordinationszahl ist ein freier Parameter, der an die experimentellen Daten angepaßt wird. Dabei können prinzipiell beliebige Perkolationschwellen p_c'' beschrieben werden.

Die mit der EMA berechnete Leitfähigkeit liegt im Bereich kleiner Isolatorkonzentrationen etwas über den experimentellen Daten. Im nanokristallinen Fall werden die ex-

perimentellen Daten jedoch bemerkenswert gut beschrieben. Im mikrokristallinen Fall liegt die EMA-Kurve im gesamten Bereich oberhalb der experimentellen Daten. Bei der EMA wird davon ausgegangen, daß der Ionenleiter ein Kontinuum darstellt, in welches der Isolator dispergiert wird. Dies kann z.B. realisiert werden, indem die Isolatorpartikel um Größenordnungen größere Partikelabmessungen besitzen als die Partikel des Ionenleiters. In diesem Fall können sich die sehr viel kleineren Partikel des Ionenleiters zwischen die Hohlräume des Isolators setzen und somit in guter Näherung als ein Kontinuum angesehen werden. In dem angesprochenen Experiment liegen jedoch beide Materialien in gleichen mittleren Abmessungen vor, so daß die Annahme eines Kontinuums im Grunde genommen nicht mehr gerechtfertigt ist.

Aus den Anpassungen der EMA-Kurven an die experimentellen Ergebnisse wird eine unterschiedliche Perkolationsschwelle für mikro- und nanokristalline Systeme angenommen. Bunde et al. geben dafür eine einfache geometrische Begründung [82]. Im Fall mikrokristalliner Proben tritt der Einfluß der hochleitenden Grenzschicht zwischen Isolator und Ionenleiter gegenüber der relativ großen Querschnittsfläche der direkten Kontakte zwischen zwei ionenleitenden Partikeln in den Hintergrund. Für ein kubisches Gitter würde das bedeuten, daß über 30% des Materials aus ionenleitendem Material bestehen muß, damit eine Leitfähigkeit zustandekommt, was sich recht gut mit den experimentellen Daten bzw. der EMA-Anpassung deckt. Liegen die Partikelabmessungen im Nanometerbereich vor, also in der Größenordnung der Randschichtdicke, so verläuft ein Großteil des Ladungsträgertransports über die hochleitenden Grenzflächen. Übertragen auf ein kubisches Gitter würde dies bedeuten, daß nun auch ein signifikanter Ladungstransport über zweit- und drittnächste Nachbarn stattfindet. Diese Aussage ist die Grundlage des im folgenden beschriebenen Modells.

3.2 Modellbeschreibung und Simulationsergebnisse

In dieser Arbeit wird ausgehend von den in der Einleitung dargestellten Modellvorstellungen ein verbessertes Modell für Grenzschichtperkolation in dispersen Ionenleitern entwickelt, das zusätzlich die Partikelgröße sowie die Randschichtdicke berücksichtigt. Weiter werden realistischere Annahmen darüber gemacht, daß direkt benachbarte Partikel durch eine größere Kontaktfläche einen geringeren Widerstand für die Ionendiffusion darstellen als Partikel, die nur einen sehr begrenzten Kontakt miteinander eingehen, was in dem besprochenen Bindungsmodell von Roman nicht enthalten ist. Die Partikelgröße konnte im Modell von Roman nur dadurch variiert werden, indem unterschiedlich große Partikel durch das gleichzeitige Besetzen von $n \times n$ Plätzen simuliert wurden. Damit können die Partikelgrößen nur moderat variiert werden, jedoch kein Vergleich von mikro- und nanokristallinen Systemen durchgeführt werden, bei denen die Partikelgrößen sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Das Modell berücksichtigt auch, daß die Partikel im Komposit die gleiche Größe besitzen und keine der beiden Phasen im Vergleich zur jeweils anderen Phase ein Kontinuum darstellt, wie es in der EMA angenommen wird.

Ausgangspunkt des im nachfolgenden beschriebenen Modells ist ein kubisches Gitter in dem Plätze zufällig mit einer Wahrscheinlichkeit p als isolierende oxidische Partikel

(z.B. B_2O_3) und mit einer Wahrscheinlichkeit $1 - p$ als ionenleitende Partikel (z.B. Li_2O) betrachtet werden. Abb. 3.7a zeigt den unendlichen Cluster aus ionenleitenden Partikeln für ein Kompositsystem unterhalb der kritischen Isolatorkonzentration p_c .

Der unendliche Cluster wird dabei über einen rekursiven Suchalgorithmus gefunden. Dabei werden, ausgehend von einem Platz auf einer Seite des Systems, die Nachbarplätze überprüft, ob sie besetzt sind (ein Ionenleiterpartikel darstellen) und somit zum gleichen Cluster wie der Ausgangspunkt gehören. Ist dies für einen Nachbarplatz der Fall, so wird ausgehend von diesem das Verfahren wiederholt. Das ganze Verfahren stoppt, wenn dabei alle Seiten des Systems erreicht werden und somit ein unendlicher Cluster gefunden wurde. Ist dies nicht der Fall und werden keine weiteren besetzten Nachbarplätze gefunden, so wird das Verfahren erneut von dem Nachbarplatz des vorherigen Ausgangspunkts gestartet. Dies wird wiederholt bis ein unendlicher Cluster gefunden wurde oder alle Plätze einer Seite des Systems Ausgangspunkt für eine solche rekursive Suche waren. Im vorliegenden Modell werden dabei bis zu drittnächste Nachbarn des verwendeten kubischen Gitters betrachtet.

An dem Kontakt zwischen zwei benachbarten Partikeln wird analog zum sog. *Brick-Layer-Modell* [56, 83] eine Grenzschicht der Dicke λ angenommen. Die spezifische Leitfähigkeit in der Grenzschicht hängt davon ab, welche Materialsorten die Grenzschicht bilden, wogegen die spezifische Leitfähigkeit im Partikelinneren unabhängig von der Nachbarschaft ist. Die experimentell gefundenen Perkolationsschwellen für das Li_2O sind extrem gering. Aus diesem Grund wurde im vorliegenden Modell angenommen, daß sich die Grenzschichten entlang aller Raumachsen durchkreuzen und somit flächen- und kantenähnliche Teilbereiche bilden (Abb. 3.7b). Das unveränderliche Partikelinnere besitzt dabei die Ausdehnung L und die Größe des Partikels ist durch die Kantenlänge a eines Platzes im kubischen Gitter bestimmt (Abb. 3.7b).

Das System wird anschließend auf ein Widerstandsnetzwerk transformiert. Dazu werden die jeweiligen Teilbereiche durch Bindungen mit unterschiedlichen Widerständen beschrieben. Dabei verlaufen die Bindungen in jeder Raumachse durch die Mitte des Partikelinneren hindurch, sowie parallel zur Grenzschicht und entlang des gemeinsamen Kontaktes der Kanten von vier Partikeln. Abbildung 3.7c zeigt einen Querschnitt durch eine Partikelpackung, wobei die Schnittebene von zwei Raumachsen aufgespannt ist. Die Bindungen werden in dieser Darstellung geschnitten und zeigen in die Ebene hinein. Der Widerstand bzw. die Leitfähigkeit der Bindungen hängt nun neben der spezifischen Leitfähigkeit von der Querschnittsfläche des jeweiligen Bereichs ab. Um die Bindungen zu klassifizieren werden Bindungen, welche durch das Partikelinnere laufen als Σ_0 -Bindungen bezeichnet (Abb. 3.7c). Die Leitfähigkeit dieser Bindung berechnet sich zu

$$\Sigma_0 = \sigma_0 \frac{L^2}{\frac{L+\lambda}{2}}, \quad (3.43)$$

wobei L die Länge des Partikelinneren mit konstanter spezifischer Leitfähigkeit σ_0 ist. Aufgrund der vorgenommenen Aufteilung ist $(L + \lambda)/2 = a/2$ die Länge einer Bindung, die im gesamten System konstant ist. Die Bindungen, welche durch eine flächenförmige Grenzschicht stoßen werden mit Σ_1 bezeichnet, wobei der Leitwert

$$\Sigma_1^{(0,1)} = \sigma_{(0,1)} \frac{L \lambda}{\frac{L+\lambda}{2}} \quad (3.44)$$

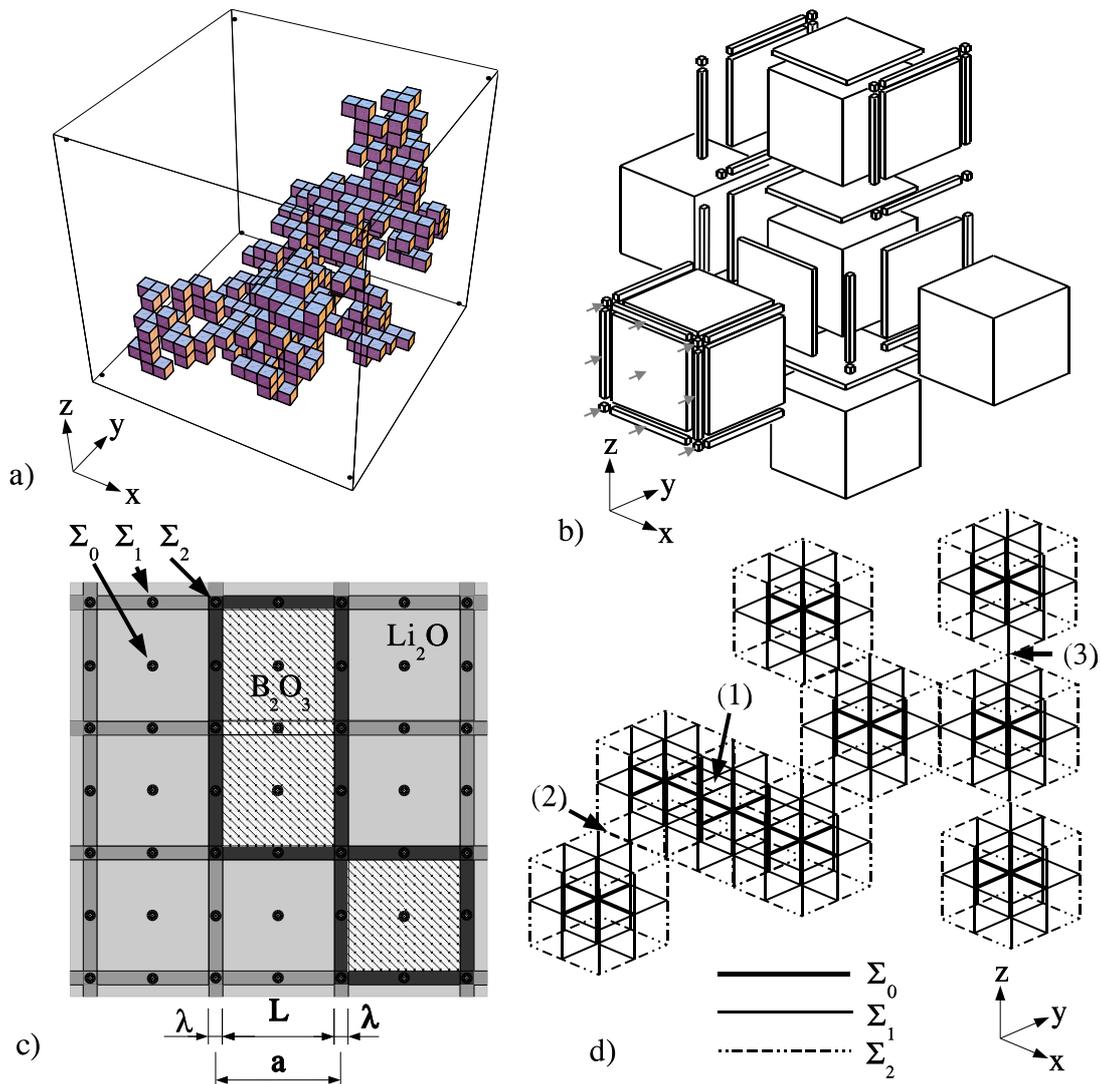


Abbildung 3.7: a) Kubisches Platzgitter. Jeder Kubus mit Kantenlänge a repräsentiert ein Partikel. Die Plätze werden mit einer Wahrscheinlichkeit p als isolierend (B_2O_3) und mit einer Wahrscheinlichkeit $1-p$ als leitend (Li_2O) angenommen. Dargestellt ist nur der seitenverbindende Cluster aus leitenden Partikeln. b) Brick-Layer Ansatz. Zwischen den Kuben wird eine Grenzschicht der Dicke λ angenommen. Das Systemvolumen wird in kubische Kernvolumina der Partikel sowie flächenartige und kantenartige Grenzschichten zwischen den Partikeln aufgeteilt. c) Querschnitt durch eine Partikelanordnung. Zwischen den Partikelinneren besteht eine Grenzschicht der Dicke λ welche bei Homokontakten zwischen Li_2O die gleiche spezifische Leitfähigkeit wie im Partikelvolumen hat. Bei Heterokontakten herrscht in der Grenzschicht eine erhöhte spezifische Leitfähigkeit (angedeutet durch dunkelgraue Schattierung). Die Kreise deuten die in die Ebene zeigenden korrespondierenden Bindungen des Widerstandsnetzwerks an. d) Korrespondierendes Widerstandsnetzwerk. Die Bindungen erhalten Widerstandswerte, welche aus den jeweiligen Flächenanteilen im Querschnitt (c) berechnet werden. Verbindungen werden bis zu dritt-nächsten Nachbarn berücksichtigt: zwischen direkten Nachbarn, die eine Seite gemeinsam haben, kann ein Ladungstransport parallel über eine Σ_0 -Bindung, vier Σ_1 -Bindungen und vier Σ_2 -Bindungen stattfinden (1). Bei Kontakten zwischen zweitnächsten Nachbarn tragen zum Stromtransport nur eine Σ_1 -Bindung sowie zwei Σ_2 -Bindungen bei (2). Bei Partikelkontakten zwischen dritt-nächsten Nachbarn trägt nur noch eine Σ_2 -Bindung bei (3).

davon abhängt, welcher Materialsorte das angrenzende Partikel angehört. Der in Klammern gesetzte Index soll kennzeichnen, ob es sich um eine normalleitende Grenzschicht (0) zwischen zwei Ionenleiterpartikel oder um eine hochleitende Heterogrenzschicht (1) zwischen Ionenleiter und Isolator handelt. Handelt es sich bei der Grenzschicht um einen Homokontakt zwischen zwei Li_2O -Partikeln, so wird die gleiche spezifische Leitfähigkeit wie im Partikelinneren angenommen², d.h. $\sigma = \sigma_0$. Besteht die Grenzschicht aus einem Heterokontakt zwischen Ionenleiter und Isolator, so wird eine höhere spezifische Leitfähigkeit als im Kristallvolumen angenommen, $\sigma = \sigma_1 = \tau \sigma_0$, wobei $\tau \equiv \sigma_1/\sigma_0 > 1$ das relative Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten in der hochleitenden Grenzschicht und im Kristallvolumen definiert. Schließlich werden Bindungen die an den Kontakten von vier Partikelkanten entlanglaufen, als Σ_2 -Bindungen betrachtet, deren Leitfähigkeit sich analog zu

$$\Sigma_2^{(0,1)} = \sigma_{(0,1)} \frac{\lambda^2}{\frac{L+\lambda}{2}} \quad (3.45)$$

berechnet, wobei $\sigma_{(0,1)} = \sigma_0$, wenn alle angrenzenden Partikel Ionenleiter sind, $\sigma_{(0,1)} = \sigma_1$, wenn mindestens eines der Partikel ein Ionenleiter und ein weiteres ein Isolator ist, und $\sigma_{(0,1)} = 0$, wenn alle angrenzenden Partikel Isolatoren sind.

Somit ergibt sich nun ein Bindungsnetzwerk, in dem die Bindungsleitfähigkeiten hierarchisch und korreliert verteilt sind. Insgesamt existieren in dem Modell 5 verschiedene Bindungsleitfähigkeiten. Der Ladungstransport kann nun über direkt benachbarte Ionenleiterpartikel stattfinden, wobei eine Σ_0 -Bindung, vier Σ_1 -Bindungen sowie vier Σ_2 -Bindungen *parallel* zum Ladungstransport zur Verfügung stehen (Abb. 3.7d (1)). Die äußeren Bindungen können dabei wie beschrieben normal- oder hochleitend sein. Grenzen zwei leitende Partikel nur mit ihren Kanten aneinander, so kann ein Ladungstransport hier nur parallel über eine Σ_1 - und zwei Σ_2 -Bindungen stattfinden (Abb. 3.7d (2)). Grenzen die Partikel nur noch mit ihren Spitzen aneinander (drittnächste Nachbarn, Abb. 3.7d (3)), so kann der Stromtransport nur noch über die dort vorhandene Σ_2 -Verbindung stattfinden. Je weniger Bindungen zum Transport zur Verfügung stehen, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, daß diese verbleibenden Bindungen hochleitend sind.

Die Leitfähigkeit disperser Ionenleiter hängt von der Zusammensetzung des Komposits sowie von der mittleren Partikelgröße ab. Die Partikelgrößenabhängigkeit kann anhand des bis hier beschriebenen Modells bereits qualitativ verstanden werden. Die Ausdehnung λ der Randschicht sei unabhängig von der Partikelgröße. Sind die Partikel sehr groß (L ist dann sehr viel größer als λ), so ist die Querschnittsfläche L^2 um einige Größenordnungen größer als die Querschnittsfläche der jeweiligen Grenzschichten ($L \lambda$ bzw. λ^2). Selbst bei großen Werten für τ ist dann die Leitfähigkeit durch das Partikelinnere immer noch größer als die Leitfähigkeit der hochleitenden Grenzschichten, so daß der überwiegende Teil des Ladungstransports über die Σ_0 -Bindungen stattfindet, aber ein nahezu vernachlässigbarer Ladungstransport über die Σ_1 - und Σ_2 -Bindungen stattfindet. Die Leitfähigkeit wird dominiert von den direkten Kontakten zwischen benachbarten Partikeln in denen leitfähige Σ_0 -Verbindungen zustandekommen. Sind die Partikel hingegen

²Strenggenommen ist bereits durch die Störung der Gitterperiodizität die Defektkonzentration an der Oberfläche etwas höher als im Kristallvolumen, auch ohne daß eine kationenadsorbierende Nachbarphase auftritt. Dieser Effekt wird der Einfachheit halber hier aber vernachlässigt.

sehr klein und ist L nur wenig größer als λ , so wird ab einem kritischen λ/L -Verhältnis die Stärke der Leitfähigkeiten von Σ_0 - und Σ_1 -Bindungen umgekehrt und der Ladungstransport findet überwiegend in den Grenzflächen statt. Ist dies der Fall, so zeigt die Leitfähigkeit als Funktion der Isolatorkonzentration ein Maximum, welches bei ca. $p = 0.5$ liegt, d.h. hier ist der Ladungstransport im betrachteten kubischen Gitter am effizientesten. Sicherlich können hochleitende Σ_2 -Bindungen wegen ihrer geringen Querschnittsfläche λ^2 nie eine höhere Leitfähigkeit als hochleitende Σ_1 -Bindungen haben (hier ist die Querschnittsfläche $L \lambda > \lambda^2$). Deswegen muß, sobald Ladungstransport im wesentlichen über Σ_2 -Bindungen stattfindet, die Leitfähigkeit wieder abnehmen. Sobald die Σ_2 -Bindungen nicht mehr perkolieren, perkolieren ebenfalls die Ionenleiterpartikel nicht mehr und die Leitfähigkeit sinkt auf null ab. Die Perkolationsschwelle ist aufgrund der Wahl des Gitters von vornherein festgelegt. Die Koordinationszahl für die Partikel beträgt in diesem Fall $k = 26$, die Perkolationsschwelle liegt bei $p_c = 1 - 0.097 = 0.903$.

Um die Leitfähigkeitsänderung mit zunehmender Isolatorkonzentration zu berechnen, werden auf dem korrespondierenden Bindungsgitter Random Walks durchgeführt. Damit wird die Leitfähigkeitsberechnung auf ein Diffusionsproblem zurückgeführt. Die Random Walker werden auf die Gitterpunkte des Bindungsgitters gesetzt. Dabei werden nur die Punkte als Startpunkte gewählt, die zum unendlichen Cluster gehören, da isolierte Cluster nicht zur Gleichstromleitfähigkeit beitragen. In jedem Monte Carlo Schritt (MCS) wird eine der 6 möglichen Raumrichtungen \vec{e}_m ($m = 1, \dots, 6$) zufällig ausgewählt. Danach wird ein Sprung in diese Richtung mit einer Wahrscheinlichkeit durchgeführt, die proportional zur Bindungsleitfähigkeit ist. Neben isolierten Bindungen gibt es in dem Modell 5 weitere Leitfähigkeiten, entsprechend den jeweiligen Werten für die Σ -Bindungen. Aus Gründen der Effizienz werden die Leitfähigkeitswerte auf den größten Wert der Σ -Bindungen normiert, so daß $\max\{\tilde{\Sigma}_i^{(0,1)}\} = 1$, wobei $\tilde{\Sigma}_i^{(0,1)}$ der normierte Wert ist. Die Sprünge werden dann durch einen einfachen Metropolisalgorithmus realisiert, indem eine Zufallszahl $Z \in \{0, 1\}$ gewählt wird, und der Sprung durchgeführt wird, wenn $Z \leq \tilde{\Sigma}(\vec{e}_m)$. Ist $\tilde{\Sigma}(\vec{e}_m) < Z$, so bleibt der Random Walker auf dem Gitterpunkt sitzen. Nach jedem Monte Carlo Schritt wird, unabhängig davon ob der Sprung ausgeführt wurde oder nicht, die Zeit t um eins inkrementiert³. Bei der Bewegung auf dem Gitter werden invers periodische Randbedingungen angenommen, d.h. daß eine Bewegung die über den Systemrand hinausführen würde, in einem Spiegelbild fortgesetzt wird. Diese Prozedur wird für t_{max} Monte Carlo Schritte wiederholt und das Verschiebungsquadrat $r^2(t)$ des Random Walkers in regelmäßigen Abständen t aufgezeichnet.

Auf jeder Konfiguration werden mehrere unabhängige Random Walks durchgeführt, wobei jedesmal ein anderer Startpunkt auf dem unendlichen Cluster gewählt wird. Dies wird für viele Konfigurationen wiederholt, und das Verschiebungsquadrat über die Gesamtanzahl der Random Walks auf den Konfigurationen gemittelt. Es stellte sich dabei heraus, daß bei 100 Random Walks pro Konfiguration, nach 50 Konfigurationen die Fluktuationen im mittleren Verschiebungsquadrat nicht mehr weiter signifikant abnahmen und bereits eine gute Konvergenz des Ergebnisses erreicht war. Die maximal benötigte Anzahl von Monte Carlo Schritten richtet sich danach, ab wann die zeitabhängige Diffusionskonstante $D(t) \sim \langle r(t)^2 \rangle / t$ ein Plateau zeigt.

³Ein Monte Carlo Schritt entspricht daher einem Zeitschritt.

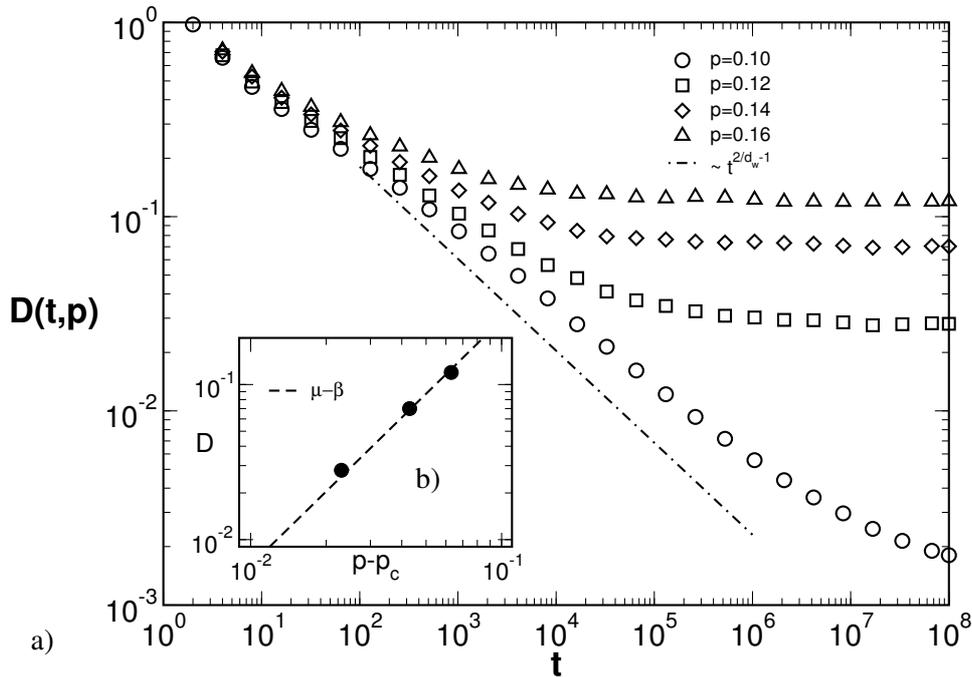


Abbildung 3.8: Platz-Bindungsgitter: Random Walks auf dem Bindungsgitter. Hierbei wurde allen leitfähigen Bindungen des unendlichen Clusters die gleiche Leitfähigkeit $\Sigma = 1$ zugeordnet, um das Modell zunächst mit dem klassischen Problem zu vergleichen. a) Zeitabhängiger Diffusionskoeffizient. Die fraktale Dimension d_w des Random Walks entspricht in der Nähe von p_c in guter Näherung dem klassischen Wert von $d_w = 3.8$ in drei Dimensionen (strichpunktiierte Linie zum Vergleich). b) Diffusionskonstante D versus $p - p_c$. Der kritische Exponent $\mu - \beta$ aus $D \sim (p - p_c)^{\mu - \beta}$ wird in guter Näherung erreicht (gestrichelte Linie zum Vergleich).

3.2.1 Simulationsergebnisse

Um das Modell mit dem klassischen Perkolationsproblem zu vergleichen, wurden zunächst Random Walks auf einem Bindungsgitter durchgeführt, bei dem alle leitfähigen Bindungen des unendlichen Clusters auf die gleiche Leitfähigkeit $\Sigma = 1$ gesetzt wurden. Isolierende Bindungen, sowie Bindungen aus nicht-seitenverbindenden Clustern erhalten die Leitfähigkeit $\Sigma = 0$. Die Random Walker starten ausschließlich vom unendlichen Cluster aus.

Abb. 3.8a zeigt die Diffusionskonstante $D(t, p)$ in der Nähe von p_c für diesen auf das klassische Perkolationsproblem zurückführenden Fall. Wie zu sehen ist, erreicht die fraktale Dimension d_w des Random Walks in der Nähe von p_c den universellen Wert (die strichpunktiierte Linie zeigt zum Vergleich die Steigung von $2/d_w - 1$, wobei in drei Dimensionen $d_w = 3.8$ gilt, siehe Tab.3.2). Die aus den Plateaus in (a) erhaltenen Diffusionskonstanten sind in Abb. 3.8b gegen $p - p_c$ aufgetragen. Die erhaltene Steigung erreicht in guter Näherung den Wert für den Exponenten der Diffusionskonstante $\mu - \beta = 2.0 - 0.417 = 1.583$ für das dreidimensionale Problem. Trotz der Aufteilung des Gitters in Bindungen, welche letztlich ein Partikel approximieren⁴, stimmen in diesem Spezi-

⁴Bindungspakete statt einzelner unkorrelierter Bindungen.

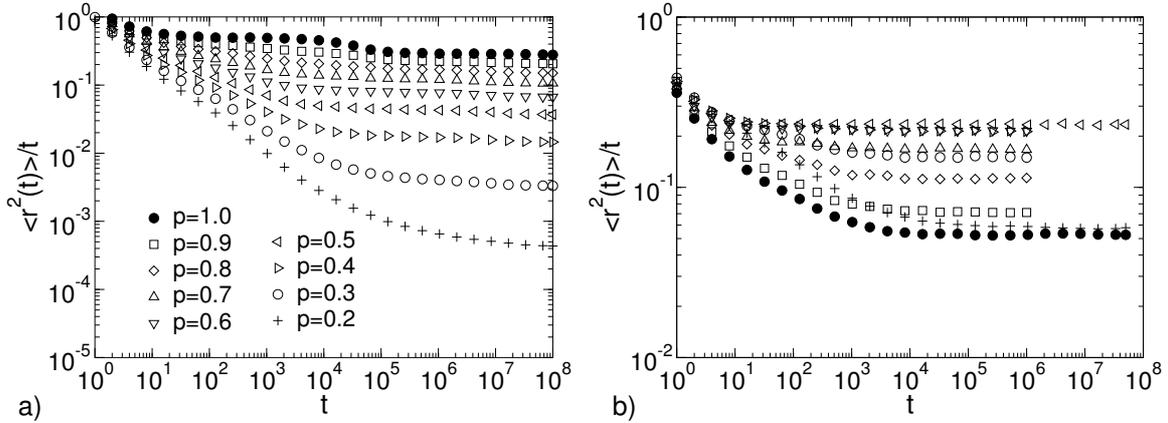


Abbildung 3.9: Zeitabhängige Diffusionskonstante $D(p, t) \sim \langle r^2(t) \rangle / t$. a) Mikrokristallines System ($a = 20 \mu\text{m}$, $\lambda = 1 \text{nm}$, $\tau = 100$). Hier nimmt die Höhe der asymptotischen Plateaus bei langen Zeiten mit zunehmendem Isolatoranteil p monoton ab. b) Nanokristallines System ($a = 20 \text{nm}$, $\lambda = 1.0 \text{nm}$, $\tau = 100$). Die Diffusionskonstante wird hier stark durch die mit der lokalen Bindungsleitfähigkeit verbundenen Sprungwahrscheinlichkeiten beeinflusst. Die Diffusionskonstante (proportional zur Höhe der Plateaus) nimmt bis $p = 0.5$ zu und oberhalb von $p = 0.5$ wieder ab, es entsteht ein Maximum in der vom Isolatoranteil abhängigen Diffusionskonstante $D(p)$. Die Legende in (a) gilt analog in (b).

allfall alle relevanten Größen mit denen des klassischen Perkolationsmodells überein. Als nächstes wurden die Bindungsleitfähigkeiten gemäß dem zuvor beschriebenen Modell bestimmt und wieder Random Walks auf den jeweiligen Gittern durchgeführt. Das Verhalten der Diffusionskonstante $D(p)$ hängt nun neben p maßgeblich vom Verhältnis zwischen a und λ sowie vom relativen Verhältnis τ der spezifischen Leitfähigkeiten im Kristallvolumen und der hochleitenden Grenzschicht ab.

In Abb.3.9 ist die zeitabhängige Diffusionskonstante $D(p, t)$ bzw. $\langle r^2(t) \rangle / t$ exemplarisch für den Fall eines mikrokristallinen Systems ($a = 20 \mu\text{m}$, $\lambda = 1.0 \text{nm}$ und $\tau = 100$) und eines nanokristallinen Systems ($a = 20 \text{nm}$, $\lambda = 1.0 \text{nm}$ und $\tau = 100$) gezeigt. Die Lage des asymptotischen Plateaus, aus dem $D(p)$ abgelesen werden kann, wird neben der strukturellen Unordnung durch das Verdünnen mit einem Isolator vor allem durch die dabei unterschiedlich häufig auftretenden Sprungwahrscheinlichkeiten aus den jeweiligen Σ -Bindungen bestimmt. Mit p nimmt zwar die strukturelle Unordnung zu, jedoch entstehen dabei hochleitende Bindungen, die das Absinken der Diffusionskonstante aufgrund der strukturellen Unordnung zum Teil kompensieren. Diese Kompensation kann sogar (wie im nanokristallinen Fall) überwiegen, so daß sich wie im gezeigten Beispiel bei $p \approx 0.5$ ein maximales Plateau und somit ein Maximum in der Leitfähigkeit bildet (Abb.3.9b). Für Isolatorkonzentrationen $p > 0.5$ überwiegt die strukturelle Unordnung sowie der Blockadeeffekt der isolierenden Partikel, so daß die Diffusionskonstante mit zunehmendem p wieder abnimmt. Die Zeit, in der das Plateau erreicht wird, hängt neben p auch von a , λ und τ ab. Im mittleren p -Bereich ist ein Plateau bereits nach kurzer Zeit erreicht, nahe der Perkolationschwelle p_c'' sowie bei sehr geringen Isolatorkonzentrationen

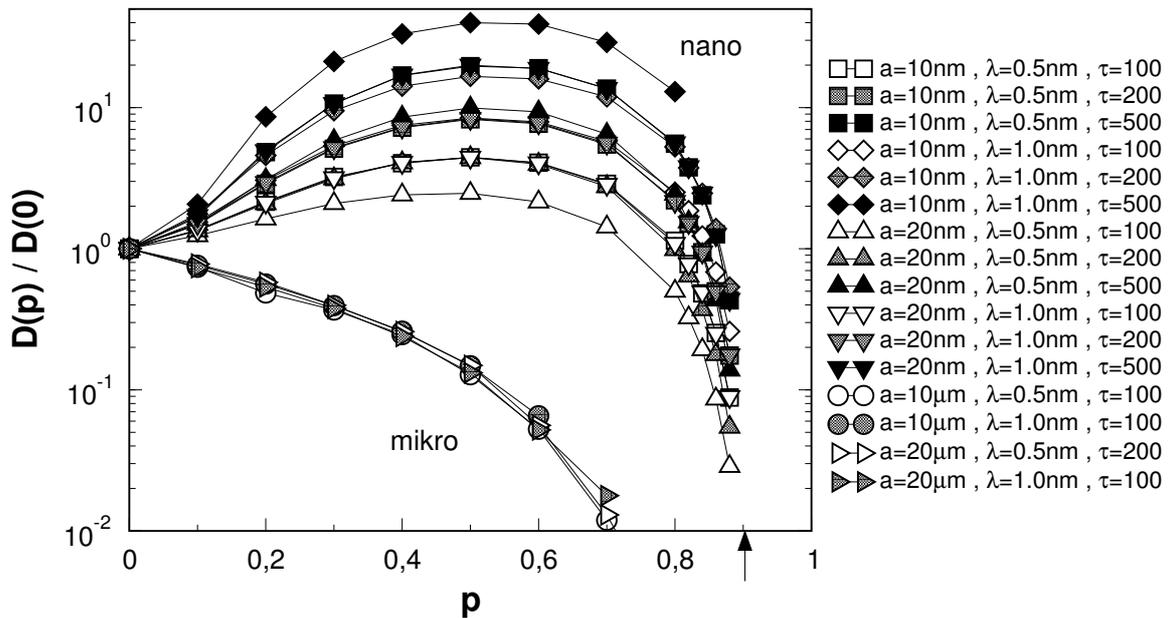


Abbildung 3.10: Vergleich der relativen Diffusionskonstanten $D(p)/D(0)$ für nano und mikrokristalline Systeme mit unterschiedlichen Partikelgrößen a , Grenzsichtdicken λ und relativen Leitfähigkeiten τ in Abhängigkeit vom Volumenanteil p des Isolators. Für jeden Datenpunkt wurde über je 100 Random Walks auf mindestens 50 Konfigurationen gemittelt. Der Pfeil markiert die Perkolationschwelle.

p ist hingegen das Plateau erst nach ca. 10^5 oder mehr Simulationsschritten erreicht.

Zunächst sollen die Ergebnisse im Fall mikrokristalliner Systeme diskutiert werden. Hier ist $a \gg \lambda$. Dies bedeutet, daß die Σ_0 -Bindungen den größten Leitwert besitzen. Der Ladungsträgertransport sollte hier fast ausschließlich über die Σ_0 Bindungen stattfinden. Daraus folgt, daß die Diffusionskonstante $D(p)$ mit wachsendem Isolatoranteil p monoton abnimmt. Weiter sollten sich die Kurven für verschiedene Ausdehnungen a wegen $a \gg \lambda$ nicht signifikant unterscheiden.

In Abb.3.10 liegen die Kurven (Kreise) für verschiedene mikroskopische Ausdehnungen a , sowie für verschiedene Grenzsichtdicken λ und Leitfähigkeitsverhältnisse τ näherungsweise aufeinander. Die Diffusionskonstante ist im mikrokristallinen Fall also kaum von λ und τ abhängig. Erst wenn p so groß ist, daß der Ladungstransport über Σ_1 – und Σ_2 -Bindungen erfolgen muß, ergibt sich eine kleine Abweichung der Kurven. Die Kurven bei denen λ bzw. τ höher ist, zeigen einen leicht geringeren Abfall der Diffusionskonstante mit zunehmendem Isolatoranteil p . Da die Unterschiede in den Kurven für mikrokristalline Systeme nur gradueller Natur sind wurden hier keine weiteren Variationen durchgeführt. In Abb.3.10 sind zum Vergleich einige Kurven für nanokristalline Systeme mit eingezeichnet. Diese zeigen, im Gegensatz zu den mikrokristallinen Systemen, mit zunehmendem Isolatoranteil p ein Maximum, was unten genauer diskutiert wird. Multipliziert man gemäß der Einstein-Relation, die Diffusionskonstante mit der Anzahl der Ionenleiterpartikel im unendlichen Cluster (näherungsweise $(1-p)$ [76]), so verändert dies insbesondere die Kurve bei großen Werten für p , wobei die Kurve hier stärker als im Bereich niedriger Isolatorkonzentrationen abgesenkt wird. Dadurch verschiebt sich das

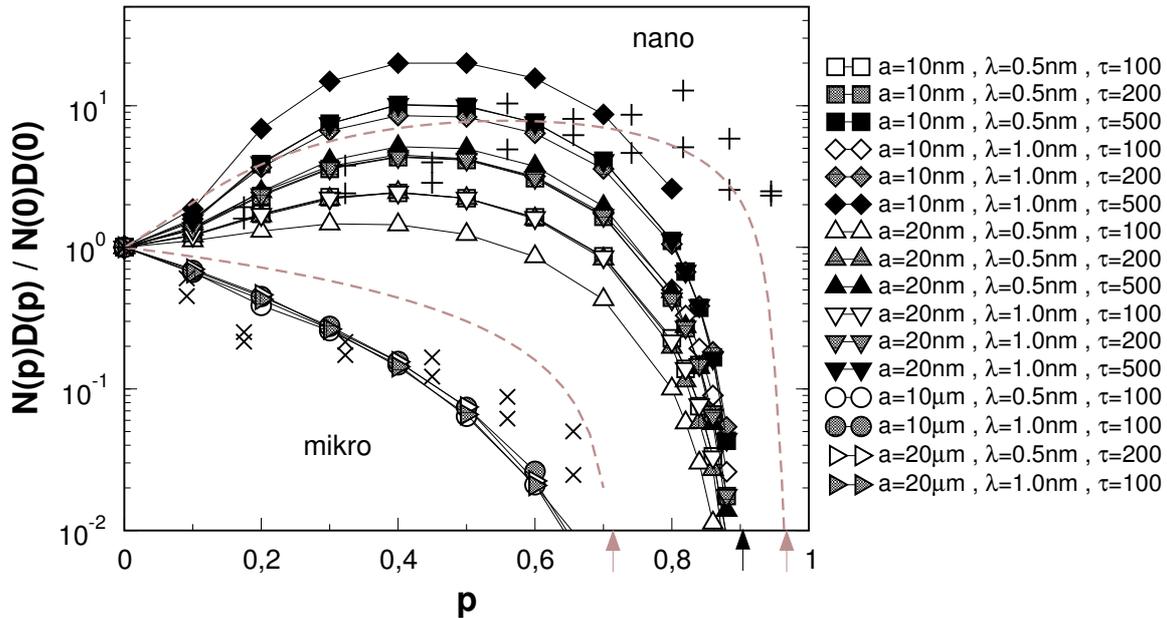


Abbildung 3.11: Simulationsergebnisse für die normierte Leitfähigkeit $\Sigma = ND_{\infty}$ bei verschiedenen Partikelgrößen D und Randschichtausdehnungen λ . Zum Vergleich wurden hier die experimentellen Daten aus Abb.3.6 als kleine ausgefüllte Symbole mit eingezeichnet. Für geringe Isolatorkonzentrationen werden die experimentellen Daten der nanokristallinen Proben recht gut durch Kurven mit $D=20\text{nm}$ und $\lambda=1\text{nm}$ sowie $\tau = 100$ beschrieben. Im mikrokristallinen Fall liegen die Simulationsergebnisse bis zu mittleren Isolatorkonzentrationen nahe der experimentellen Werte. Das starke Abweichen der Simulationsdaten im nanokristallinen Fall bei hohen Isolatorkonzentrationen liegt zum Großteil in den unterschiedlichen Perkolationschwel­len von Experiment und Simulation begründet. Neben der Perkolationschwelle des hier verwendeten Modells sind die Perkolationschwel­len der EMA-Anpassung als graue Pfeile angedeutet.

Maximum zu kleineren Werten p (Abb.3.11). Das Modell beschreibt bei Verwendung der gleichen Parameter wie im EMA-Fit die experimentellen Daten nur im Bereich geringer Isolatorkonzentrationen. Bei großen Isolatorkonzentrationen treten insbesondere im nanokristallinen Bereich Abweichungen auf, die allerdings auch auf die stark unterschiedlichen Perkolationschwel­len von Simulation ($p_c'' = 0.903$) und Experiment bzw. EMA-Fit ($p_c'' = 0.966$) zurückzuführen sind. Um die Höhe der maximalen Leitfähigkeit bei gleichen Parametern $a = 20\text{nm}$ und $\lambda = 1\text{nm}$ besser zu beschreiben, müsste ein größeres relatives Leitfähigkeitsverhältnis τ angenommen werden. Da τ im vorliegenden Modell nur das Verhältnis der *spezifischen* Leitfähigkeiten ist, liegen die Leitfähigkeiten der Bindungen nicht so weit auseinander wie der Wert von τ vermuten läßt. In dem in Abb.3.11 dargestellten Fall für $\tau = 500$ bei $a = 20\text{nm}$ und $\lambda = 1.0\text{nm}$ ist das Verhältnis von hochleitender $\Sigma_1^{(1)}$ -Bindung zur Leitfähigkeit der Bindungen im Volumen Σ_0 ungefähr 26. Da im Modell bei sehr großen Isolatorkonzentrationen die Leitfähigkeit in erster Linie durch die Querschnittsfläche λ^2 bestimmt wird, könnten die experimentellen Werte auch durch die Annahme einer dickeren Grenzschicht besser approximiert werden. Letztlich ist zu bedenken, daß das Modell die Partikel als Kuben approximiert. In Realität werden die Partikel jedoch sehr unterschiedliche Größen und Formen aufweisen, die zu einer ande-

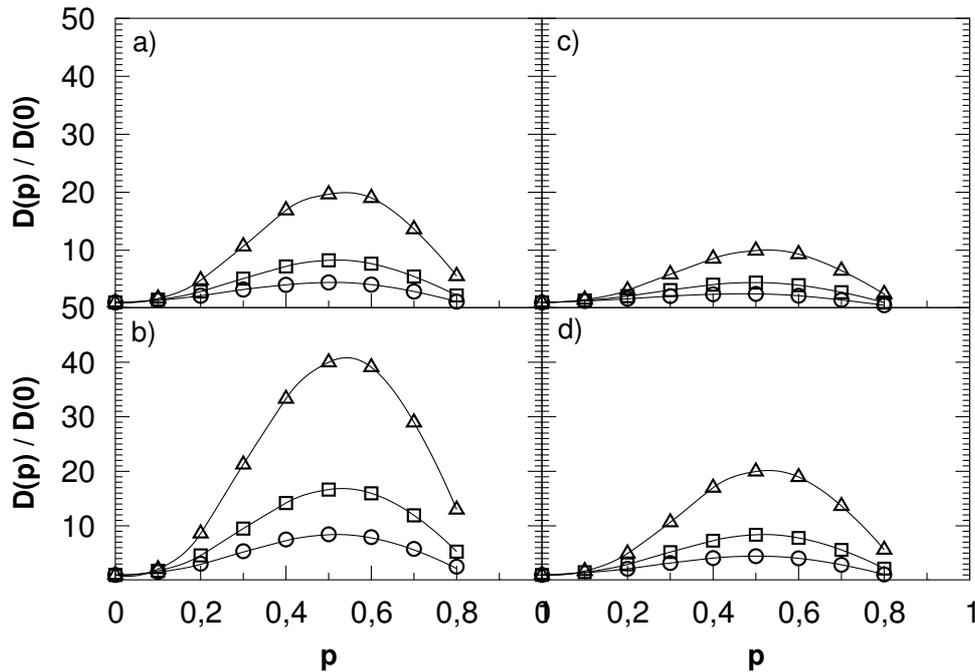


Abbildung 3.12: Vergleich der Diffusionskonstanten für zwei unterschiedliche Partikelabmessungen und zwei unterschiedliche Grenzsichtdicken (hier zum besseren Vergleich in linearer Auftragung). a) $a = 10\text{nm}$, $\lambda = 0.5\text{nm}$, b) $a = 10\text{nm}$, $\lambda = 1.0\text{nm}$, c) $a = 20\text{nm}$, $\lambda = 0.5\text{nm}$, d) $a = 20\text{nm}$, $\lambda = 1.0\text{nm}$. Die Symbole deuten die unterschiedlichen Werte τ für das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten an: $\tau = 100$ (o), $\tau = 200$ (□), $\tau = 500$ (Δ).

ren Perkolationsschwelle aber auch zu unterschiedlichen Leitfähigkeiten führen können. Ein Ausblick auf ein realistischeres Modell wird am Ende des Kapitels gegeben. Die prinzipiellen physikalischen Eigenschaften können jedoch auch an diesem einfachen Modell verstanden werden.

Ein Maximum in der Diffusionskonstante ist zu erwarten, sobald die hochleitende $\Sigma_1^{(1)}$ - oder $\Sigma_2^{(1)}$ -Bindung eine größere Leitfähigkeit als die Σ_0 -Bindung besitzt. Ein Anstieg ist dann zu erwarten, wenn die jeweilige Bindung perkoliert. Im kubischen Gitter ist dies der Fall, wenn die Isolatorpartikel über drittnächste Nachbarn perkolieren und sich somit das erste Mal ein perkolierender Cluster aus $\Sigma_2^{(1)}$ -Bindungen bildet. Dies ist der Fall bei $p_c=0.097$. Unterhalb von $p_c=0.097$ existieren nur kleine lokale Cluster aus hochleitenden Bindungen, die zwar auch schon zu einem leichten Anstieg der Diffusionskonstante führen können, jedoch findet hier der Ladungsträgertransport noch überwiegend über die schlechter leitenden Σ_0 -Bindungen statt. Sobald auch die $\Sigma_1^{(1)}$ -Bindungen perkolieren, steigt die Diffusionskonstante noch stärker an. Sobald der Isolatoranteil p so groß ist, daß die $\Sigma_1^{(1)}$ -Bindungen nicht mehr perkolieren, jedoch noch ein perkolierendes Netzwerk aus $\Sigma_2^{(1)}$ -Bindungen besteht, muß wegen $\lambda^2 < L \lambda$ die Diffusionskonstante wieder abnehmen. Die $\Sigma_2^{(1)}$ -Bindungen perkolieren zuerst und bleiben auch am längsten in einer perkolierenden Phase. Kurz bevor die Diffusionskonstante auf Null absinkt, weil sich die Ionenleiterpartikel nicht mehr berühren, sind die $\Sigma_2^{(1)}$ -Bindungen die einzigen

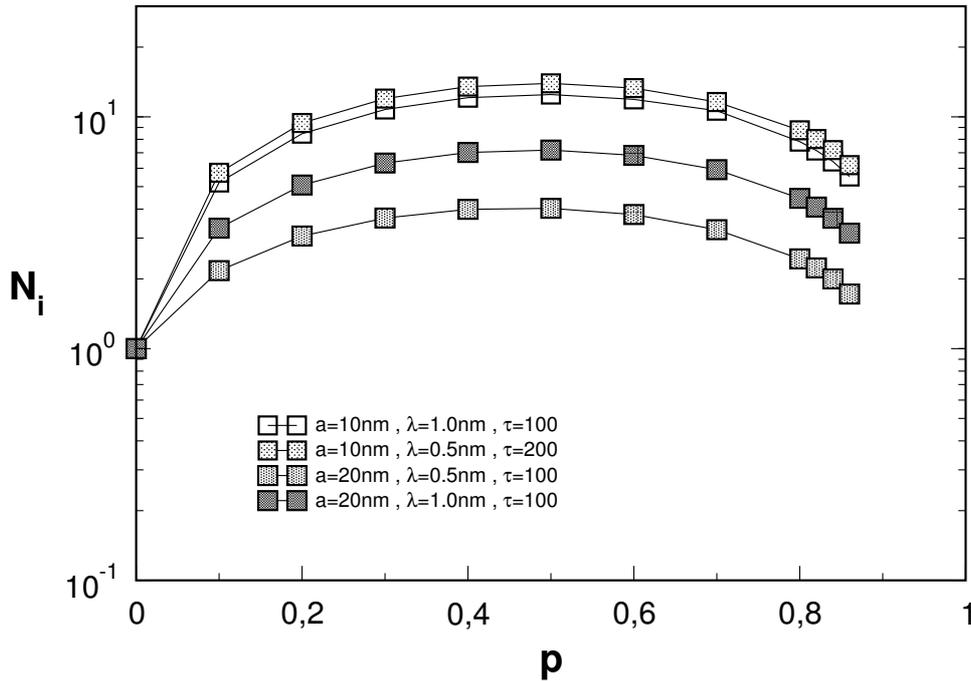


Abbildung 3.13: Anzahl N_i der mobilen Ionen im unendlichen Cluster bei verschiedenen Partikelgrößen D und Randschichtausdehnungen λ in Abhängigkeit vom Isolatorvolumenanteil p .

Bindungen die noch im System perkolieren. Daraus lässt sich folgende Aussagen ableiten: das Verhältnis τ der spezifischen Leitfähigkeiten bestimmt im wesentlichen die Höhe der Kurve, da τ linear in alle Bindungsleitfähigkeiten eingeht. Dagegen geht λ nur linear bei den Σ_1 -Bindungen ein, aber quadratisch bei den Σ_2 -Bindungen. Damit bestimmt λ im wesentlichen die Breite der Kurve. In Abb.3.12 sind die Diffusionskonstanten $D(p)$ für verschiedene Partikelgrößen a , Grenzschichtdicken λ und Leitwertverhältnisse τ gegenübergestellt. Es zeigt sich klar, daß die Variation der Diffusivität und damit die Leitfähigkeit stark von der Partikelgröße abhängt. Gleichzeitig wird die Variation stark vom Verhältnis aus Grenzschichtdicke λ und Partikelabmessung a bestimmt.

Qualitativ kann ein Leitwertanstieg im Fall nanokristalliner Systeme bereits aus der Anzahl mobiler Ionen im unendlichen Cluster prognostiziert werden. Dies ist in Abb.3.13 gezeigt. Hier wurde angenommen, daß im Partikelinneren eines Ionenleiters eine bestimmte Dichte n_0 mobiler Ionen herrscht. Weiter wurde angenommen, daß in den Grenzschichten zwischen Isolator und Ionenleiterpartikeln die Dichte n_g mobiler Ionen größer als im Partikelinneren ist, wobei wieder wie bei den Bindungsleitfähigkeiten eine relative Erhöhung $\tau \equiv n_g/n_0$ angenommen wird. Berücksichtigt wurden nur die mobilen Ionen im unendlichen Cluster. Dabei wurden die Volumenanteile aus Abb.3.7b mit der jeweiligen Dichte n_0 oder n_g multipliziert und die Anzahl über dem unendlichen Cluster aufsummiert. Dieses sehr einfache Modell berücksichtigt jedoch nicht die unterschiedlich hohen Leitfähigkeiten, je nachdem, ob eine direkte Verbindung zwischen zwei Partikeln oder nur eine schwache Verbindung über Kanten oder Ecken besteht. Dies führt dazu, daß ähnlich zur EMA die Kurven sehr breit sind und über einen weiten mittleren p -Bereich flach verlaufen. Diese Bilanzmethode zeigt jedoch schon qualitativ das prinzipielle Ver-

halten eines dispersen Ionenleiters.

Das Problem bei den Modellen ist, daß sie die experimentellen Daten zwar gut im Bereich kleiner Isolatorkonzentrationen beschreiben, jedoch bei hohen Isolatorkonzentrationen zu stark abfallen. Die EMA zeigte bei geringeren Isolatorkonzentrationen weniger Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als dies mit dem vorliegenden Modell erreicht wird, jedoch ist die Übereinstimmung der EMA-Fitfunktion mit den experimentellen Daten bei hohen Isolatorkonzentrationen p für das vorliegende Modell bislang unerreicht. Der Grund dafür liegt in erster Linie in den unterschiedlichen Perkolationsschwellen. Die experimentellen Daten zeigen bei $p = 0.95$ noch eine Leitfähigkeit. Die EMA-Kurve wurde in diesem Fall mit einer *effektiven* Koordinationszahl von $z = 59$ angepasst, was auf eine Perkolationsschwelle von $p_c = (z - 2)/z = 0.966$ führt. Reale Morphologien zeigen, insbesondere bei annähernd gleich großen Partikelabmessungen, jedoch keine so hohe Koordinationszahl. Üblicherweise findet man in realen Systemen eine Koordinationszahl von $k \approx 12$, was einer dichtesten Kugelpackung entspricht. In diesem Fall wäre die Perkolationsschwelle bei $p_c = 1 - 0.198 = 0.802$, also weit unterhalb des experimentell gefundenen Wertes. Selbst die Koordinationszahl des in dieser Arbeit entwickelten Modells ($k=26$) erscheint in diesem Hinblick zu groß.

3.2.2 Beeinflussung der Perkolationsschwelle

Eine mögliche Erklärung wäre die, daß die mobilen Ionen sich nicht nur im Ionenleiter selbst, sowie in den Grenzschichten an den Ionenleitern befinden, sondern auch eine mittlere freie Weglänge in den benachbarten Homogrenzschichten zwischen Isolatorpartikeln haben könnten. Wäre diese freie Weglänge Λ im Bereich der Partikelabmessungen, so müssten auch nicht direkt benachbarte Ionenleiterpartikel mit berücksichtigt werden. Unter der Annahme, daß diese mittlere freie Weglänge vermutlich nur wenige Nanometer groß ist, wäre die Annahme solch permeabler Isolatorgrenzschichten nur im Fall nanokristalliner Materialien realistisch. Im mikrokristallinen Material sind die Grenzschichtlängen dagegen vermutlich viel größer als Λ und damit würden die Isolatorgrenzschichten hier nicht zum Ionentransport zur Verfügung stehen. Im vereinfachten Fall des kubischen Gitters ist die Annahme permeabler Isolatorgrenzschichten nicht ohne weiteres zu motivieren, da alle Partikelabmessungen gleich groß sind. Eine Variation der Partikelgeometrie ließe hier einen größeren Spielraum zu.

Unter der Annahme, daß die Partikel nicht monodispers sind und auch keine kugelige oder kugelförmige Gestalt besitzen, sondern am ehesten noch die Form eines Polyeders haben, läßt sich das System gut durch ein sog. *Voronoi-Netzwerk* beschreiben. In Abb.3.14 ist ein solches System gezeigt. Hier wurden Punkte in einem Quadratgitter zufällig besetzt, wobei nur wenige Punkte gewählt wurden. Aus diesen Punkten werden im Uhrzeigersinn alle benachbarten Plätze innerhalb eines Radius $r(t)$ besetzt, wobei t den jeweiligen Simulationsschritt angibt. Dadurch wachsen aus den Punkten Zellen heraus. Dies wird für jeden Punkt durchgeführt. Nach jedem Durchlauf t wird $r(t)$ um eins erhöht. Plätze, die bereits von einer Zelle besetzt sind, können nicht weiter besetzt werden. Dadurch wachsen die Zellen bei Kontakt mit einer benachbarten Zelle nur noch entlang der Kontaktfläche, bzw. senkrecht zur Verbindungslinie der Ursprungspunkte. Der Wachstumsprozeß wird so lange fortgeführt, bis das gesamte System aus besetzten Git-

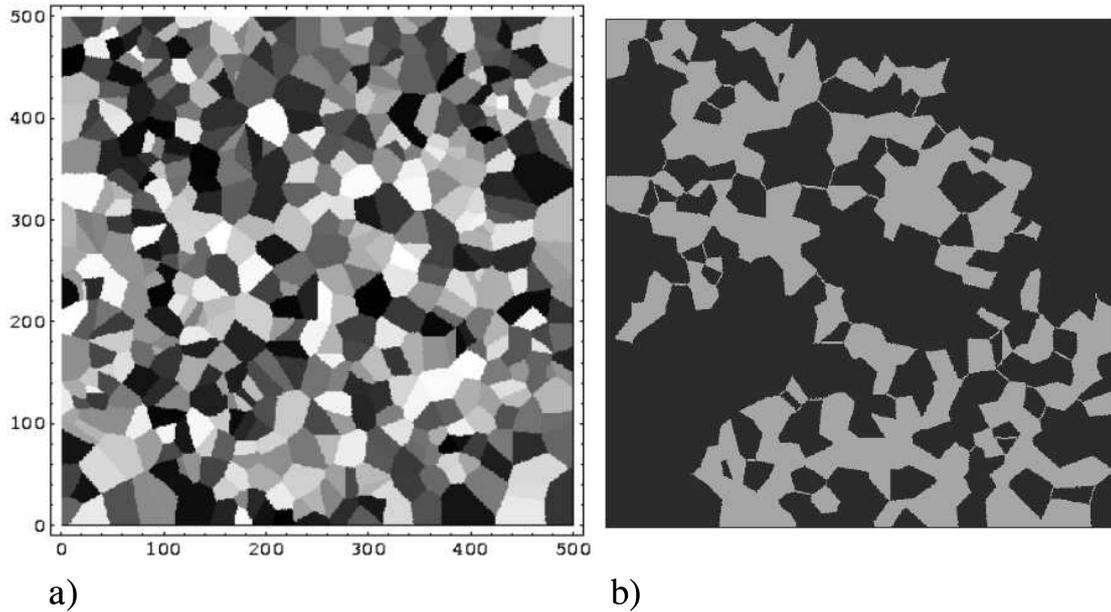


Abbildung 3.14: (a) Voronoi Netzwerk auf einem Quadratgitter. Die einzelnen Partikel sind zufällig eingefärbt. (b) Unendlicher Cluster (hell) eines Voronoi-Netzwerks an der Perkolationschwelle. Zusätzlich werden Grenzschichten benachbarter isolierender Partikel als permeabel für diffundierende Ionen und damit als indirekt verbindend betrachtet, wenn die Länge der Grenzschicht kleiner als eine vorgegebene Länge Γ ist.

terpunkten besteht. Das Vorgehen ist ähnlich zur Konstruktion einer Wigner-Zeit-Zelle eines ungeordneten Punktgitters. Jeder Gitterpunkt ist nun einer bestimmten Zelle zugeordnet. Den Zellen können nun bestimmte Eigenschaften zugeordnet werden. Im Fall der dispersen Ionenleiter ist dies die Materialsorte. Die Zellen werden unabhängig von Größe und Form mit einer Wahrscheinlichkeit p als Ionenleiter und mit einer Wahrscheinlichkeit $1 - p$ als Isolator betrachtet. Die Verwendung eines Gitters hat den Vorteil, daß nun der gleiche Clustersuchalgorithmus wie im zuvor beschriebenen Modell verwendet werden kann, um den unendlichen Cluster zu identifizieren. In Abb.3.14a ist zu sehen, daß die Grenzschichten sehr unterschiedliche Längen aufweisen. Im folgenden wurde für ein zweidimensionales Voronoi-Netzwerk die Perkolationschwelle ermittelt, wobei nicht direkt benachbarte Ionenleiterpartikel als verbunden angenommen wurden, wenn sie durch eine Grenzschicht zweier Isolatorpartikel getrennt sind, deren Grenzschicht eine bestimmte Länge Γ unterschreitet. Diese als permeabel angesehenen Grenzschichten sind in Abb.3.14b als Linien zu erkennen. Ohne diese Linien zeigt das System keinen unendlichen Cluster. In Abb.3.15a ist die Perkolationswahrscheinlichkeit als Funktion von der Ionenleiterkonzentration p aufgetragen. Die Perkolationschwelle liegt im Fall direkter Kontakte bei $p_c \approx 0.52$, was in guter Näherung dem Wert der Perkolationschwelle für die Platzperkolation in einem Dreiecksgitter entspricht. Im Dreiecksgitter ist die Koordinationszahl $k = 6$, was auch der mittleren Koordinationszahl im vorliegenden Voronoi-Modell entspricht ($\bar{k} \approx 6$). Für permeable Isolatorgrenzflächen unterhalb des 0.625-

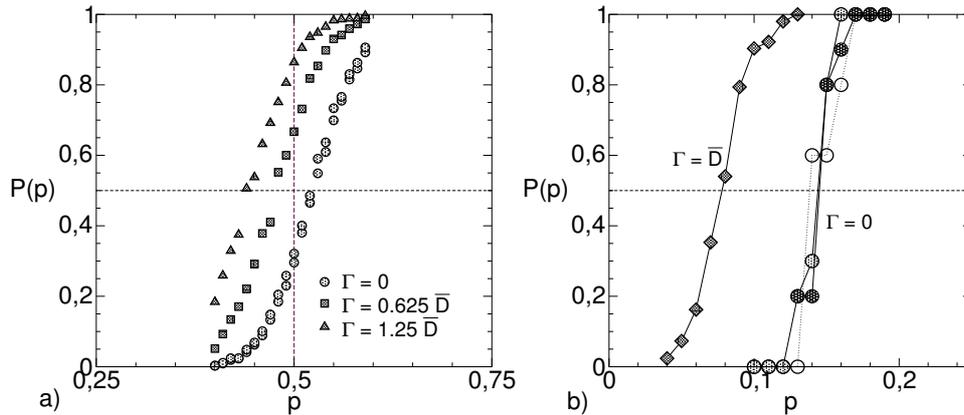


Abbildung 3.15: Perkolationswahrscheinlichkeit als Funktion des Anteils von Ionenleitenden Partikeln für (a) zwei und (b) dreidimensionale Voronoistrukturen. Hier wurden Isolatorgrenzschichten, deren Länge Γ einen bestimmten Wert unterschreiten und die zwei Ionenleiterpartikel miteinander verbinden, als permeabel für eine Ionendiffusion betrachtet. Durch diese Annahme verringert sich die Perkolationschwelle signifikant zu kleineren Werten, d.h. es wird weniger ionenleitendes Material benötigt um trotzdem noch eine Leitfähigkeit zu beobachten.

fachen der mittleren Partikelabmessung wird die Perkolationschwelle von $p_c \approx 0.52$ auf $p_c^* \approx 0.45$ abgesenkt. Dabei soll der Stern andeuten, daß es sich hierbei um die Perkolationschwelle für eine *indirekte* Perkolation über die permeablen Isolatorgrenzschichten handelt. Bei dem 1.25-fachen der mittleren Partikelabmessung ist die Perkolationschwelle auf $p_c^* \approx 0.4$ abgesunken.

Diese Untersuchung wurde auf dreidimensionale Voronoisysteme erweitert, wobei nun aber aus Gründen der Einfachheit alle Isolatorgrenzschichten als permeabel angesehen wurden, die mit mindestens zwei Ionenleiterpartikeln in Kontakt stehen und diese somit indirekt verbinden. Die Partikelvolumina zeigen ähnlich den realen Systemen eine asymmetrische Volumenverteilung (Abb.3.16a) und eine gaußförmige Verteilung lokaler Koordinationszahlen um einen Mittelwert von $\bar{k} = 15.73$, der über dem Wert der Koordinationszahl einer dichtesten Kugelpackung liegt, was möglicherweise auf die teilweise starke Anisotropie der Partikel zurückzuführen ist. Für Voronoi Systeme wurde eine Koordinationszahl von $\bar{k} = 15.54$ berichtet [84]. Für den direkten Kontakt zwischen den Partikeln ergibt sich hier eine Perkolationschwelle von $p_c \approx 1 - 0.14 = 0.86$. Die Berücksichtigung permeabler Isolatorgrenzschichten führt dann zu einer Änderung der Perkolationschwelle auf $p_c \approx 1 - 0.07 = 0.93$ (Abb.3.15b).

Das Konzept der permeablen Isolatorgrenzflächen wurde zum Abschluß noch auf das kubische Gitter mit Koordinationszahl $k = 26$ angewendet. Berücksichtigt man nur Grenzflächen (analog zu den Σ_1 -Bindungen), nicht aber lineare Grenzschichten (entlang der gemeinsamen Kante von vier Isolatorpartikeln, analog zu den Σ_2 -Bindungen), so erhöht sich die Koordinationszahl auf $k^* = 56$, was bereits in der Nähe der in der EMA zum Fit der experimentellen Daten verwendeten effektiven Koordinationszahl von $z = 59$ ist. Abb.3.17a zeigt die als permeabel angenommenen Grenzschichten, welche nicht direkt benachbarte Ionenleiterpartikel indirekt verbinden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die isolierenden B_2O_3 Partikel in Abb.3.17a nicht dargestellt. Bei di-

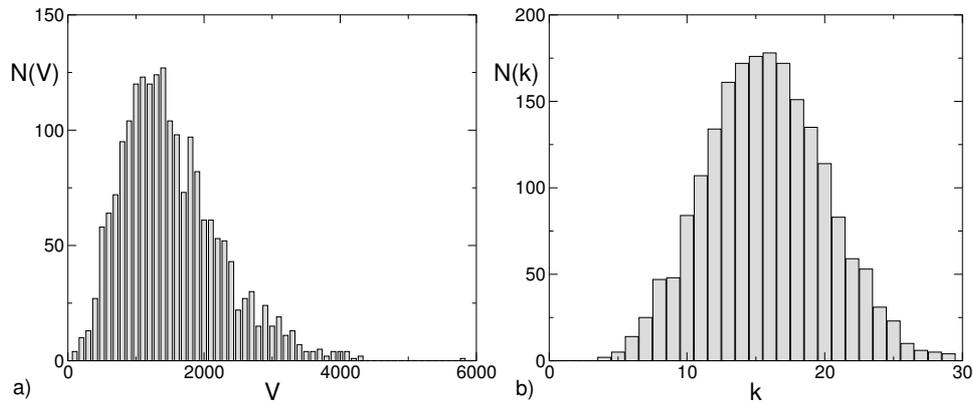


Abbildung 3.16: Voronoisystem auf einem Gitter mit 150^3 Gitterpunkten mit 2000 Voronoizellen. a) Verteilung der Partikelvolumina. b) Verteilung der lokalen Koordinationszahl. Die mittlere Koordinationszahl beträgt $\bar{k} = 15.73$.

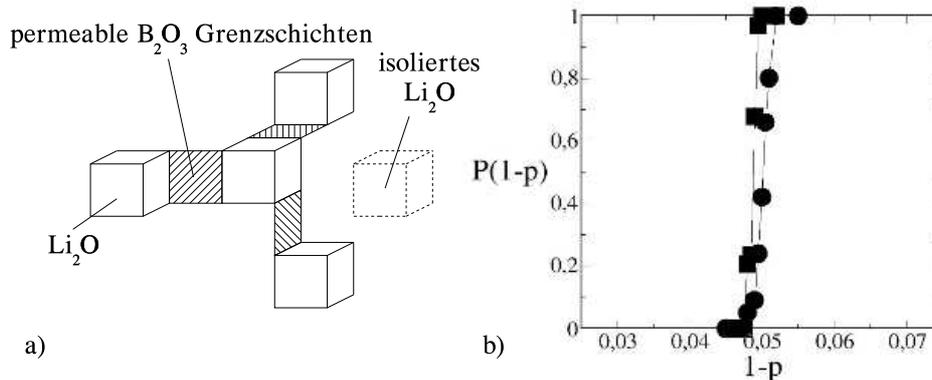


Abbildung 3.17: (a) Skizze der als permeabel betrachteten Isolatorgrenzschichten im kubischen Gitter. (b) Perkolationswahrscheinlichkeit für ein kubisches Gitter mit permeablen Isolatorgrenzflächen (vgl. Abb.3.15b). Kreise : Gitter aus 128^3 Plätzen, Quadrate: Gitter aus 300^3 Plätzen.

rektem Kontakt lag die Perkolationschwelle bei $p_c = 1 - 0.097 = 0.903$. Werden die Ionenleiterpartikel durch permeable Grenzschichten nach Abb.3.17a indirekt verbunden, verändert sich die Perkolationschwelle auf $p_c^* \approx 1 - 0.05 = 0.95$, was im Bereich der experimentellen Ergebnisse liegt.

Ob die mobilen Ionen auch in der Grenzschicht des Isolatormaterials bzw. dessen Grenzschichten ausreichend beweglich sind, um leitfähige bzw. permeable Verbindungen zwischen den nicht direkt benachbarten Ionenleiterpartikeln herzustellen, müsste experimentell geklärt werden, indem direkt die Diffusion der Ionen im Isolatormaterial untersucht wird. Sind die Grenzschichten zu lang, wie z.B. bei mikrokristallinen Materialien, so können die Ionen die besagten Grenzschichten nicht mehr durchqueren, was zur Konsequenz hätte, daß mikro- und nanokristalline Materialien prinzipiell unterschiedliche Perkolationschwellen aufweisen müssten.

Der Einfluß von Poren ist in dem vorgestellten Modell nicht berücksichtigt worden.

Es ist jedoch naheliegend, daß der Einfluß von Poren eher zu einem schnelleren Abbruch der Leitfähigkeit führen sollte. Weitere zu untersuchende Punkte wären unterschiedliche Verteilungskurven für die Partikelabmessungen der jeweiligen Materialien sowie unterschiedliche Formanisotropien, welche dazu führen könnten, daß die Partikel nicht stochastisch sondern schwach korreliert verteilt werden, was möglicherweise einen Einfluß auf die Perkolationsschwelle haben könnte.

3.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Perkolation von Grenzschichten und die sich daraus ergebende Änderung der Leitfähigkeit eines Kompositsystems aus einem Ionenleiter und einem Isolator untersucht. Dabei wurde davon ausgegangen, daß sich zwischen Isolator und Ionenleiter eine Grenzschicht mit erhöhter Leitfähigkeit ausbildet, welche ihren Ursprung in der defektinduzierten höheren Dichte mobiler Ionen hat. Es wurde ein Modell entwickelt, welches die Partikelgröße, Randschichtdicke und das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten direkt berücksichtigt und keine weiteren frei wählbaren Parameter mehr besitzt. Ausgangspunkt war dabei ein einfaches kubisches Gitter. Aus den Gitterplätzen wurde analog zum Brick-Layer Modell ein Bindungsgitter modelliert, welches die aus den geometrischen Daten gewonnenen Widerstandswerte enthält. Die Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit wurde dabei auf ein Diffusionsproblem zurückgeführt und im Rahmen von Random Walk Simulationen gelöst. Die experimentellen Ergebnisse konnten damit qualitativ (für geringe Isolatorkonzentrationen auch quantitativ) nachvollzogen werden. Das Modell konnte jedoch nicht auf direktem Wege die experimentell gefundenen ungewöhnlichen Perkolationsschwellen erklären. Hier wurde über eine Voronoikonstruktion ein erweitertes Modell entwickelt, welches annimmt, daß mobile Ionen eine mittlere freie Weglänge in kurzen Isolatorgrenzschichten besitzen und so die Perkolationsschwelle herabgesetzt wird. Die damit erhaltenen Perkolationsschwellen stimmen mit den experimentell gefundenen Werten in guter Näherung überein.

Auf den Modellen mit indirekten permeablen Grenzschichten wurden keine Random Walk Simulationen durchgeführt, da keine experimentellen Daten für eine Ionendiffusion in Isolatorgrenzschichten vorliegen. Hier müsste ad hoc eine effektive spezifische Leitfähigkeit angenommen werden, und das Modell hätte somit einen frei wählbaren Parameter, welcher an die experimentellen Daten angepasst werden müsste. Hier wären experimentelle Untersuchungen notwendig, um zu klären, ob eine Ionendiffusion in kurzen Isolatorgrenzschichten stattfinden kann, und wenn ja, wie groß die mittlere freie Weglänge ist, die die kritische Länge für die permeablen Grenzschichten festlegt. Außerdem müssten Werte für die spezifischen Leitfähigkeiten vorliegen. Das Modell würde von einem Drei-Komponenten System (Ionenleitervolumen, Isolator und Grenzschicht) auf ein Vier-Komponenten System (zusätzlich noch die permeablen Isolatorgrenzschichten) übergehen.

Die experimentell gefundene niedrige Perkolationsschwelle spricht für ein solches Bild. Bisher sind jedoch keine weiteren Anzeichen für eine Ionendiffusion in Isolatorgrenzschichten gefunden worden. Man erwartet, daß die energetisch veränderte Umgebung des Isolators zu einer Änderung in der Gleichstromaktivierungsenergie führen müsste.

Die Aktivierungsenergie ist jedoch über den gesamten Konzentrationsbereich annähernd konstant und nicht von der Zusammensetzung des Komposits abhängig. Desweiteren müssten genauere Kenntnisse über die mikroskopische Struktur der Grenzschichten und die Ionendiffusion in den Grenzschichten vorliegen. Bei genauer Kenntnis der Morphologie des Kompositsystems könnte auch geklärt werden, ob die Partikel tatsächlich statistisch verteilt sind, oder ob aufgrund verschiedener Formanisotropien der jeweiligen Partikel unterschiedlicher Materialsorte die Perkolationsschwelle verändert wird. Hierbei könnte das in dieser Arbeit entwickelte Voronoi Modell als Ausgangspunkt dienen.

Kapitel 4

Perkolation und sensorische Eigenschaften gassensitiver Schichten

4.1 Einführung

Sensoren wandeln physikalische, biologische oder chemische Meßgrößen zumeist in elektrische Signale um. Vor 50 Jahren entdeckten Brattain und Bardeen [85] und Heiland [86], daß die Adsorption eines Gases auf einer Halbleiteroberfläche zu einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Halbleitermaterials führt. Damit war der Grundstein für eine Fülle von Entwicklungen gelegt, die dazu geführt haben, daß heute eine Vielzahl von Gassensoren auf dieser Basis hergestellt werden. Diese Bauteile haben eine technologisch große Relevanz zum Beispiel zum Nachweis von toxischen oder explosiven Gasen. Da das Nachweisprinzip letztlich auf einer chemischen Reaktion zwischen Festkörperoberfläche und Gas beruht [87, 88, 89, 90, 91, 92, 56], werden Materialien mit einem hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, letztlich also einer hohen Porosität, benötigt [87]. Prinzipiell bieten Pulver als Ausgangssubstanz diese Eigenschaften und haben zudem den Vorteil, einfach und preisgünstig herstellbar zu sein. Um jedoch mechanisch stabile Bauteile zu erhalten, die sich zudem mit Elektroden kontaktieren lassen, kann das Pulver nicht direkt verwendet werden, sondern wird bei hohen Temperaturen zu einem hochporösen Material versintert. In dem Netzwerk aus versinterten Partikeln nutzt man die starke Variation der Leitfähigkeit an den Partikelgrenzen aus, um eine möglichst signifikante Leitwertänderung bei Änderung der Konzentration eines vorhandenen reaktiven Gases zu erhalten [93].

Unterhalb der Partikeloberfläche bildet sich durch die Adsorption und anschließende Ionisation von Sauerstoff eine an Ladungsträgern verarmte Randschicht, deren Dicke in der Größenordnung der Debye-Länge¹ liegt, und die prinzipiell vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Je nach Partikelgröße und Stärke der Versinterung können sich dabei ohmsche Kontakte [94] oder Schottky-Barrieren [95, 96, 97, 98, 99] in den Partikelkontakten bilden, die einen unterschiedlichen funktionellen Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Konzentration eines reaktiven Gases zeigen [100, 87]. Dabei kann das Material

¹Die Debye-Länge definiert die Abklinglänge mit der die Anhäufung von Ladungen um einen Defekt innerhalb einer Raumladungsschicht abfällt.

als ein Widerstandsnetzwerk betrachtet werden, in dem die einzelnen Widerstände unterschiedlich stark ausgeprägte Kennlinien² haben.

Systematische Untersuchungen des Zusammenhangs von Partikelgröße und gasmodulierter Leitfähigkeitsvariation gehen zurück auf Yamazoe [94], der für n-leitende nanokristalline Materialien gezeigt hat, daß die Variation der Leitfähigkeit mit der Konzentration eines reduzierenden Gases mit abnehmender Partikelgröße stark zunimmt. Die Leitfähigkeit des Materials wird von vielen Autoren auch mit dem Zustandekommen mehrerer paralleler leitfähiger Pfade im Material (ideale Pfade) in Verbindung gebracht und letztlich als ein Perkulationsproblem aufgefasst [101, 100, 102]. Insbesondere finden sich hier Überlegungen zur Mikrostruktur wie Versinterungsstärke, Partikelgrößen und Porosität [109] sowie die Interpretation von Meßergebnissen auf der Basis von Perkulationseffekten [103, 110]. Ein kurzer Exkurs in die Perkulationstheorie wurde bereits im zweiten Kapitel eingeführt. Dort wurden die relevanten Größen bereits ausführlich vorgestellt. Kürzlich wurden Perkulationsaspekte im Zusammenhang mit Pfaden in Mischsystemen aus n- und p-leitenden Materialien diskutiert [104, 105, 106, 107], wobei ein auf bestimmte Gase selektives Verhalten von der Zusammensetzung der Partikelketten abhängt.

Bei allen Betrachtungen wurde bisher allerdings angenommen, daß sich das System prinzipiell oberhalb der Perkulationsschwelle befindet. Quantitative Untersuchungen der gasmodulierten Leitfähigkeit in Form von numerischen Berechnungen beschränken sich auf die Betrachtung eines einzelnen Partikelkontakts, der stellvertretend für das gesamte Material die gasmodulierte Leitfähigkeitsvariation beschreiben soll [108, 95]. Dies setzt a priori voraus, daß jedes Partikel und somit jede Partikelverbindung prinzipiell leitfähig ist. Jedoch können, wie in diesem Kapitel gezeigt wird, unter Umständen einzelne Partikel mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit einen isolierenden Zustand annehmen, und somit zu Perkulationseffekten führen³. Die voranschreitenden Möglichkeiten der Materialpräparation erlauben immer kleinere Partikelgrößen, und so stellt sich die Frage, ob sich tatsächlich alle Partikel in einem leitfähigen Zustand befinden, oder ob einige der Partikel komplett an Ladungsträgern verarmt sind [98, 109] und somit einen isolierenden Zustand einnehmen. Tatsächlich treten gelegentlich Fälle auf, bei denen Sensoren erst ab einer bestimmten Schwellkonzentration eines reaktiven Gases eine signifikante Leitfähigkeit zeigen [111]. Dabei kann sich u.U. im Gegensatz zu herkömmlichen Sensoren eine stark erhöhte Variation der Leitfähigkeit zeigen [112], was auf einen klassischen Perkulationseffekt hindeutet. Leider werden solche Ergebnisse nur selten in der Fachliteratur berichtet. Perkulationseffekte sind an sehr kleine Partikelgrößen und eine hohe strukturelle Unordnung geknüpft und deshalb nur in wenigen Materialien beobachtbar. Ob Perkulationseffekte auftreten, hängt stark von der Elektronendichte und der Größe der Partikel ab. Oft finden sich Partikel mit Abmessungen im Bereich von 20-70nm, die in dichten dreidimensionalen Netzwerkstrukturen versintert sind. Dann können keine Perkulationseffekte auftreten, da die Partikel überwiegend leitfähig sind und das Netzwerk eine relativ hohe Koordinationszahl (Anzahl nächster Nachbarn) aufweist. Zudem werden oft sog. interdigital strukturierte Elektroden (Fingerstruktur) verwendet, die aufgrund ihres Aufbaus eine sehr große Elektrodenbreite (mehrere mm) bei gleichzeitig sehr kleinem

²Leitfähigkeit als Funktion der Gaskonzentration

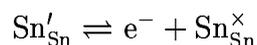
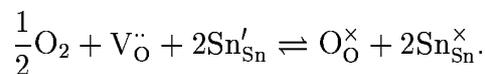
³Im vorliegenden Fall ist diese Wahrscheinlichkeit abhängig von der Partikelgröße sowie weiteren morphologischen Parametern.

Elektrodenabstand aufweisen [113]. Dies führt dazu, daß die Perkolationschwelle bei der Verwendung von interdigital strukturierten Elektroden stark abgesenkt wird. Diese kann so gering sein, daß sich das System trotz kleiner Partikel, bei denen eine überwiegende Anzahl komplett an Ladungsträgern verarmt sind, oberhalb dieser effektiven Perkolationschwelle befindet so daß kein Perkolationsübergang beobachtbar ist⁴. Unerwünschte Perkolations-effekte können mittels der Ausnutzung von finite-size Effekten somit ausgeschaltet werden [114].

4.2 Sensitivitätsmechanismen in polykristallinen Metalloxiden

4.2.1 Randschichteffekte

Als Materialien für gassensitive Applikationen dienen meist halbleitende Metalloxide wie Ga_2O_3 , TiO_2 oder SnO_2 . Bei diesen Materialien führt ein Sauerstoffdefizit im Kristallgitter zur n-Leitung [88, 89, 87]. Die Sauerstofflücken wirken dabei als Donatoren. Bei hohen Temperaturen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Sauerstofflücken im Kristallvolumen und dem Sauerstoffpartialdruck der Umgebung ein. Dies bedeutet letztlich, daß die Stöchiometrie des Materials grundsätzlich vom Sauerstoffgehalt der Umgebungsumgebung abhängt [87, 56]. Für das Metalloxid SnO_2 lautet die Gleichgewichtsreaktion zwischen Kristallgitter und Umgebungssauerstoff⁵



Ein idealer, unendlich ausgedehnter Halbleiterkristall zeigt zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband eine Energielücke in der Größenordnung von ca. 3,5eV. Inmitten der Bandlücke liegt dabei die Fermienergie⁶. Sobald Donatoren (z.B. in Form von Sauerstofflücken) im Kristall existieren, verschiebt sich die Fermienergie zum Leitungsband hin.

Die Oberfläche eines Festkörpers stellt eine Störung der Gitterperiodizität dar. Quantenmechanische Berechnungen zeigen, daß dies zu lokalisierten diskreten Energieniveaus (Oberflächenzuständen) führt, welche oft in der Bandlücke liegen und meist sehr scharf verteilt sind, so daß sie näherungsweise als ein diskretes Energieniveau betrachtet werden

⁴Gedankenexperiment: Man stelle sich ein System aus $L \times d$ Partikeln vor, bei dem die Partikel mit einer Wahrscheinlichkeit p leitend sind. Läßt man $L \rightarrow \infty$ und $d \rightarrow 1$ gehen, so reicht bereits ein leitendes Partikel aus, um das System perkolieren zu lassen. In diesem Spezialfall geht die Perkolationschwelle gegen null, $p_c \rightarrow 0$.

⁵Im folgenden wird die sog. *Kröger-Vink*-Notation verwendet. Dabei steht der Index für das Element, welches im idealen Kristall normalerweise auf dem betrachteten Gitterplatz sitzt. V steht für vacancy (Leerstelle). Ein \times bedeutet Ladungsneutralität, ' steht für eine negative Überschubladung und \cdot für eine positive Überschubladung (im Vergleich zum neutralen Gitter).

⁶Die Fermienergie ist definiert als die Energie, bis zu der nach der Quantenstatistik die Energieniveaus bei einer Temperatur von $T = 0\text{K}$ besetzt sind.

können [88]. Alleine betrachtet (ohne Adsorbate auf der Oberfläche) liegen diese Energieniveaus jedoch nicht bei der gleichen Energie wie die Fermi-Energie im Inneren des Kristalls (vgl. Abb. 4.1a), so daß ein Ladungsaustausch zwischen Oberflächenzuständen und Kristallinnerem stattfindet. Zudem adsorbiert Umgebungssauerstoff auf der Halbleiteroberfläche unter Besetzung der Oberflächenzustände, was zu einem weiteren Ladungsaustausch führt. Die Oberflächenladung wird kompensiert, indem sich unterhalb der Halbleiteroberfläche eine an Ladungsträgern verarmte Randschicht bildet, deren Dicke prinzipiell von der Oberflächenbedeckung mit adsorbiertem Sauerstoff abhängt (vom Sauerstoff besetzte Adsorptionsplätze bzw. Oberflächenzustände). Durch die induzierte Oberflächenladung entsteht eine Doppel-Ladungsschicht mit positiv geladenen Donatoren innerhalb der Verarmungsrandschicht und den negativ geladenen Oberflächenzuständen. Die Ladungen im Kristallinneren gleichen sich aus. Die nicht-kompensierten Ionen innerhalb der Verarmungsrandschicht haben eine Dichte von

$$N_i = N_D - N_A.$$

Dabei ist N_D die Dichte der Donatoren, N_A ist die Akzeptordichte. Durch die Adsorption von Sauerstoff auf einer SnO_2 -Oberfläche sammeln sich Elektronen an der Oberfläche, die dort lokalisiert (getrappt) werden und nicht mehr zum Ladungstransport zur Verfügung stehen. Es bildet sich eine Oberflächenladung qN_s , wobei q die Elementarladung und N_s die Anzahl besetzter Adsorptionsplätze auf der Oberfläche ist. Innerhalb der Raumladungszone (Verarmungsrandschicht) führt dies zu einer Bandverbiegung nahe der Oberfläche, die durch die *Poisson-Gleichung* beschrieben wird

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} N_i. \quad (4.1)$$

Dabei ist Φ das elektrische Potential, x der Abstand in Kristallvolumen zur Oberfläche, ϵ_r ist die relative Dielektrizitätskonstante des Materials⁷ und ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante⁸.

Die Adsorption von Sauerstoff wird letztlich durch diese Bandverbiegung begrenzt. Der Sauerstoff wird nur solange ionosorbiert bis die Fermienergie auf das Niveau der Oberflächenakzeptoren abgesunken ist (Abb. 4.1b). Diesen Gleichgewichtsmechanismus nennt man *Fermi-level pinning* [88]. Das Energieniveau der Oberflächenzustände bestimmt somit die Fermienergie des Systems. Diese Limitierung führt zu einem max. Wert qV_s von ca. 0,5 bis 1 eV [88]. Die Höhe dieser durch die Bandverbiegung entstandenen *Schottky-Barriere* läßt sich durch zweifaches Integrieren der Poissiongleichung, Gl.(4.1), berechnen:

$$V_s = \frac{q N_D \lambda^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0}. \quad (4.2)$$

Hierbei wurde als Randbedingung angenommen, daß $d\Phi/dx$ nach einer Strecke $x \geq \lambda$ gleich Null ist, d.h. daß das Band im Kristallinneren flach verläuft. Außerdem gilt für n-leitende Materialien $N_i = N_D$. Ferner stellt λ die Dicke der Verarmungsrandschicht dar,

⁷Für SnO_2 wurde in dieser Arbeit für ϵ_r ein Wert von 13.5 angenommen. In [115] findet sich ein Wert von $\epsilon_r = 14 \pm 2$, und in [87] wurde $\epsilon_r \approx 11.3$ angenommen.

⁸ $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$

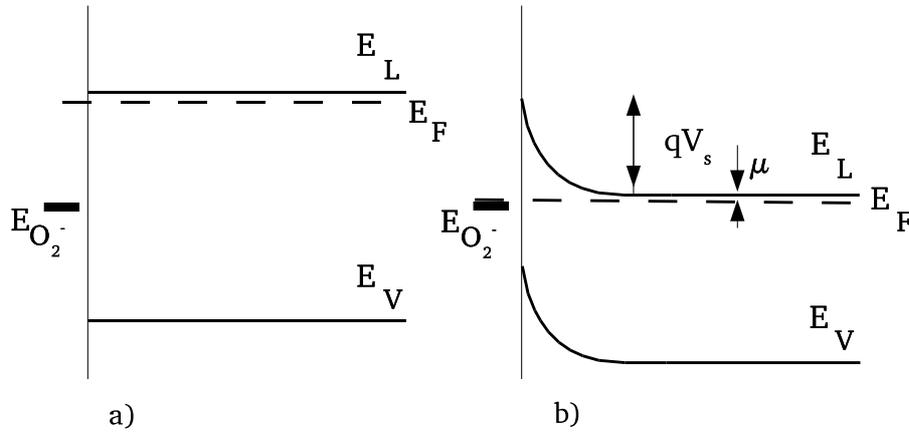


Abbildung 4.1: Bandschema. a) Situation ohne adsorbierten Sauerstoff, b) Bandverbiegung an der Oberfläche und Fermi-Level pinning. E_L , E_V bezeichnen Leitungs- und Valenzband, μ bezeichnet das chemische Potential. Nach [88].

N_D ist die Donatorendichte. Die Dicke der Verarmungsrandschicht ist in der Größenordnung der Debye-Abschirmlänge

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{e^2 n_b}},$$

wobei n_b die Elektronendichte im Kristallinneren und T die Temperatur darstellt. Die Dicke λ der Verarmungsrandschicht hängt von der anfänglichen Bedeckung mit ionisorbiertem Sauerstoff N_O^0 und der Bedeckung N_r mit einem chemisorbierten, reduzierenden Gas ab. Als Abschätzung für die Dicke der Randschicht in Abhängigkeit der anfänglichen Bedeckung gilt [108]

$$\lambda = \frac{N_O^0 - N_r}{N_D}. \quad (4.3)$$

Innerhalb dieser Verarmungsrandschicht ist die Elektronendichte n_d sehr viel kleiner als im Kristallvolumen, wobei n_d mit V_s über

$$n_d = n_b \exp\left(-\frac{q V_s}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

zusammenhängt [108]. Wegen $N_D \lambda = N_s$ führt die Lösung der Poissongleichung zur *Schottky-Approximation* für das Oberflächenpotential

$$V_s = \frac{q N_D \lambda^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0} = \frac{q N_D N_s^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0 N_D^2} = \frac{q N_s^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0 N_D}. \quad (4.5)$$

Eine Limitierung von $q V_s$ führt somit zwangsläufig zu einer Limitierung von N_s , also einem *Bedeckungslimit*. In [87] wird gezeigt, daß typische Werte von $\epsilon_r \epsilon_0 \approx 10^{-12} \text{Fcm}^{-1}$, $N_D \approx 10^{18} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$ und $q V_s \approx 1 \text{eV}$ (Werte aus [87]) für diese als *Weisz-Limit* bekannte Maximalbedeckung einen Wert von $N_{O,max}^0 \approx 10^{13} \text{cm}^{-2}$ und einen Wert $\lambda \approx$

1 – 100nm für die Dicke der Verarmungsrandschicht liefern.

Adsorption von Akzeptoren oder Donatoren auf der Oberfläche beeinflusst die Verarmungsrandschicht durch Extraktion von Ladungsträgern aus dem Kristallvolumen bzw. Injektion von Ladungsträgern in das Kristallvolumen. Reduzierend wirkende Gase wie CO adsorbieren auf der Oberfläche und reagieren mit dem adsorbierten Sauerstoff bzw. dem Gittersauerstoff (Oxidation von CO, Reduktion des Kristallgitters). Hierdurch werden die vorher durch den adsorbierten Sauerstoff gebundenen Elektronen frei, der Leitwert des SnO₂ steigt an [114].

4.2.2 Adsorptionsprozesse

Die bei der Adsorption angelagerten Moleküle können elektrostatisch oder chemisch gebunden sein. Die Adsorption spielt sich dabei nicht nur an der sichtbaren Oberfläche der gassensitiven Schicht ab, sondern auch in den Hohlräumen von porösen Schichten, soweit diese für das Adsorbat zugänglich sind.

Physisorption

Als *Physisorption* wird eine schwache elektrostatische Wechselwirkung (Bindungsenergie 0.1 bis 0.5 eV/Teilchen) zwischen Adsorbat und den Atomen der Adsorptionsoberfläche bezeichnet, wobei ein sich der Oberfläche näherndes Molekül diese polarisiert [88, 91] und letztlich über van-der-Waals Kräfte oder dipolare Wechselwirkung gebunden wird [90]. Bei dieser Form der Adsorption bleiben die Struktur sowie die elektronischen Eigenschaften von Adsorbat und Oberfläche erhalten [90]. Die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und den Atomen der Festkörperoberfläche läßt sich durch ein Zweiteilchenpotential beschreiben, welches aus abstandsabhängigen Anteilen eines Anziehungspotentials und eines Abstoßungspotentials besteht [88, 90]. Die abstoßende Wirkung läßt sich dabei durch das *Pauli-Prinzip*⁹ und die anziehende Wirkung halbklassisch durch elektrostatische Anziehungskräfte¹⁰ erklären. Das sich aus anziehender ($E_{attr.} \propto r^{-6}$) und abstoßender ($E_{rep.} \propto r^{-12}$) Wechselwirkung zusammensetzende Zweiteilchenpotential bildet das sog. *Lennard-Jones-Potential*

$$E_{pot} = E_{attr.} + E_{rep.} \propto 4E_x \left[-\left(\frac{z}{r}\right)^6 + \left(\frac{z}{r}\right)^{12} \right],$$

wobei z der Nulldurchgang der potentiellen Energie und E_x ein Parameter ist. Die Ruhelage liegt bei $z_0 = 1.12z$, wobei die Tiefe der Potentialmulde gerade $-E_x$ ist. Im Lennard-Jones-Potential der Physisorption ist die Energie des Systems *Adsorbat/Festkörper* weit weg von der Oberfläche gleich Null (Abb. 4.2). Der repulsive Anteil des Potentials verhindert eine beliebige Annäherung des Adsorbats an die Oberfläche. Der Gleichgewichtszustand entspricht dem Potentialminimum mit einem Abstand z_{phys} zu der Festkörperoberfläche. Zur Desorption physisorbierter Teilchen muß dann die Energie E_{phys} aufgebracht werden. Physisorption entsteht wegen der geringen Stärke der Wechselwirkung

⁹Antisymmetrisierungsprinzip bei Mehrteilchensystemen.

¹⁰Verursacht durch fluktuierende Ladungsverteilungen (disperse Wechselwirkung).

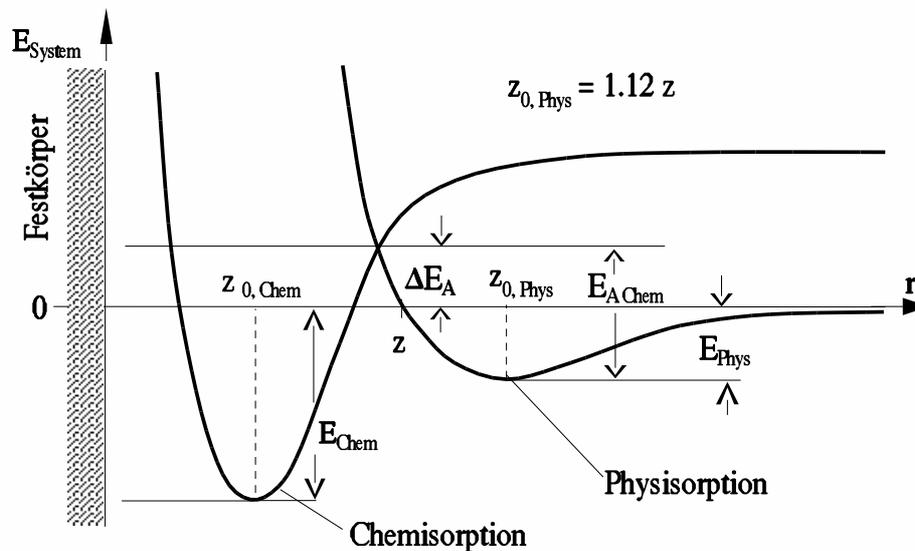


Abbildung 4.2: Lennard-Jones-Potential für Physisorption und Chemisorption. Die Physisorption kann ein möglicher Anfangszustand für eine nachfolgende Chemisorption sein.

hauptsächlich bei niedrigen Temperaturen. Daraus folgt, daß die durch Physisorption verursachte Oberflächenbedeckung Θ bei niedrigen Temperaturen hoch, bei hohen Temperaturen hingegen gering ist. Die Physisorption kann einen möglichen Anfangszustand (*precursor*) für eine nachfolgende Reaktion mit Ladungsaustausch (*charge transfer model*) durch eine Chemisorption (s.u.) darstellen [116]. Hierzu muß nach erfolgter Physisorption eine Aktivierungsenergie von $E_{A,Chem}$ (vgl. Abb. 4.2) aufgebracht werden.

Chemisorption

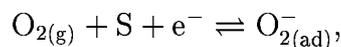
Eine stärkere, chemische Bindung des Adsorbats an den Festkörper tritt über eine *Ionosorption* oder *dissoziative Chemisorption* ein. Als *Chemisorption* werden Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche mit Bindungsenergien von mehr als 0,5 eV / Teilchen bezeichnet. Solche starken Wechselwirkungen können die räumliche Anordnung der Oberflächenatome beeinflussen. Die Chemisorption kann einerseits *molekular* ablaufen, andererseits kann die Chemisorption von Molekülen bei höheren Temperaturen zu deren Dissoziation an der Oberfläche führen (dissoziative Chemisorption) [90]. Um zu dissoziieren muß dem Molekül die Dissoziationsenergie zugeführt werden. *Kovalente* Bindungen bilden sich bevorzugt zwischen Metallen und dem Adsorbat aus, während sich *Ionenbindungen* oft zwischen dem Adsorbat und Isolatoren oder Halbleitern ausbilden [90]. Ein bekanntes Beispiel in der Sensorik stellt die Chemisorption eines reduzierenden Gases wie z.B. CO dar, wobei das CO die Kristalloberfläche *reduziert*, dem Kristall also Gittersauerstoff entzieht, und das Reaktionsprodukt CO₂ anschließend von der Oberfläche desorbiert.

Ionosorption

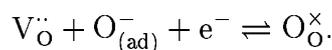
Bevorzugt bei Metalloxiden tritt ein *Ladungsaustausch* zwischen Adsorbat und Festkörper auf. Dabei wird der Ladungszustand des Adsorbats im Vergleich zum freien Teilchen geändert. Bei diesem als *Ionosorption* bezeichneten Adsorptionsprozeß wird das Adsorbat ionisiert, indem Ladung vom Leitungs- oder Valenzband des Festkörpers zum Adsorbat transferiert wird. Die Bindung erfolgt letztlich über elektrostatische Kräfte. Sauerstoff kann in verschiedenen Formen wie O_2^- , O^- oder O^{2-} adsorbiert werden, wobei das O^{2-} -Ion sehr instabil ist, da es zur Bindung ein relativ hohes Oberflächenpotential (Madelung-Potential) [88] benötigt. Die Ionosorption wird dadurch ermöglicht, daß, wie oben beschrieben, beim SnO_2 die Oberflächenzustände unterhalb der anfänglichen Fermienergie (man betrachtet die Oberflächenzustände in Abwesenheit des Umgebungssauerstoffs) liegen und dadurch ein Ladungsaustausch stattfindet.

Oberflächenreaktionen

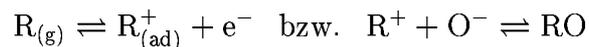
Reaktionen auf der Kristalloberfläche finden zum einen als Adsorptionsprozeß, also einer Reaktion zwischen einem reaktiven Gas und den Atomen der Halbleiteroberfläche statt, zum anderen laufen sie als Reaktionen der Adsorbate untereinander ab. Adsorbierter Sauerstoff kann beispielsweise auf der Oberfläche dissoziieren und weitere Ladungen aufnehmen. Die wichtigste Reaktion, der Einbau von Sauerstoff aus der Umgebungsatmosphäre in das Kristallgitter bei wachsendem Sauerstoffpartialdruck, wurde bereits vorgestellt. Bei der Ionosorption von Sauerstoff fängt das Sauerstoffmolekül ein Leitungselektron ein und wird ionisiert



wobei S den Adsorptionsplatz bezeichnet. Der Sauerstoff kann auch wieder desorbieren, und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, welcher vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Ionosorbierter Sauerstoff kann weitere Elektronen einfangen und zu O^- -Ionen dissoziieren ($O_2^- + S + e^- \rightleftharpoons 2O^-$). Der dissoziierte Sauerstoff kann schließlich unter weiterer Ladungsträgeraufnahme in das Kristallgitter eingebaut werden



Reduzierende Gase (R) wie CO können sowohl mit dem adsorbierten Sauerstoff reagieren als auch das Kristallgitter reduzieren, dem Kristall also den Gittersauerstoff entziehen, wobei Elektronen in das Partikelinnere injiziert werden und die Dichte der Leitungselektronen ansteigt



und



Adsorptionsisotherme

Adsorptionsisothermen stellen einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Oberflächenbedeckung Θ mit einem Gas und dessen Partialdruck p her [90]. Es gibt verschiedene Ansätze zur Beschreibung dieses Zusammenhangs. Die *Henry*-Isotherme, welche

einen linearen Zusammenhang zwischen Bedeckung und Partialdruck zeigt

$$\Theta = kp,$$

wobei k eine typische Adsorptionskonstante ist, wird häufig bei niedrigen Drücken beobachtet. Die *Langmuir*-Isotherme stellt eine Erweiterung der Henry-Isotherme dar, da sie von einer begrenzten Anzahl von Adsorptionsplätzen ausgeht und folglich ein Sättigungsverhalten zeigt. Für niedrige Partialdrücke hingegen zeigt sich ebenfalls ein linearer Zusammenhang. Bei der Langmuir-Adsorptionsisotherme geht man davon aus, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit $d\Theta/dt$ proportional zum Druck p und zur Zahl freier Oberflächenplätze ist, $d\Theta/dt = k(1 - \Theta)p$, wobei k eine Adsorptionskonstante ist. Für die Desorptionsgeschwindigkeit nimmt man hingegen $-d\Theta/dt = k'\Theta$ mit einer Desorptionskonstanten k' an. Gleichsetzen beider Ausdrücke führt unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten $K = k/k'$ zum funktionellen Zusammenhang der Langmuir-Isotherme

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

Die empirisch gefundene *Freundlich*-Isotherme kann als Überlagerung mehrerer Langmuir-Isothermen betrachtet werden

$$\Theta = kp^{\frac{1}{n}},$$

wobei die Parameter k und n an die experimentellen Daten angepasst werden. Die Freundlich-Isotherme ist weder bei kleinen Drücken linear, noch zeigt sie für große Drücke ein Sättigungsverhalten. Sie wird daher überwiegend zur Beschreibung bei mittleren Partialdrücken verwendet.

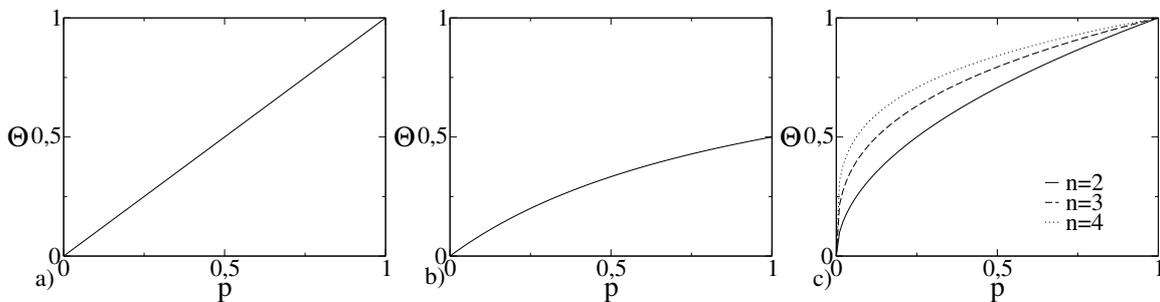


Abbildung 4.3: Adsorptionsisothermen: Ansätze für die Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit vom Partialdruck bei konstanter Temperatur. a) Henry-Isotherme, b) Langmuir-Isotherme, c) Freundlich-Isotherme.

Es existiert eine Vielzahl weiterer Isothermen-Ansätze, welche Mehrfachadsorptionsschichten (BET-Isotherme), die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten (Fowler-Isotherme) oder zweidimensionale Bewegungen der Adsorbate auf der Oberfläche (Hill-Boer-Isotherme) berücksichtigen. Hierzu sei auf die Literatur verwiesen [90].

4.2.3 Morphologie polykristalliner gassensitiver Schichten

Die Herstellung einer porösen gassensitiven Schicht beginnt mit der Präparation eines Pulvers des Metalloxyds. Dazu werden kommerziell erhältliche Pulver des gewünschten

Materials in einer Kugelmühle gemahlen, wobei die Mahldauer die letztlich resultierende mittlere Partikelgröße bestimmt, und mit zunehmender Mahldauer der mittlere Durchmesser einem Minimalwert entgegenstrebt. Aus dem Pulver werden in einer wässrigen Lösung Pasten hergestellt, welche oft mit einem nichtsensitiven Material wie SiO_2 oder Al_2O_3 vermischt werden. Die Pasten werden auf ein Trägersubstrat (oft Al_2O_3) aufgebracht, auf welches zuvor Elektroden (Pt) aufgebracht wurden. Die aufgebrachte Paste wird anschließend bei hohen Temperaturen versintert. Das SiO_2 dient dabei als mechanische Stabilisierung und bildet ein Untergerüst, auf dem das versinterte Metalloxid sitzt. Je nach Präparation führt das zu sehr unterschiedlichen großräumigen Strukturen. Sind wenige bis keine SiO_2 Partikel in der Struktur, so bildet sich ein relativ dichtes dreidimensionales Netzwerk aus, welches bei einem hohen Versinterungsgrad stark an Porosität verliert (Abb. 4.4a). Sind hingegen SiO_2 Partikel in der Paste, die um Größenordnungen größere Durchmesser als das gassensitive Metalloxid haben, so wird das Metalloxid in einer quasi zweidimensionalen Schicht um die SiO_2 -Partikel angeordnet sein (Abb. 4.4b). Bei dem Auftreten von Perkolationseffekten sollte eine Kontrolle der Perkolationsschwelle durch die Anzahl der Schichten möglich sein [117].

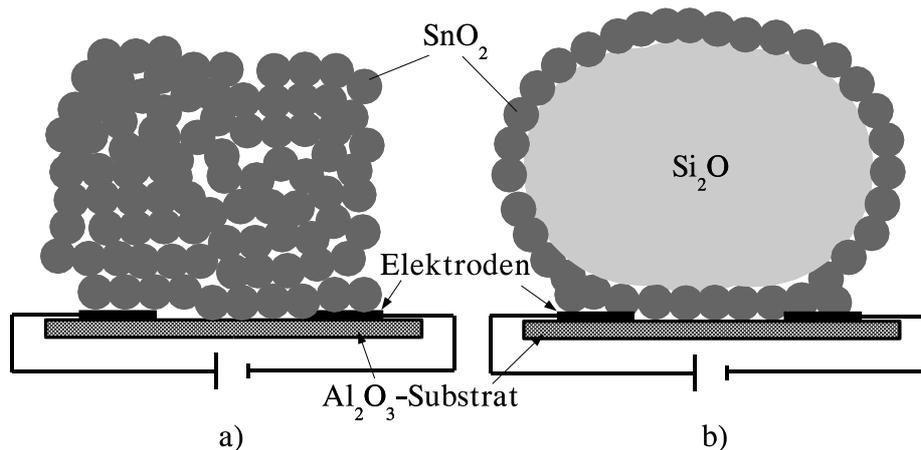


Abbildung 4.4: Mögliche großräumige Strukturen der gassensitiven Schicht. a) reine dreidimensionale Metalloxidschicht. b) Metalloxidpartikel auf größerem SiO_2 -Cluster. Hier erscheint das gassensitive Netzwerk zwischen den Elektroden im wesentlichen zweidimensional.

In Abb. 4.5 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen einer gassensitiven Schicht mit SnO_2 Partikeln bei zunehmender Vergrößerung gezeigt. Die Schicht besteht aus einer stark porösen Struktur, die auf großen Längenskalen Risse über mehrere Mikrometer aufweist. Bei mittleren Vergrößerungen läßt sich eine selbstähnliche Struktur erkennen, bei der große SiO_2 Partikel mit Durchmessern von $5\text{--}12\ \mu\text{m}$ offensichtlich von einer porösen Schicht kleinerer SnO_2 Partikel ummantelt werden. Die kleinen Partikel mit Abmessungen um $20\ \text{nm}$ sind dabei zu einem Cluster versintert. Ähnliche Strukturen wurden auch von Schierbaum et al. [101] bei der Untersuchung einer gassensitiven Schicht aus SnO_2 verdünnt mit Al_2O_3 gefunden. Die Art der Präparation hat somit große Auswirkungen auf die Dimensionalität des gassensitiven Netzwerks und entscheidet daher auch über das Auftreten von Perkolationseffekten.

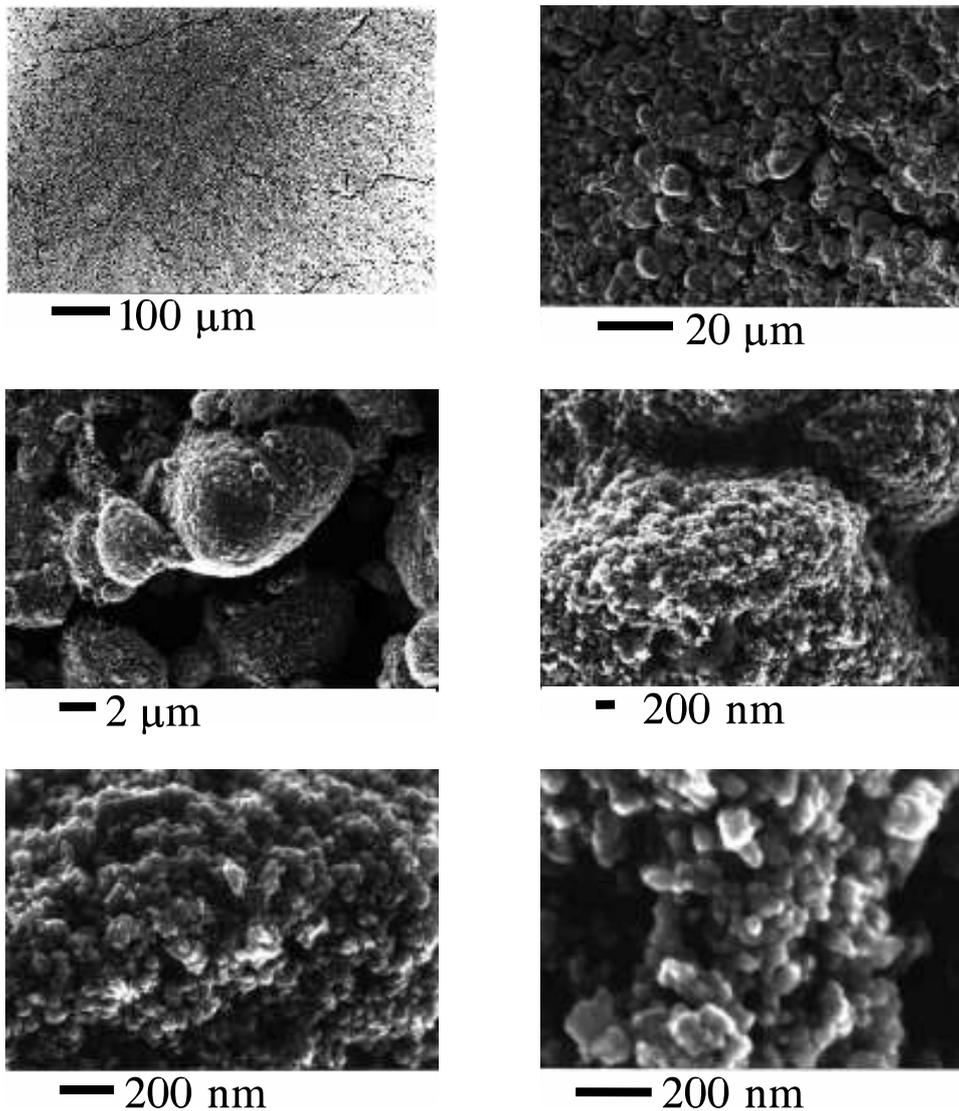


Abbildung 4.5: Gassensitive nanokristalline SnO_2 -Schicht bei verschiedenen Vergrößerungen.

Die Stärke des Versinterungsprozesses führt zu einer Reihe verschiedener Partikelkontakte. Abb. 4.6 zeigt eine schematische Darstellung einer versinterten Partikelkette. Unterhalb der Partikeloberfläche bildet sich aufgrund der Ionosorption von Sauerstoff eine Verarmungsrandschicht. Die Ausdehnung der Verarmungsrandschicht wird dabei durch die Dichte des ionosorbierten Sauerstoffs bestimmt. Durch die Ionosorption werden Leitungselektronen an der Partikeloberfläche getrappt. Innerhalb der Verarmungsrandschicht ist die Ladungsträgerdichte n_d gegenüber der Dichte n_b im unveränderten Partikelinneren auf

$$n_d = n_b \exp\left(-\frac{qV_B}{k_B T}\right). \quad (4.6)$$

abgesenkt. In Abb. 4.6a sind die Partikel stark versintert, so daß die Regionen mit höherer Ladungsträgerkonzentration n_b einen durchgehenden Kanal bilden (offener Kanal). Bei

schwacher Versinterung sind die Regionen mit Ladungsträgerdichte n_b durch verarmtes Material der Ladungsträgerdichte $n_d \ll n_b$ getrennt, wodurch eine Verbindung mit hohem Widerstand entsteht (geschlossener Kanal). Bei Partikel mit losem Kontakt führt die Bandverbiegung zur Ausbildung eines Doppel-Schottky Kontakts, wobei Ladungsträger die Barriere über thermoionische Emission überwinden können [118].

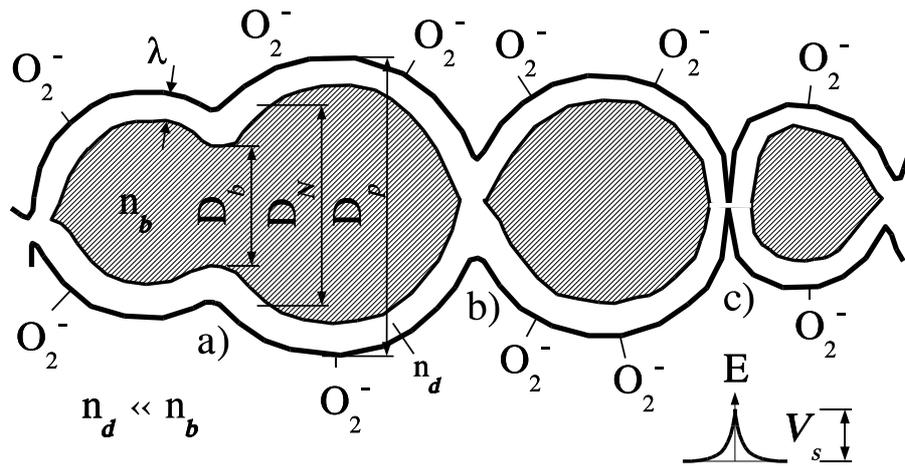


Abbildung 4.6: Verschiedene Arten von Partikelverbindungen a) offener Kanal, b) geschlossener Kanal, c) Doppel-Schottky Kontakt.

4.2.4 Prinzipielle Leitfähigkeitsmechanismen

Der Leitwert einer Partikelverbindung hängt von der Randschichtdicke λ ab. Darauf beruht letztlich der Sensormechanismus. Die Stärke der gasmodulierten Leitfähigkeitsvariation eines einzelnen Übergangs hängt dabei im wesentlichen von der Partikelgröße ab, was systematisch erstmals von Yamazoe et al. [94] gezeigt, und von Wang et al. [108] in einem einfachen Modell auf Schottky-Kontakte erweitert wurde. Im folgenden werden die bisher etablierten Modelle für die jeweiligen Leitfähigkeitsmechanismen vorgestellt.

Thermoionische Emission

Ladungstransport über Schottky-Barrieren (bzw. Übergänge ohne direkte materielle Verbindung) findet hauptsächlich über *thermoionische Emission* statt [108]. Eine weitere Möglichkeit des Ladungstransports bei Doppel-Schottky-Barrieren bietet das quantenmechanische Tunneln, welches im Falle hochdotierter Materialien vorkommen kann [93], im folgenden aber nicht mit berücksichtigt wird.

Die Schottky-Approximation (Glg. 4.2) liefert den Zusammenhang zwischen Oberflächenbedeckung durch adsorbiertem Sauerstoff und der Höhe der daraus resultierenden Barriere.

$$V_s = \frac{qN_D\lambda^2}{2\epsilon_0\epsilon_r}$$

Für den Fall der thermoionischen Emission läßt sich für die Stromdichte die Beziehung

$$j = qn_b \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_n}} \exp\left(-\frac{qV_B}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV_a}{k_B T}\right) - 1\right] \quad (4.7)$$

$$= q^2 n_b \sqrt{\frac{1}{2\pi m_n k_B T}} \exp\left(-\frac{qV_B}{k_B T}\right) V_a \quad (4.8)$$

finden [93, 108] (im letzten Schritt wurde wegen $qV_a \ll k_B T$ eine Entwicklung vorgenommen). Dabei ist n_b die Dichte der beweglichen Elektronen, m_n die effektive Elektronenmasse und V_a die Spannung an einem Partikel-Partikel-Übergang, die näherungsweise die Stärke des elektrischen Feldes E multipliziert mit dem Abstand L der beiden Partikelzentren ist.

Es gilt das ohmsche Gesetz

$$j = \sigma E, \quad (4.9)$$

wobei σ die Leitfähigkeit ist. Für den Strom, der durch einen solchen Kontakt (Abb. 4.6 a) fließt, gilt

$$I_{GB} = A_{GB} \sigma \frac{V_a}{L} \quad (4.10)$$

wobei $A_{GB} = \pi D_N^2/4$ die Größe der Kontaktfläche und L der Abstand zwischen den beiden Partikelzentren ist. Daraus ergibt sich nach Wang et al. [108] der Widerstand für einen Schottky-Übergang zu

$$R_{GB} = \frac{L}{A_{GB} \sigma} \quad (4.11)$$

$$= \frac{\sqrt{2\pi m_n k_B T}}{A_{GB} q^2 n_b} \exp\left(\frac{qV_B}{k_B T}\right). \quad (4.12)$$

Zu beachten ist hier, daß Gl.(4.11) eigentlich nur den Teil des Widerstandes angibt, der durch die Schottky-Barriere verursacht wird. Der nahezu konstante Widerstand im Partikelinneren, den Ladungen erfahren bevor sie die Barriere erreichen bzw. nachdem sie die Barriere überwunden haben, ist noch nicht enthalten.

Kanalmodulierte ohmsche Kontakte

Sind die Partikeldurchmesser ¹¹ D_p größer als die Debyesche Abschirmlänge ($D_p > 2 L_D$) und gut versintert (was für kleine Partikel üblicherweise der Fall ist), so entstehen überwiegend versinterte Partikelverbindungen, wie sie in Abb. 4.6a dargestellt sind. Die Bereiche der Partikelvolumina, in denen eine im wesentlichen vom Gas unbeeinflusste, konstante Elektronendichte n_b herrscht, bilden einen durch die Partikelverbindung hindurchgehenden Kanal. Der Kanalquerschnitt unmittelbar am Kontakt ist dabei durch eine Kreisfläche mit Durchmesser $D_N - 2 \lambda$ gegeben. Um diese Kreisfläche herum bildet

¹¹Im folgenden wird der Partikeldurchmesser durch D_p (mit Index p für „Partikel“) gekennzeichnet, um Verwechslungen mit der Diffusionskonstante D zu vermeiden.

die Verarmungsrandsschicht eine Ringfläche mit Außendurchmesser D_N und Innendurchmesser $D_N - 2\lambda$. Die Randschichtdicke λ und somit die Kreis- bzw. Ringfläche variieren mit der Konzentration eines reaktiven Gases. Wang [108] und Yamazoe [94] berechneten für diesen Fall die Leitfähigkeitsvariation, wobei die jeweiligen Querschnittsanteile über die gesamte Partikelverbindung hinweg als konstant angenommen wurden (Projektion der Kreis- bzw. Ringfläche über die gesamte Länge der Verbindung). Unter dieser Annahme läßt sich der Strom durch einen solchen Übergang berechnen zu

$$I_N = \pi \left(\frac{D_N}{2} - \lambda \right)^2 q \mu_b n_b E_N + \pi \left[\left(\frac{D_N}{2} \right)^2 - \left(\frac{D_N}{2} - \lambda \right)^2 \right] q \mu_d n_d E_N, \quad (4.13)$$

wobei q die Elementarladung, μ die Elektronenbeweglichkeit, n die jeweilige Elektronendichte und E_N das elektrische Feld über dem Partikelkontakt ($E_N \approx V_n/L$) ist. Für den Widerstand dieses Kontakts ergibt sich somit

$$R_N = \frac{V_N}{I_N} = \frac{L}{q\pi \left[n_b \mu_b \left(\frac{D_N}{2} - \lambda \right)^2 + n_d \mu_d \left(\left(\frac{D_N}{2} \right)^2 - \left(\frac{D_N}{2} - \lambda \right)^2 \right) \right]}. \quad (4.14)$$

Mit diesem Ansatz lassen sich jedoch prinzipiell nur Kontakte mit einem offenen Kanal beschreiben. Eine verfeinerte Methode, welche die Morphologie der Verarmungsrandsschicht unmittelbar am Kontakt berücksichtigt und darüber hinaus auch zur Beschreibung von geschlossenen Kanälen geeignet ist, wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Abb. 4.7 zeigt die Leitfähigkeitsvariation eines typischen Partikelkontakts im Fall starker Versinterung (offener Kanal) und im Fall zusammengepresster Partikel (Schottky-Kontakt). Hierbei wurden die Parameter aus [108] übernommen: $N_D = n_b = 3.5 \cdot 10^{24} \text{m}^{-3}$, $\mu = 75 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, $N_O^0 = 3.5 \cdot 10^{16} \text{m}^{-2}$ und $T = 570 \text{K}$.

Der Schottky-Kontakt zeigt aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs von Leitfähigkeit und Randschichtdicke (Gl.4.11) eine sehr starke Variation der Leitfähigkeit mit der Bedeckungsdichte N_r eines chemisorbierten, reduzierenden Gases. Mit Gl.(4.11) ist die Sensitivität, definiert als $S \equiv R(0)/R(N_r)$, in diesem Fall jedoch prinzipiell unabhängig von der Partikelgröße, denn diese kürzt sich in der Definition von S bei Verwendung von Gl.(4.11) gerade heraus. Der Fall der Kanalvariation zeigt hingegen deutliche Größeneffekte. So steigt die Sensitivität bei einer Partikelgröße von $D_p = 50 \text{nm}$ auf maximal $S(N_r = N_O^{(0)}) = 4$, wohingegen bei $D_p = 30 \text{nm}$ eine maximale Leitfähigkeitsvariation von $S(N_r = N_O^{(0)}) = 36$ erreicht wird.

Die bisher betrachteten Modelle beschreiben lediglich einen exemplarischen Partikelkontakt. Reale Systeme hingegen bestehen aus einer Vielzahl von Kontakten mit unterschiedlich ausgeprägten Versinterungen und somit unterschiedlichen Verbindungsdurchmessern D_N . Vorausgesetzt alle Partikelverbindungen im Netzwerk sind grundsätzlich leitfähig, kann das bisher betrachtete Modell als mittlerer Partikelkontakt dienen und zur Beschreibung der Leitfähigkeitsvariation benutzt werden. Die geometrische Struktur des Netzwerks aus Partikelverbindungen (z.B. die Anzahl der Verbindungen) führt hier lediglich zu einem konstanten Vorfaktor Σ_0 in der Gesamtleitfähigkeit

$$\Sigma(N_r) = \Sigma_0 \langle \sigma(N_r) \rangle, \quad (4.15)$$

mit $\sigma(N_r) = 1/R(N_r)$, wobei $\langle \dots \rangle$ die Mittelung über viele verschiedene Versinterungsrationalisierungen ist, bzw. die Leitfähigkeit eines typischen Kontakts bedeutet.

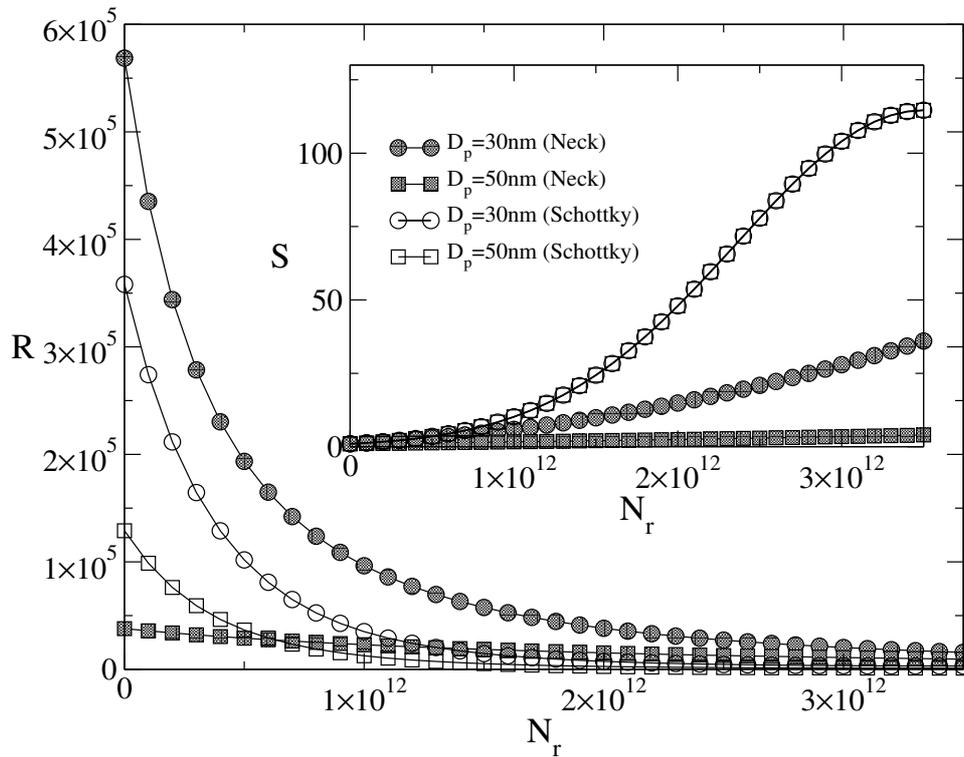


Abbildung 4.7: Widerstandsvariation $R(N_r)$ eines typischen versinterten Partikelkontakts nach dem Modell von Wang et al. [108]. Gezeigt sind Kurven für einen offenen Kanal (Neck) nach Gl.(4.14) und für einen Schottky-Kontakt nach Gl.(4.11) als Funktion der Bedeckungsdichte N_r . Die Variation der Sensitivität $S = R(0)/R(N_r)$ im kleinen Bild zeigt für den Schottky-Kontakt keine Partikelgrößenabhängigkeit.

Grenzfall kleiner Körner : Perkolations-effekte

Ist der Partikeldurchmesser im Bereich der doppelten Debyeschen Abschirmlänge L_D , so kann sich unter Umständen kein offener Kanal wie in Abb. 4.6a mehr ausbilden. In diesem Fall wird der Widerstand durch die Dicke der Verarmungsschicht senkrecht zur Verbindungsachse der beiden Partikelmittelpunkte bestimmt (vgl. Abb. 4.6b); damit kann Gl.(4.14) nicht mehr angewendet werden. Unterschreiten die Partikelabmessungen die doppelte Debyesche Abschirmlänge, so können strenggenommen keine Bandverbiegungseffekte mehr auftreten, die Energiebänder verlaufen dann flach über den Partikelradius (Flachbandfall), und die Elektronendichte ist im gesamten Partikelvolumen homogen gleich n_d . Eine Chemisorption reduzierender Gase bewirkt dann eine homogene Verschiebung der Energiebänder bzw. eine homogene Variation der Elektronendichte n_d .

Durch Ionosorption von Sauerstoff auf der Partikeloberfläche werden Leitungselektronen an die Oberfläche gezogen, welche das Sauerstoffmolekül ionisieren und an der Oberfläche lokalisieren ($O_2 + e^- \rightarrow O_{2(ad)}^-$) und somit nicht mehr zum Ladungstransport zur Verfügung stehen (surface trap-limited model). Dadurch bedingt können Partikel komplett an Ladungsträgern verarmt sein [109] und einen isolierenden Zustand einnehmen. Der Vorfaktor Σ_0 in Gl.(4.15) ist nun nicht mehr konstant, sondern hängt vielmehr

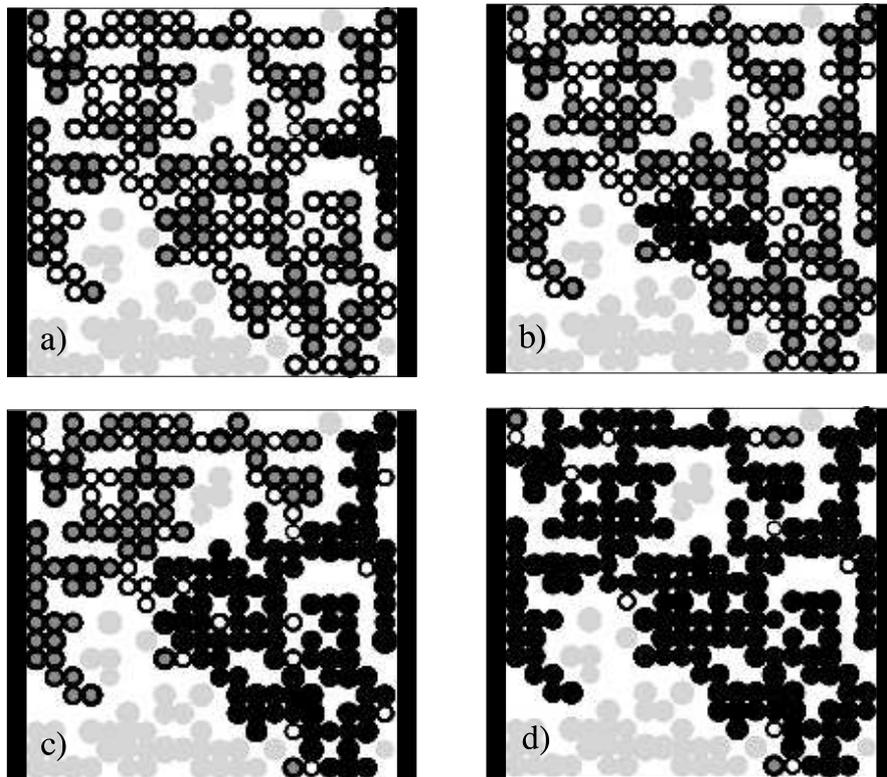


Abbildung 4.8: Gassensitiver Metalloxidpartikel-Cluster. Der geometrisch seitenverbindende Cluster ist durch schwarz umrandete Kreise dargestellt. Die schwach angedeuteten Partikel bilden nur isolierte Cluster auf dem Trägersubstrat. Mit zunehmender Bedeckung N_r mit einem chemisorbierenden, reduzierenden Gas werden Partikel, welche bei geringeren Bedeckungen komplett an Ladungsträgern verarmt waren (weiße Kreise), in einen leitenden Zustand versetzt (ausgefüllte Kreise). Unterhalb einer kritischen Bedeckung $N_{r,c}$ bilden sich jedoch zunächst nur nicht zusammenhängende leitfähige Regionen auf dem geometrisch seitenverbindenden Cluster aus (a-c). Der jeweils größte zusammenhängende Bereich leitfähiger Partikel ist durch schwarz ausgefüllte Kreise dargestellt.

davon ab, wie viele zusammenhängende leitfähige Partikelverbindungen noch im Partikelnetzwerk existieren. Die Wahrscheinlichkeit, ein Partikel in einem leitenden Zustand vorzufinden, hängt nun stark vom Partikelvolumen und der zur Umgebungsatmosphäre hin exponierten Oberfläche des Partikels ab (nähere Details dazu finden sich im nächsten Abschnitt). Nach der Perkolationstheorie¹² muß in einem Widerstandsnetzwerk eine kritische Anzahl der Verbindungen leitfähig sein, damit sich ein seitenverbindender Pfad leitfähiger Verbindungen ausbilden kann. Diese Perkolationsschwelle hängt stark von der Art des Gitters sowie seiner Dimension, letztlich also von der Koordinationszahl¹³ ab.

Abb. 4.8 verdeutlicht den Perkolationseffekt an einem zweidimensionalen Cluster aus versinterten Metalloxidpartikeln. Grundlegende Voraussetzung für ein leitfähiges Netzwerk ist, daß bereits geometrisch ein Cluster aus Partikelverbindungen existiert, der zwei

¹²Ein Exkurs der Perkolationstheorie findet sich im Abschnitt 3.1.3 dieser Arbeit.

¹³Die Koordinationszahl ist die Anzahl nächster Nachbarn in einem Gitter.

Elektroden verbindet. Einzelne nicht seitenverbindende Cluster sind in Abb. 4.8 mit hellgrauen Kreisen dargestellt. In reiner Luftatmosphäre sind unter Umständen so viele Partikel komplett an Ladungsträgern verarmt (dargestellt durch unausgefüllte Kreise mit schwarzem Rand), daß sich kein seitenverbindender Cluster aus leitfähigen Partikelverbindungen (leitfähige Partikel sind durch ausgefüllte Kreise gekennzeichnet) ausbilden kann. Der jeweils größte Cluster zusammenhängender leitfähiger Partikel ist durch schwarz ausgefüllte Kreise dargestellt. Mit zunehmender Oberflächenbedeckung N_r durch ein reduzierendes Gas (z.B. die Chemisorption von CO) werden Ladungsträger zurück in das Partikelinnere injiziert und die Partikel gehen sprunghaft in einen leitfähigen Zustand über, wodurch Cluster leitfähiger Verbindungen wachsen. Ist eine kritische Oberflächenbedeckung $N_{r,c}$ erreicht, so bildet sich ein seitenverbindender Cluster aus leitfähigen Partikeln. Oberhalb $N_{r,c}$ steigt die Größe dieses Clusters sehr schnell an.

Zusätzlich zur Leitfähigkeitsvariation der einzelnen Partikelverbindungen wird die Gesamtleitfähigkeit durch die wachsende Größe des perkolierenden Clusters leitfähiger Partikel variiert, wodurch sich letztlich eine stärkere Variation der Leitfähigkeit ergibt, als dies der Fall ist, wenn bereits in reiner Luftatmosphäre alle Partikelverbindungen leitfähig sind.

4.3 Modellbeschreibung

Ausgehend von der Morphologie eines einzelnen Partikelübergangs wird zunächst eine Verteilung von Leitfähigkeiten $P(\sigma)$ der einzelnen versinterten Partikelübergänge berechnet. Dazu werden zunächst $N \times N$ Kugeln mit Durchmesser D_p auf ein Rechteckgitter mit Gitterabstand a gesetzt (Abb. 4.9a). Dabei sind D_p und a so gewählt, daß die Kugeldurchdringungen gerade einen Durchmesser $\bar{D}_N = 0.8 D_p$ besitzen. Anschließend werden die Kugeldurchmesser durch eine log-normal Verteilung $P(D_p)$ variiert und die Kugelmittelpunkte um einen zufällig gewählten Wert aus einem vorgegebenen Intervall $[0, \delta]$ in eine beliebige Richtung ausgelenkt. Die Variationen sind dabei so gewählt, daß nach wie vor $\bar{D}_N \approx 0.8 D_p$ ist (Abb. 4.9b). Die so entstandenen Kugeldurchdringungen repräsentieren nun typische versinterte Verbindungen zwischen Partikeln. Diese werden nun benutzt um eine charakteristische Verteilung von Leitfähigkeiten für Partikelverbindungen zu berechnen. Seien die Radien zweier Partikel mit R_1 und R_2 bezeichnet und sei $d_{1,2}$ der Abstand der Partikelmittelpunkte. Wenn $R_1 + R_2 > d_{1,2}$ ist, so existiert zwischen den Partikeln eine Verbindung. Der Abstand vom Kugelmittelpunkt zur Durchdringungsfläche senkrecht zur Verbindungslinie läßt sich berechnen. Aus

$$\left(\frac{D_N}{2}\right)^2 = R_1^2 - d_1^2 = R_2^2 - d_2^2 \quad (4.16)$$

folgt für den Abstand d_1

$$d_1 = \frac{R_1^2 - R_2^2 + d_{1,2}^2}{2 d_{1,2}}, \quad (4.17)$$

sowie für den Durchdringungsdurchmesser

$$D_N = 2 \sqrt{R_1^2 - d_1^2}. \quad (4.18)$$

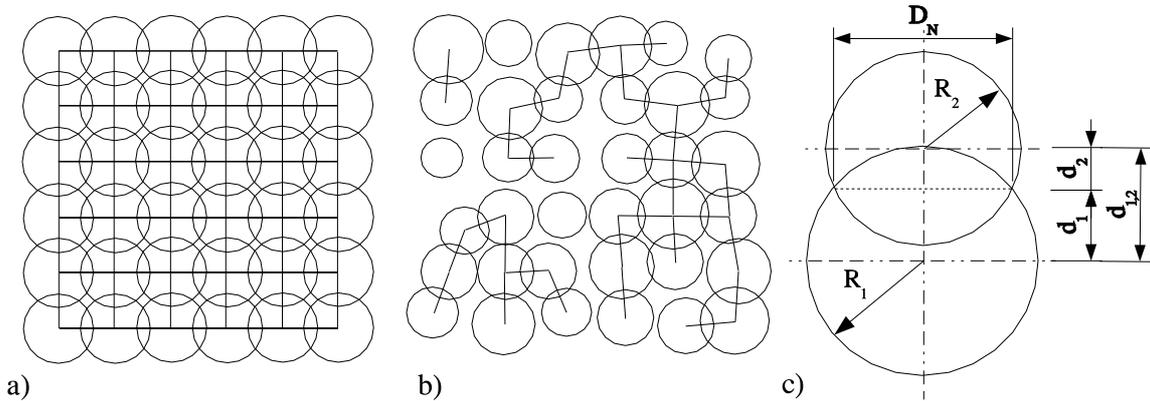


Abbildung 4.9: Partikelcluster mit variierten Partikeldurchdringungen. a) Ausgangspunkt ist ein Rechteckgitter, auf dem Kreise mit ihrem Ursprung auf den Gitterpunkten plaziert werden. Die Radien sind so gewählt, daß die Bedingung $D_N = 0.8 D_p$ erfüllt ist. b) Die Gitterpunkte werden innerhalb eines fest vorgegebenen Intervalls in eine zufällige Richtung verschoben und die Radien mit einer Log-normal Verteilung variiert. Das Intervall sowie die Verteilung werden dabei so gewählt, daß die Partikeldurchdringungen im Mittel wieder $D_N \approx 0.8 D_p$ zeigen. c) Detailskizze einer einzelnen Durchdringung (Erläuterungen siehe Text).

An der Kugeloberfläche verläuft die Verarmungsrandschicht der Dicke λ mit Ladungsträgerdichte $n_d \ll n_b$, wobei sich ein durchgehender Kanal mit Ladungsträgerdichte n_b bildet, wenn $D_N - 2\lambda > 0$. Andernfalls sind die Regionen der beiden Körner mit Ladungsträgerdichte n_b durch eine Region der Ladungsträgerdichte n_d getrennt. Der Wert für λ berechnet sich nach Gl.(4.3). Parallel zur Verbindungsachse wird nun die Verbindung in n Filamente aufgeteilt. Die Filamente werden dabei gebildet durch ineinandergeschachtelte Hohlzylinder mit konstanter Stirnfläche $D_N^2\pi/4n$. Dadurch ergeben sich entsprechende Wandstärken ξ_i , die leicht aus den Stirnflächen berechnet werden können. Die Hohlzylinder können nun (je nach Art der Verbindung - offener oder geschlossener Kanal) durch Regionen verschiedener Ladungsträgerdichte laufen. Der Widerstand eines einzelnen Filaments wird dann als Serienwiderstand aus mehreren Teilabschnitten berechnet, wobei die Länge des jeweiligen Abschnitts durch den Schnittpunkt der Grenze für die Verarmungsrandschicht mit dem Hohlzylinder berechnet wird. Die so berechneten Filamentwiderstände werden als Parallelschaltung von Widerständen aufgefasst, die wiederum die Leitfähigkeit der gesamten Partikelverbindung ergibt. Die einzelnen Verbindungsleitfähigkeiten hängen nun von der lokalen Morphologie (Partikeldurchmesser, Durchdringung) sowie von der Dicke λ der Verarmungsrandschicht ab.

Abb. 4.11 veranschaulicht den Unterschied zwischen der Berechnung der Leitfähigkeiten über parallelgeschaltete Filamente und der Verwendung der approximativen Lösung Gl.(4.14) für einen offenen Kanal. Hierbei wurde ein einzelner Kontakt zweier Partikel mit $D_p = 30\text{nm}$ und $D_N = 0.8 D_p$ betrachtet. Die Approximation nach Gl.(4.14) nimmt die Querschnittssituation unmittelbar an der Kontaktstelle als homogen über die gesamte Partikelverbindung hinweg an. Daraus resultiert, daß selbst bei großen Bedeckungen N_r die Sensitivität $S = R(0)/R(N_r)$ noch signifikant ansteigt. In der Filamentmethode hingegen wird berücksichtigt, daß sich die Verarmungsrandschicht nur unmittelbar am

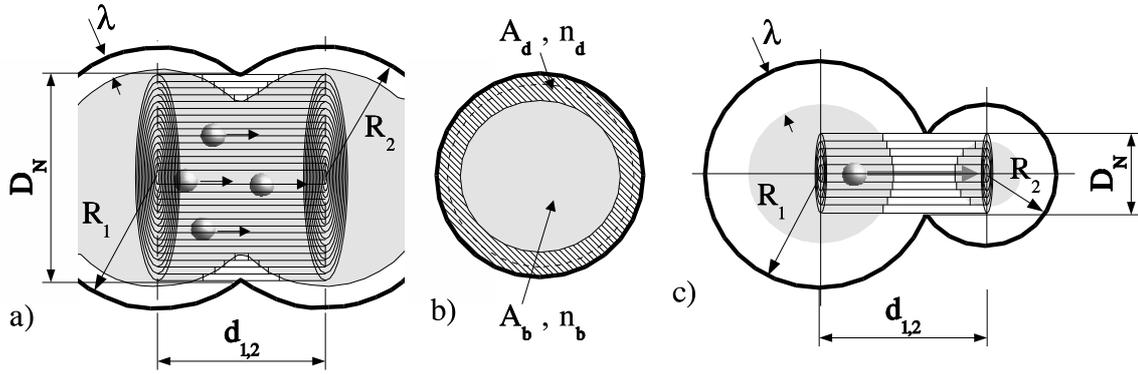


Abbildung 4.10: Diskretisierte Partikelübergänge. a) Offener Neck. Die Bulkbereiche mit Ladungsträgerdichte n_b überlappen und bilden einen durchgehenden Kanal. b) Querschnitt des offenen Necks. c) Diskretisierung eines geschlossenen Necks. Hier überlappen die Bereiche nicht mehr, und die Bulkregionen sind durch eine an Ladungsträgern verarmte Zone getrennt.

Partikelkontakt ausbildet. Bedingt dadurch zeigt die Variation der Leitfähigkeit ein Sättigungsverhalten bei hohen Bedeckungen N_r .

Die Gesamtheit der mit der Filamentmethode berechneten Leitfähigkeiten in den Partikelverbindungen ergibt nun eine Leitfähigkeitsverteilung $P(\bar{D}_p, N_r)$ für ein System von versinterten Partikeln mit einem bestimmten mittleren Durchmesser \bar{D}_p bei einer bestimmten Adsorbatdichte N_r .

Im nächsten Schritt der Simulation wird ein großes Rechteck-Bindungsgitter betrachtet, bei dem Bindungen mit einer Wahrscheinlichkeit $p^{(b)}$ platziert sind (Abb. 4.12a). Mit Hilfe des Hoshen-Kopelman Algorithmus [119, 69] wird der „unendliche“ Cluster (vgl. Abschn. 3.1.3) identifiziert (Abb. 4.12b). Jede Bindung repräsentiert einen Übergang zwischen zwei versinterten Körnern. Daher werden die beiden Enden einer Bindung als Partikelzentren betrachtet, und auf dem zugrundeliegenden Rechteck-Punktgitter an diesen Stellen Werte $D_p^{(i)}$ abgespeichert, welche aus der zuvor verwendeten Partikelgrößenverteilung $P(D_p)$ zufällig ausgewählt werden (Abb. 4.12c). Abhängig von $D_p^{(i)}$ und der Koordinationszahl k_i , also der Anzahl versinterner nächster Nachbarkörner, wird die Wahrscheinlichkeit p_i berechnet, mit der die Körner als leitend angenommen werden. Eine Bindung ist genau dann leitend, wenn beide Körner an der Bindung einen leitenden Zustand einnehmen. Somit ist das Problem auf eine korrelierte *Platz-Bindungs Perkolations* zurückgeführt. Die Wahrscheinlichkeit p_i berechnet sich dabei wie folgt. Zunächst wird die der Umgebungsatmosphäre exponierte Oberfläche des Partikels i berechnet. Dabei werden in erster Näherung von der Oberfläche einer Kugel die Flächen von k Kugelkappen abgezogen, wobei wieder näherungsweise angenommen wird, daß der Radius des Kugelkappen-segments $r_{cap} \approx 0.8 R_i$ ist. Hierbei ist k die Anzahl der versinterten nächsten Nachbarn des Partikels i also die Anzahl der Bindungen, welche von diesem Punkt ausgehen (lokale Koordinationszahl). Der verbleibende Flächeninhalt wird als exponierte Oberfläche $S_i^{(exp)}$

$$S_i^{(exp)} = \pi(D_p^{(i)})^2 - k2\pi h \frac{D_p^{(i)}}{2} \quad (4.19)$$

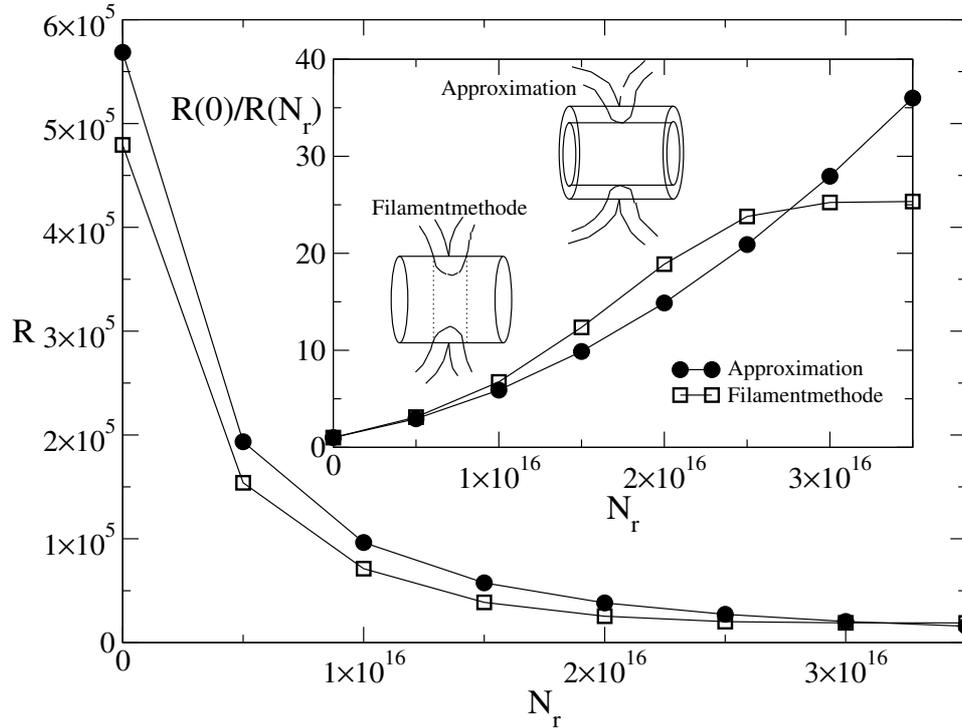


Abbildung 4.11: Leitfähigkeitsvariation eines typischen versinterten Partikelkontakts mit offenem Kanal ($D_p = 30\text{nm}$, $D_N = 0.8 D_p$). Gezeigt sind Widerstand und Sensitivität als Funktion der Bedeckungsdichte (vgl. Abb. 4.7). Die über Filamente berechnete Sensitivität (kleines Bild) zeigt gegenüber der approximativen Lösung eine Sättigung zu großen Bedeckungsdichten N_r hin.

abgespeichert, dabei ist h die Höhe des abziehenden Kugelkappensegments, welches sich aus der Bedingung $D_N \approx 0.8 D_p$ bestimmt. Sei N_D die Donatordichte im Partikelvolumen, dann ist

$$N_{e^-}^{(i,j)} = N_D \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_p^{(i)}}{2} \right)^3 \quad (4.20)$$

die Anzahl *quasifreier* Ladungsträger im Partikel i , d.h. die Anzahl freier Ladungsträger wenn die Oberfläche völlig frei von Adsorbaten wäre. Sei $N_O^{(0)}$ die Oberflächendichte des zu Anfang adsorbierten Sauerstoffs (reine Luftatmosphäre). Dann ist

$$N_{e^-,t}^{(i)}(N_r) = (N_O^{(0)} - N_r) S_i^{(exp)} \quad (4.21)$$

die theoretische Anzahl der durch Ionosorption von Sauerstoff extrahierten Elektronen aus dem Partikelvolumen. Sei

$$N_{free}^{(i)}(N_r) = N_{e^-}^{(i)} - N_{e^-,t}^{(i)}(N_r) \quad (4.22)$$

die rechnerisch verbleibende Anzahl von Elektronen im Partikelvolumen, welche bei einer Oberflächenbedeckung N_r mit reduzierendem Gas, zum Ladungstransport beitragen

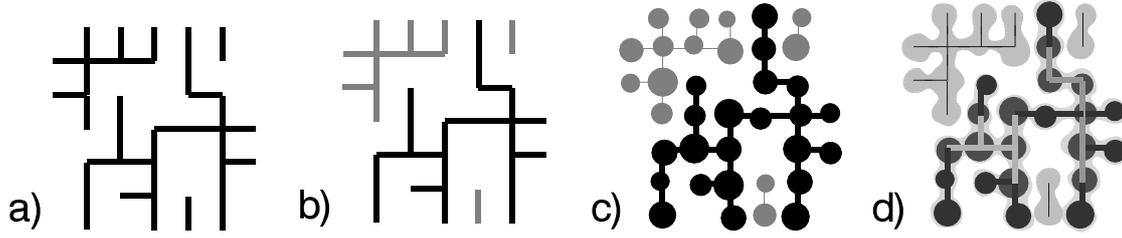


Abbildung 4.12: Ablauf des Systemaufbaus. a) Ein Rechteck-Bindungsgitter wird erzeugt, bei dem die Bindungen ij mit einer Wahrscheinlichkeit p_b besetzt werden. b) Der sogenannte unendliche Bindungscluster wird identifiziert. Für einen langreichweitigen Ladungstransport ist nur dieser Cluster von Interesse. c) Die Bindungen repräsentieren Partikelübergänge zwischen zwei benachbarten versinterten Partikeln i und j . An den Enden einer jeden Bindung werden daher Partikel mit einem Durchmesser D_p^i angenommen. Der Durchmesser wird dabei zufällig aber aus der gleichen Partikelgrößenverteilung wie bei der Berechnung der Bindungsleitfähigkeiten bestimmt. d) Abhängig von der exponierten Fläche wird eine Wahrscheinlichkeit berechnet, mit der das Partikel leitend ist. Bindungen ij werden nur dann als leitfähig betrachtet, wenn beide Partikel, die den Übergang bilden, leitend sind.

können. Das Partikel i wird dann mit einer Wahrscheinlichkeit

$$p_i(N_r) = \begin{cases} 0 & N_{free}^{(i)}(N_r) \leq 0 \\ N_{free}^{(i)}(N_r) & 0 < N_{free}^{(i)}(N_r) < 1 \\ 1 & N_{free}^{(i)}(N_r) \geq 1 \end{cases} \quad (4.23)$$

als leitend betrachtet. Dabei bedeutet $N_{free}^{(i)}(N_r) \leq 0$, daß kein Leitungselektron mehr im Partikel verbleibt, alle Elektronen sind infolge der Ionosorption von Sauerstoff an der Oberfläche lokalisiert und das Partikel nimmt einen isolierenden Zustand ein. Ist hingegen $N_{free}^{(i)}(N_r) \geq 1$, so verbleibt mindestens ein Elektron im Partikel und das Partikel nimmt einen leitenden Zustand ein. Die Partikel bei denen $0 < N_{free}^{(i)}(N_r) < 1$, haben eine Wahrscheinlichkeit $p_i = N_{free}^{(i)}(N_r)$ einen leitenden Zustand einzunehmen. Bindungen ij , bei denen nun eines der beiden Partikel isolierend ist, erhalten die Bindungsleitfähigkeit $\sigma_{ij}=0$. Die Bindungen, bei denen beide Partikel sich in einem leitenden Zustand befinden, erhalten eine aus der Verteilung $P(\sigma)$ zufällig gewählte Bindungsleitfähigkeit $\sigma_{ij} > 0$.

Nach den beschriebenen Schritten ist somit ein Widerstandsnetzwerk entstanden, welches durch ein Bindungsgitter mit Bindungsleitfähigkeiten σ_{ij} beschrieben wird. Die Bindungsleitfähigkeit σ_{ij} berücksichtigt in diesem Modell sowohl (i) die Variation der lokalen Leitfähigkeit einzelner Partikelübergänge nach dem Neck-Modell als auch (ii) die Möglichkeit, daß Bindungen durch komplette Verarmung an Ladungsträgern wegfallen, wodurch Perkolations-effekte entstehen können. Nun wird erneut mit Hilfe des Hoshen-Kopelman Algorithmus der Cluster zusammenhängender Bindungen mit Leitfähigkeiten $\sigma_{ij} > 0$ extrahiert, da langreichweitiger Ladungstransport nur auf diesem Teil des Widerstandsnetzwerks stattfinden kann.

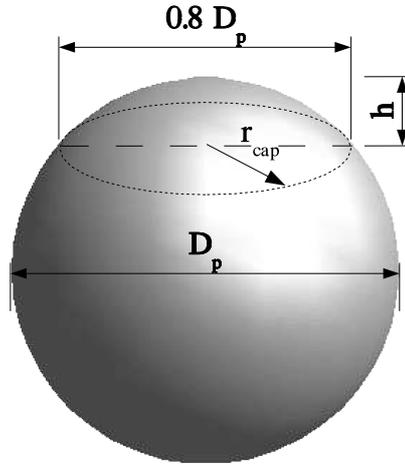


Abbildung 4.13: Kugelkappensegment. Bei Versinterung mit einem benachbarten Partikel fällt näherungsweise ein Kugelkappensegment der Höhe h von der Oberfläche des Partikels weg, wobei h durch die Näherung für den Durchmesser $D_N \approx 0.8 D_p$ am Kontakt bestimmt wird.

Um die gasmodulierte Gleichstromleitfähigkeit zu simulieren, wird ausgenutzt, daß Leitfähigkeit und Diffusion über die Nernst-Einstein-Beziehung (3.14) miteinander verknüpft sind (vgl. Abschn.3.1.3). Bei der Simulation werden Irläufer (Random Walker) auf dem unendlichen Cluster leitfähiger Partikelverbindungen platziert. Jeder Irläufer vollführt unabhängig Sprünge zwischen den Gitterpunkten mit Wahrscheinlichkeiten, die den normierten Bindungsleitfähigkeiten entsprechen. Um Sprungwahrscheinlichkeiten $0 \leq p_{jump} \leq 1$ zu erhalten, werden dazu die Bindungsleitfähigkeiten auf den Maximalwert normiert, d.h. $\tilde{\sigma}_{ij} = \sigma_{ij} / \max\{\sigma_{ij}\}$. Die Sprungwahrscheinlichkeit über die Bindung i ist dann einfach $p_{jump,ij} = \tilde{\sigma}_{ij}$. Während der Random Walks wird das zeitabhängige mittlere Verschiebungsquadrat der Random Walker

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{M N} \sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^N \left((x_i^{(m)}(t) - x_i^{(m)}(0))^2 + (y_i^{(m)}(t) - y_i^{(m)}(0))^2 \right) \quad (4.24)$$

berechnet, wobei die Mittelung sich über N unabhängige Random Walks auf M unabhängigen Clusterkonfigurationen erstreckt. Aus dem (asymptotischen) mittleren Verschiebungsquadrat wird nun die Diffusionskonstante

$$D_\infty \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{2dt} \quad (4.25)$$

bestimmt, wobei $d=2$ die Raumdimension ist. Nach der Nernst-Einstein-Relation (3.14) berechnet sich die gasmodulierte Gleichstromleitfähigkeit dann zu

$$\Sigma_{dc} = \frac{N(N_r)q^2}{k_B T} D_\infty, \quad (4.26)$$

wobei $N(N_r)$ die Summe aller verbleibenden Elektronen im unendlichen Cluster ist, welche letztlich am langreichweitigen Ladungstransport teilnehmen. Bei der Bewegung auf dem Gitter werden invers periodische Randbedingungen angenommen, d.h. daß eine Bewegung die über den Systemrand hinausführen würde in einem Spiegelbild fortgesetzt wird.

Ein Bindungsgitter mit $p_b = 1.0$ stellt einen Sonderfall dar, der auf eine klassische Platzperkolations zurückführt. Die Wahrscheinlichkeit, eine Bindung im leitenden Zustand zu finden, ist per Definition das Produkt der Wahrscheinlichkeiten, die beteiligten Partikel in einem leitenden Zustand zu finden

$$p_{ij} = p_i p_j.$$

Sei nun $p_b = 1$, d.h. jede Bindung ist eine Partikelverbindung, und jedes Partikel hat $k = 4$ nächste Nachbarn. Sei ferner $2L^2$ die Anzahl der Verbindungen in einem $L \times L$ -Gitter und $N_b(N_r)$ die Anzahl der leitfähigen Verbindungen. Dann ist

$$p(N_r) = \sqrt{\frac{N_b(N_r)}{2L^2}} \quad (4.27)$$

die Wahrscheinlichkeit ein beliebiges Partikel in einem leitenden Zustand zu finden, was in diesem Spezialfall äquivalent zur Besetzungswahrscheinlichkeit in einem klassischen Platzperkolationsproblem ist.

Sobald $p_b < 1$ ist, gilt dies nicht mehr. Da nun die lokale Koordinationszahl unterschiedlich ist, haben geringer koordinierte Partikel aufgrund der größeren exponierten Oberfläche eine höhere Wahrscheinlichkeit in einem isolierenden Zustand zu sein. Dies führt dazu, daß die äußeren Bereiche eines Partikelclusters (die dangling ends) eine höhere Wahrscheinlichkeit haben, sich in einem isolierenden Zustand zu befinden als Partikel im Clusterinneren (insbesondere dem Inneren des Clusters).

4.4 Simulationsergebnisse

Das im vorigen Abschnitt beschriebene Modell wurde für verschiedene Besetzungswahrscheinlichkeiten p_b und unterschiedliche mittlere Partikelgrößen \bar{D}_p untersucht. Dabei wurde die Gaskonzentration in Form der Adsorbatdichte N_r vom Anfangszustand reiner Luftatmosphäre ($N_r = 0$) bis zum Endzustand reiner Gasatmosphäre ($N_r = N_o^{(0)} = 3.5 \times 10^{16} m^{-2}$) variiert. Hierbei wurde angenommen, daß ein reduzierendes Gas vorliegt. Die verwendeten Parameterwerte wurden bereits angegeben.

Partikelgrößenverteilung

In realen Systemen finden sich überwiegend lognormal-verteilte Partikeldurchmesser [120]. In der Simulation wurden daher die Partikeldurchmesser anhand einer logarithmischen Normalverteilung

$$P(D_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D_p \sigma} \exp\left[-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_p)^2}{2 \sigma^2}\right]$$

mit mittlerem Partikeldurchmesser \bar{D}_p und Standardabweichung $\sigma = 0.2$ bestimmt. Exemplarisch sind Häufigkeitsverteilungen für $\bar{D}_p=12\text{nm}$ und $\bar{D}_p=100\text{nm}$ in Abb. 4.14 gezeigt.

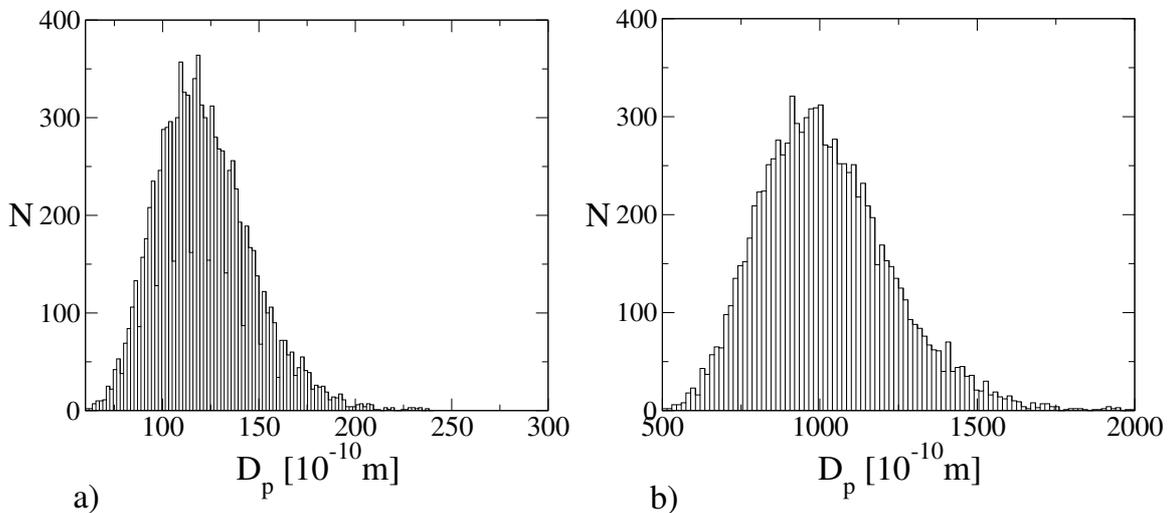


Abbildung 4.14: Typische Häufigkeitsverteilung von Partikelgrößen (Histogramm über 10000 verschiedene Partikel). Die Partikel wurden mit Hilfe einer Log-Normalverteilung mit Standardabweichung $\sigma=0.2$ und Mittelwerten a) $\bar{D}_p=12\text{nm}$, b) $\bar{D}_p=100\text{nm}$ bestimmt.

Leitfähigkeitsverteilung

Die sich aus der Partikelgrößenverteilung ergebenden Leitfähigkeitsverteilungen, welche mit der Filamentmethode berechnet wurden, sind für zwei ausgewählte Systeme bei je

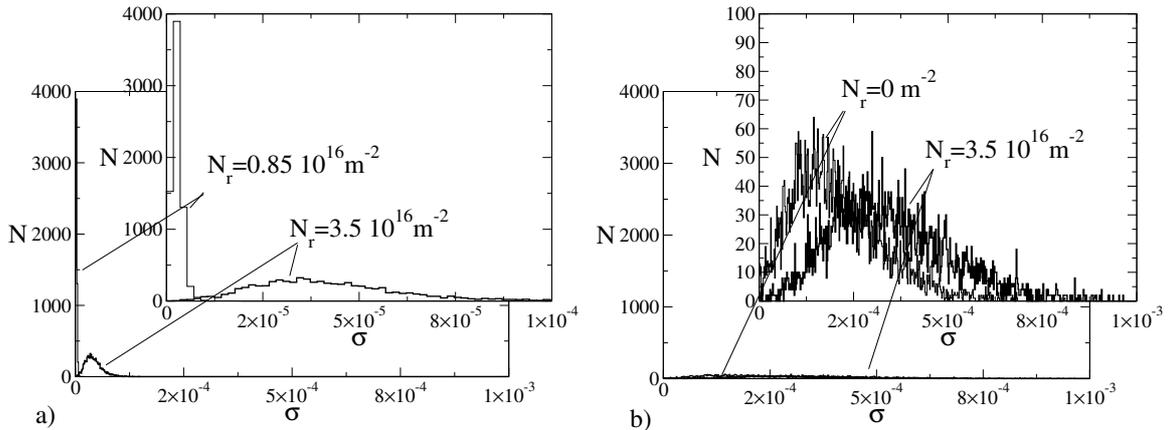


Abbildung 4.15: Typische Verteilung der lokalen Bindungsleitfähigkeiten σ . Die Verteilungen sind für den Fall $p_b = 1.0$ jeweils für die kleinste (a, $D_p = 12\text{nm}$) und größte Partikelgröße (b, $D_p = 100\text{nm}$) dargestellt. Die Abbildungen im Hintergrund wurden für den direkten Vergleich mit gleichen Achsen beigefügt. Die Histogramme wurden durch je 7000 einzelne Bindungsleitfähigkeiten ermittelt. Die Teilintervallbreite beträgt für alle Darstellungen $\sigma_{max}(D_p = 100\text{nm})/700 = 1.77 \cdot 10^{-6}$.

zwei unterschiedlichen Oberflächenbedeckungen N_r exemplarisch in Abb. 4.15 dargestellt. Bei der Berechnung der Leitfähigkeitsverteilungen wurde bereits berücksichtigt, daß komplett verarmte Körner nicht zum Stromtransport beitragen. Daher gehen die berechneten Leitfähigkeiten dieser Partikelübergänge nicht in die Verteilung ein, sondern werden abgeschnitten. Die Leitfähigkeitsverteilung beschränkt sich also bereits auf prinzipiell leitfähige Körner. Man erkennt bei den Verteilungen, wie sich mit zunehmender Adsorbatdichte N_r das Maximum der Verteilung zu größeren Werten hin verschiebt und die Verteilung sich verbreitert. Je kleiner der mittlere Partikeldurchmesser ist, desto größer ist die Verschiebung der Verteilung. Dies hat, wie im folgenden gezeigt wird, Auswirkungen auf die Erreichbarkeit des Transportexponenten μ , der die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration leitender Körner beschreibt, $\Sigma_{dc} \sim (p - p_c)^\mu$.

Einfacher Random Walk ohne Leitfähigkeitsverteilung

Zunächst sei der Sonderfall betrachtet, daß das Bindungsgitter voll besetzt ist ($p_b = 1.0$), und eine mittlere Partikelgröße vorliegt, bei der bereits Perkolations-effekte auftreten ($\bar{D}_p = 12\text{nm}$). Hier ist die kritische Bedeckungskonzentration $N_{r,c} = 0.85 \cdot 10^{16}\text{m}^{-2}$. Dies entspricht, wie bereits beschrieben, der kritischen Platzkonzentration $p_c = 0.59$ (vgl. Tab.3.1). Da die Partikeldurchmesser aus der Partikelgrößenverteilung zufällig auf die Gitterpunkte gelegt werden, fallen Bindungen durch die Ionosorption von Sauerstoff unkorreliert weg, wodurch das Problem (im Sonderfall $p_b = 1$) analog zur klassischen Perkolation ist. Zunächst wurden auf diesem System Random Walks ohne Verwendung einer Verteilung von Bindungsleitfähigkeiten durchgeführt. Sprünge über leitfähige Verbindungen werden mit einer Wahrscheinlichkeit $p = 1$ durchgeführt, um die Analogie zum klassischen Problem zu untersuchen. Die Random Walker starten ausschließlich vom unendlichen Cluster aus. Die Diffusionskurven $D(t)$ sind in Abb. 4.16a gezeigt, wobei neben

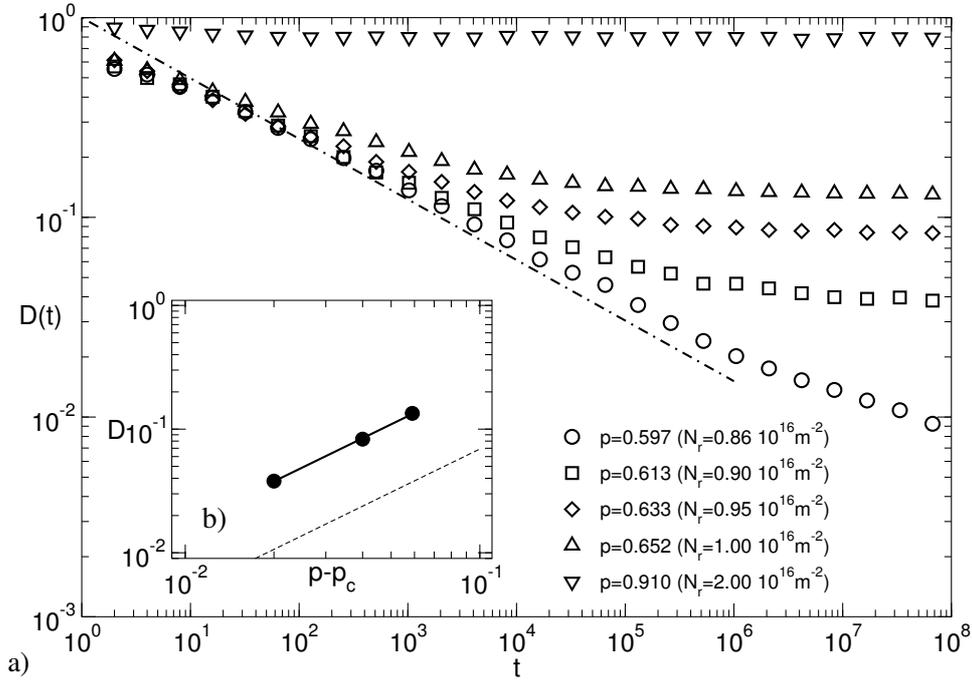


Abbildung 4.16: Im Fall $p_b = 1$ ist das vorliegende Problem äquivalent zur klassischen Platzperkolation. Hier wurde für die Partikel ein Durchmesser von $\bar{D}_p = 12\text{nm}$ angenommen. a) Zeitabhängige Diffusionskonstante. In der Nähe von p_c ist die fraktale Dimension des Random Walks $d_w = 2.87$ (die strichpunktierte Gerade zeigt die Steigung von $2/d_w - 1$ an). b) Konzentrationsabhängige asymptotische Diffusionskonstante $D \sim (p - p_c)^{\mu - \beta}$. Der Wert für $\mu - \beta$ liegt hier bei 1.16 (durchgezogene Regressionsgerade), der Literaturwert von $1.35/36 \approx 1.161$ ist als Referenz eingezeichnet (gestrichelte Gerade).

dem Wert von N_r die korrespondierende Wahrscheinlichkeit $p^{(s)}$ angegeben wird. Knapp oberhalb von p_c gilt $\langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/d_w}$. Aus der Steigung der zeitabhängigen Diffusionskonstanten $D(t) \sim \langle r^2(t) \rangle / t \sim t^{2/d_w - 1}$ kann die fraktale Dimension d_w bestimmt werden. Für $p \rightarrow p_c$ zeigt der Random Walk eine fraktale Dimension von $d_w = 2.87 \pm 0.001$ [69] (die Steigung von $2/d_w - 1$ ist in Form einer strichpunktierten Gerade als Referenz eingezeichnet). Nach der Nernst-Einstein-Relation ist die Gleichstromleitfähigkeit mit der Diffusionskonstante verknüpft, $\Sigma_{dc}(p) \sim P_\infty D(p) \sim (p - p_c)^\mu$. Da die Wahrscheinlichkeit P_∞ daß ein willkürlich gewählter Platz zum unendlichen Cluster gehört, sich wie $P_\infty \sim (p - p_c)^\beta$ verhält, impliziert dies für den asymptotischen Wert der Diffusionskonstante das Verhalten $(p - p_c)^{\mu - \beta}$. In Abb. 4.16b ist der asymptotische Wert für die Diffusionskonstante $D \sim \lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle / t$ gegen $p - p_c$ aufgetragen. Die Steigung ist hier 1.16 und entspricht in guter Näherung dem bekannten Wert für $\mu - \beta = 1.161$ in zwei Dimensionen [69].

Um die Leitfähigkeit zu erhalten, muß hier gemäß der Nernst-Einstein-Relation mit der Anzahl der Ladungsträger im System (bzw. im vorliegenden Fall mit der Anzahl N der Startplätze) multipliziert werden, wobei $N \propto P_\infty$.

Die knapp oberhalb von p_c erhaltenen Werte für die Leitfähigkeit nach der Nernst-

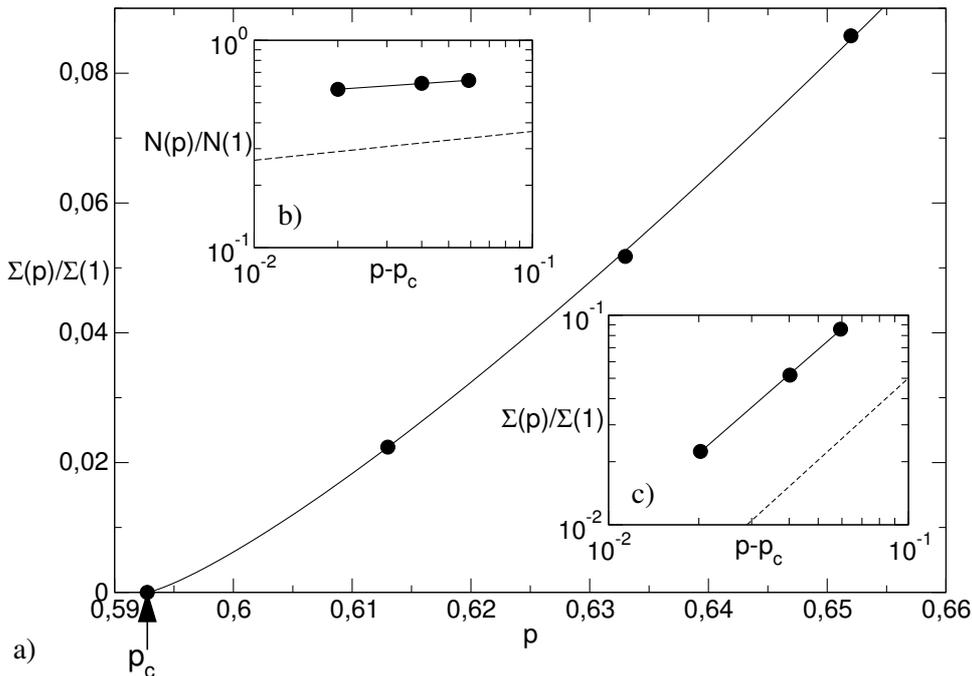


Abbildung 4.17: a) Elektrische Leitfähigkeit $\Sigma(p) = N(N_r)D$ (normiert auf $\Sigma(p) = N(1)D(1) = L^2 \cdot 1$) als Funktion der Konzentration p . b) Anzahl der Startplätze im unendlichen Cluster (normiert auf $N(1) = L^2$). Der Wert für β liegt hier bei 0.1 (durchgezogene Regressionsgerade), der Literaturwert $\beta = 5/36$ ist als Referenzgerade eingetragen (gestrichelte Gerade). c) Normierte Leitfähigkeit $\Sigma(p)/\Sigma(1) \sim (p - p_c)^\mu$ in doppelt logarithmischer Auftragung. Hier zeigt der Wert für den Transportexponenten μ eine ungefähre Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur (durchgezogene Regressionsgerade $\mu = 1.25$, gestrichelte Referenzgerade $\mu = 1.3$).

Einstein Gleichung sind in Abb. 4.17a dargestellt. Hier wurde auf den Wert des vollbesetzten Gitters $\Sigma(p = 1) \equiv D(p = 1)L^2$ normiert, wobei L die Systemlänge und L^2 folglich die Anzahl von Startplätzen bei $p = 1$ ist. In Abb. 4.17b ist die Anzahl der Startplätze (beschränkt auf den unendlichen Cluster) gegen $p - p_c$ aufgetragen, wobei hier ebenfalls auf $N(1) = L^2$ normiert wurde. Wegen $N(p) \sim P_\infty \sim (p - p_c)^\beta$ sollte in diesem Fall der kritische Exponent für $N(r)$ nahe am Wert für $\beta = 5/36 \approx 0.14$ für zwei Dimensionen (gestrichelte Gerade zum Vergleich) liegen. Die durchgezogene Regressionsgerade hat die Steigung 0.1.

In Abb. 4.17c ist schließlich die normierte Leitfähigkeit gegen $p - p_c$ aufgetragen. Der erhaltene Transportexponent liegt hier bei 1.125 (durchgezogene Regressionsgerade) nahe dem bekannten Wert $\mu = 1.3$ [69] für Random Walks in zwei Dimensionen¹⁴. Ohne eine Verteilung von Leitfähigkeiten für die Bindungen des Perkolationsclusters und somit ohne eine Verteilung von Sprungwahrscheinlichkeiten kann das Modell für $p^{(b)} = 1.0$ also auf das klassische Problem eines Random Walks auf einem ungeordneten Bindungsgitter

¹⁴In [69] sind verschiedene Methoden beschrieben, die zu leicht unterschiedlichen Werten für den Leitfähigkeitsexponenten μ führen: über Extrapolation $\mu = 1.28 \pm 0.01$ und $\mu = 1.33 \pm 0.02$ über Renormierungsmethoden.

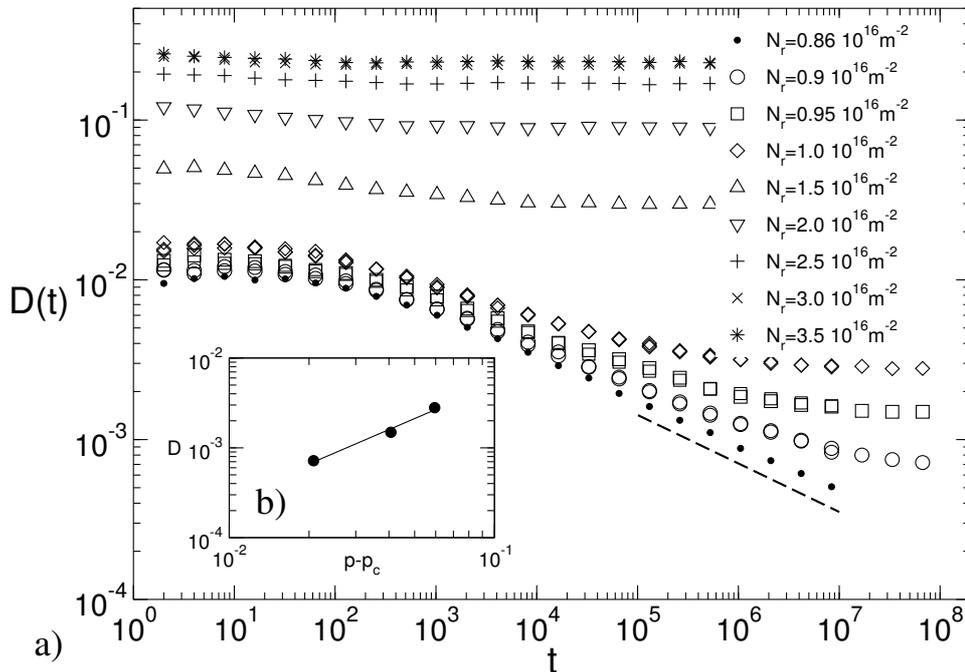


Abbildung 4.18: Diffusionskurven für den Spezialfall $D_p = 12\text{nm}$ und $p_b=1.0$, welcher äquivalent zur klassischen Platzperkolation ist. Hier sind die Bindungen mit den entsprechenden Leitfähigkeiten aus der Verteilung $P(\sigma)$ belegt. Gezeigt ist die Diffusionskonstante in Abhängigkeit von (a) der Zeit und (b) von der Konzentration. Der Transportexponent $\mu - \beta$ wird aufgrund der Sprungwahrscheinlichkeitsverteilung im betrachteten Bereich noch nicht erreicht. Die in (b) eingezeichnete Gerade zeigt eine Steigung von 1.27 und ist daher noch oberhalb des erwarteten Wertes für $\mu - \beta$.

zurückgeführt werden, wobei die erhaltenen kritischen Exponenten in guter Näherung mit den bekannten Werten aus der Literatur übereinstimmen.

Random Walk mit Leitfähigkeitsverteilung

In Abb. 4.18 ist wieder der Sonderfall $\bar{D}_p = 12\text{nm}$ und $p_b = 1.0$ gezeigt, wobei nun Bindungsleitfähigkeiten aus der berechneten Verteilung $P(\sigma, N_r)$ benutzt wurden. Wie zu erkennen ist, sind die Diffusionskurven (abhängig von N_r) gegenüber dem einfachen Fall ohne Leitfähigkeitsverteilung zu kleineren Werten für $\langle r^2(t) \rangle / t$ hin verschoben. Die Diffusion wird aufgrund der Verteilung von Leitfähigkeiten verlangsamt, was zu einer Verschiebung der Diffusionskurve führt. Bei der kritischen Konzentration bleibt die fraktale Dimension d_w des Random Walks erhalten (gestrichelte Gerade in Abb. 4.18a). Zusätzlich zum Entstehen neuer leitfähiger Verbindungen mit wachsendem N_r werden die Sprungwahrscheinlichkeiten erhöht. In Abb. 4.18b ist die aus dem Random Walk erhaltene Diffusionskonstante doppelt logarithmisch gegen $p - p_c$ aufgetragen. Aufgrund der Verteilung von Leitfähigkeiten und damit einer Verteilung von Sprungwahrscheinlichkeiten wird der Exponent im betrachteten Bereich noch nicht erreicht. Die in (b) eingezeichnete Gerade zeigt eine Steigung von 1.27 und ist damit noch oberhalb des erwarteten Wertes für

$$\mu - \beta = 1.3 - 5/36 \approx 1.16.$$

Leitfähigkeit und Sensitivität bei unterschiedlichen Verdünnungen und Partikelgrößen

Wie bereits im vorherigen Abschnitt besprochen, ist ein Teil der Leitungselektronen aufgrund der Ionosorption von Sauerstoff an der Partikeloberfläche lokalisiert und steht somit nicht zum Ladungstransport zur Verfügung. Mit zunehmender Gaskonzentration resp. zunehmendem N_r werden die lokalisierten Elektronen freigesetzt und in das Partikelinnere injiziert, wodurch sich die Anzahl der am Stromtransport beteiligten Ladungsträger ändert. Somit ändert sich mit N_r neben der Zahl erreichbarer Plätze im unendlichen Cluster auch die Anzahl der Elektronen bzw. Random Walker auf diesen Plätzen, was ebenfalls zu einer stärkeren Variation der Ladungsträgeranzahl $N(N_r)$ auf dem unendlichen Cluster führt. Im folgenden werden die Ergebnisse für verschiedene Verdünnungen p_b und verschiedene mittlere Durchmesser \bar{D}_p betrachtet. Wie bereits erwähnt, weicht der Fall $p_b < 1$ vom klassischen Perkolationsproblem ab, da nun bevorzugt niedrig koordinierte Partikel wegfallen. Insofern läßt sich die Wahrscheinlichkeit p nicht mehr einfach definieren.

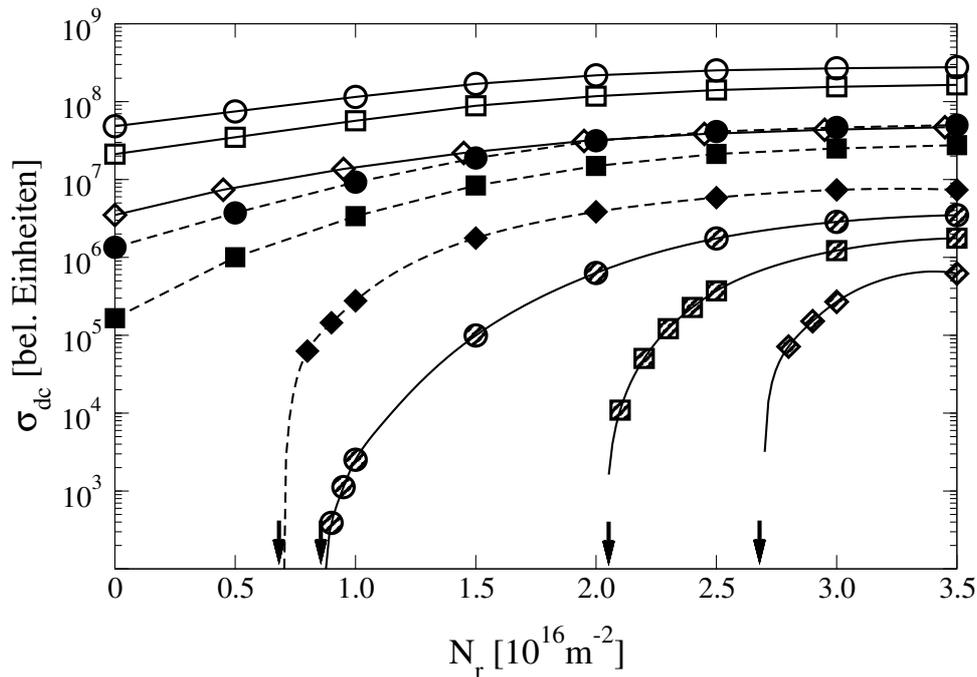


Abbildung 4.19: Variation der Leitfähigkeit bei wachsender Bedeckung N_r mit chemisorbiertem Gas. $\bar{D}_p = 50\text{nm}$ (offene Symbole), $\bar{D}_p = 30\text{nm}$ (ausgefüllte Symbole), $\bar{D}_p = 12\text{nm}$ (schraffierte Symbole), $p_b = 0.6$ (\diamond), $p_b = 0.8$ (\square), $p_b = 1.0$ (\odot). Die Pfeile deuten die Perkolations-schwellen an.

Abb. 4.19 zeigt die gasmodulierte Leitfähigkeit als Funktion der Oberflächenbedeckung N_r mit chemisorbiertem reduzierendem Gas. Für sehr große Partikeldurchmesser und große Partikeldichte ($p_b = 1$) zeigt sich eine schwache Erhöhung der Leitfähigkeit mit

zunehmendem N_r . Die Variation der Leitfähigkeit ist hier lediglich auf die schwache Variation der Bindungsleitfähigkeiten zurückzuführen (vgl. Abb. 4.15). Alle Verbindungen sind hier bereits bei $N_r = 0$ leitfähig. Dabei ist $N(N_r)$ in diesem Fall nahezu konstant und trägt daher kaum zur Leitfähigkeitsvariation bei. Erst bei sehr kleinen Partikeldurchmessern bzw. starken Verdünnungen machen sich Perkolationseffekte bemerkbar.

Die Variation ist um so ausgeprägter, je verdünnter das System ist und/oder je kleiner die verwendeten Partikeldurchmesser sind. Voraussetzung für ein leitfähiges System ist, daß $p_b > p_{b,c} = 0.5$ ist. Aus diesem Grund wurden die simulierten Systeme bis max. $p_b = 0.6$ verdünnt. Systeme aus sehr kleinen Partikel zeigen klar Perkolationseffekte. Für $\bar{D}_p = 12\text{nm}$ und $p_b = 1.0$ muß eine kritische Bedeckung $N_{r,c} = 0.86 \cdot 10^{16}\text{m}^{-2}$ erreicht sein, bevor sich ein Pfad aus leitfähigen Partikeln durch das System zieht. Dies definiert letztlich eine Detektionsschwelle. Eine bestimmte Gaskonzentration muß erreicht sein, bevor eine signifikante Leitfähigkeit gemessen werden kann. Oberhalb dieser Perkolationsschwelle zeigt das System eine starke Variation der Leitfähigkeit. Die Steigung hängt dabei von der Verdünnung und damit letztlich von der Schwelle selbst ab. Je höher die Schwelle, desto stärker ist die Variation.

Im Fall der Perkolation tragen also zwei Mechanismen zur Leitfähigkeitsvariation bei: (i) die starke Variation der lokalen Leitfähigkeiten an den Partikelkontakten, und zusätzlich (ii) die zunehmende Bildung leitfähiger Strompfade.

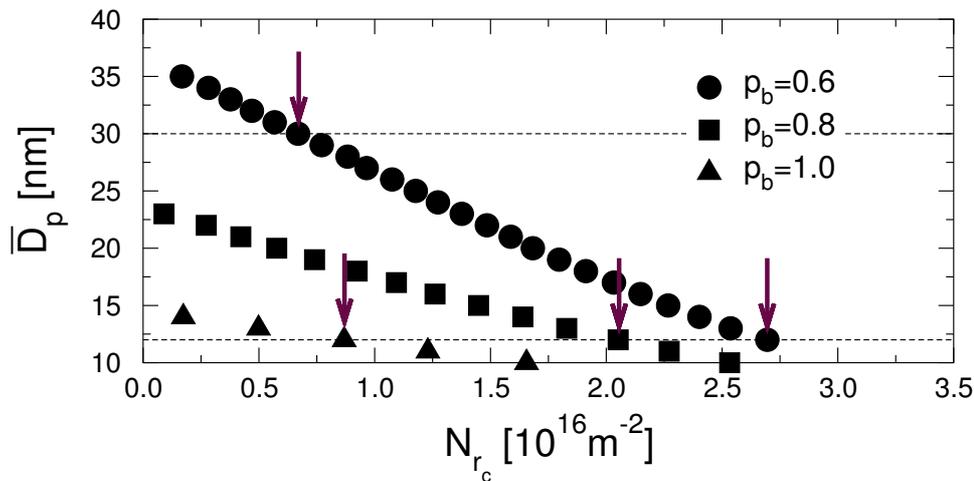


Abbildung 4.20: Mittlerer Durchmesser \bar{D}_p , ab dem das System bei der Gaskonzentration $N_{r,c}$ perkoliert. Die Kurven zeigen das Ergebnis für verschiedene geometrische Besetzungen $p_b = 0.6, 0.8$ und 1.0 . Die Pfeile deuten die jeweiligen Perkolationsschwellen aus Abb. 4.19 an.

In Abb. 4.20 ist der Zusammenhang zwischen mittlerem Partikeldurchmesser und Perkolationsschwelle bzw. kritischer Bedeckung $N_{r,c}$ dargestellt. Die Perkolationsschwellen aus Abb. 4.19 sind hier wieder durch Pfeile markiert. Je kleiner die mittlere Partikelgröße ist bzw. je verdünnter die Struktur ist, desto höher liegt die kritische Bedeckung, die erreicht sein muß, um die Perkolationsschwelle zu überwinden und eine meßbare Leitfähigkeit zu erhalten. Daraus ergeben sich nun technologisch relevante Aussagen. Zunächst bedeutet die Existenz einer Perkolationsschwelle gleichzeitig die Existenz ei-

nes Detektionslimits. Ein solcher Sensor würde unterhalb einer kritischen Gaskonzentration keinen nennenswerten Leitwert zeigen, sondern sich wie ein Isolator verhalten [121]. Oberhalb der kritischen Gaskonzentration hingegen würde, bedingt durch die Perkolationsseffekte, der Leitwert wesentlich steiler ansteigen als im Falle der Abwesenheit von Perkolationsseffekten. Somit wäre der Sensor oberhalb dieser Schwelle sensitiver als ein Sensor ohne Perkolationsseigenschaften. Die Perkolationschwelle kann mit dem mittleren Partikeldurchmesser sowie der Verdünnung (letztlich der mittleren Koordinationszahl des Netzwerks) kontrolliert werden. Beide Parameter sind prinzipiell experimentell variierbar.

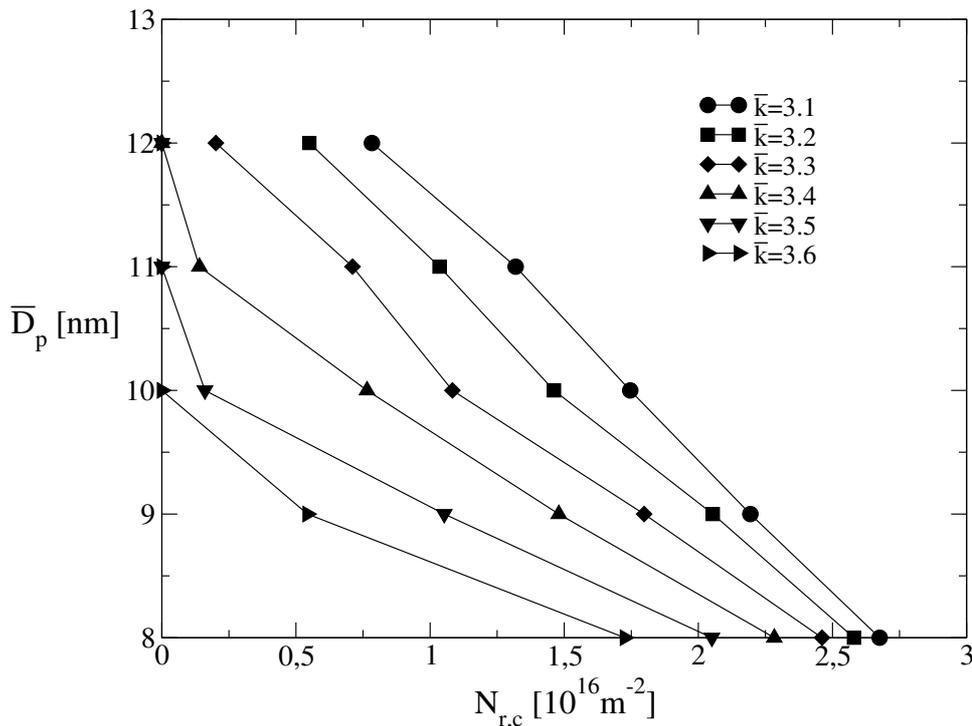


Abbildung 4.21: Kritische Konzentrationen $N_{r,c}$ für ein dreidimensionales stark verdünntes System. Ausgangspunkt war hier ein hcp-Gitter bei dem nur wenige Bindungen besetzt sind, wodurch niedrige Koordinationszahlen $\bar{k} = 3.1 - 3.6$ erreicht werden [122].

Die Perkolationschwelle ist stark abhängig von der Dimension des Netzwerks und der Art des Gitters, letztlich also von der Koordinationszahl des Netzwerks. Aus diesem Grund wurden die kritischen Bedeckungsdichten $N_{r,c}$ für ein dreidimensionales Netzwerk berechnet. Bei dreidimensionalen Strukturen wäre strenggenommen noch zu beachten, daß das Gas möglicherweise (abhängig von der Porosität) nur bis zu einer gewissen Tiefe der Schicht hervordringt und daher nicht alle Partikel vom Gas erreicht werden, was hier allerdings vernachlässigt wurde. Im folgenden wurde von einem hcp-Gitter mit Koordinationszahl 12 ausgegangen und wie im zweidimensionalen Modell die beiden Enden einer bestehenden Bindung als Zentren versinterter Körner betrachtet. Dabei wurde das System so stark verdünnt, daß eine realistische Koordinationszahl für die dreidimensionale Struktur erreicht wird, die sich mit der Morphologie realistischer Netzwerke

deckt, wie man sie beispielsweise in Elektronenmikroskop-Aufnahmen erkennen kann. Hier sind einzelne Körner oft mit drei bis vier weiteren Körnern versintert. Durch die dreidimensionale Struktur ist eine geringere Perkolationsschwelle zu erwarten. Dies bedeutet im Umkehrschluß, daß die einzelnen Partikel kleinere Durchmesser haben müssen als im zweidimensionalen Fall, um noch Perkolationseffekte zu zeigen. Abb. 4.21 zeigt die kritische Bedeckung $N_{r,c}$ unterhalb derer die Perkolationsschwelle unterschritten ist in Abhängigkeit von dem mittleren Partikeldurchmesser für verschiedene Koordinationszahlen zwischen 3 und 4. Man erkennt deutlich, daß mit höherer Koordinierung der Partikel die kritische Konzentration $N_{r,c}$ drastisch absinkt. Beispielsweise ist ein dreidimensionales System mit einer mittleren Koordinationszahl von 3.6 und einem mittleren Partikeldurchmesser von 10nm bereits im Fall reiner Luftatmosphäre (d.h. $N_r = 0$) oberhalb der Perkolationsschwelle.

Partikel mit solch kleinen Abmessungen sind jedoch schwierig herzustellen, so daß ein System mit Perkolationseffekten technologisch einfacher durch dünne quasi zweidimensionale Schichten erreicht werden kann. Im Falle der besprochenen Morphologie realisierbarer Strukturen könnte dies zum Beispiel durch Zusatz einer grobkörnigen nicht-sensitiven Phase (z.B. SiO_2 oder Al_2O_3 -Partikel) mit niedrigerem Schmelzpunkt erreicht werden, auf dem sich die gassenstiven Partikel als ein fast zweidimensionales poröses Netzwerk versintern.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Teil der Arbeit wurde die gasmodulierte Leitfähigkeit polykristalliner Metalloxidschichten untersucht. Dazu wurde zunächst ausgehend von Modellen für die chemischen Reaktionen zwischen einem reaktiven Gas und der Oberfläche des halbleitenden Metalloxids ein bereits bestehendes Modell zur Berechnung der Leitfähigkeiten zwischen zwei versinterten Partikeln erweitert. Anschließend wurde mit Hilfe von Monte Carlo Simulationen geklärt, unter welchen Umständen Perkolationseffekte zu erwarten sind. Perkolationseffekte bei gassensitiven Metalloxiden sind prinzipiell abhängig von der Partikelgröße. Unterhalb einer kritischen Partikelgröße werden durch die Ionosorption von Sauerstoff an der Oberfläche des Metalloxids, dem Kristallgitter alle freien Ladungsträger entzogen, so daß das Partikel einen isolierenden Zustand einnimmt. Unterschreitet die Zahl verbleibender leitfähiger Partikel bzw. Partikelverbindungen im Netzwerk die Perkolationsschwelle, so existiert kein seitenverbindender Strompfad mehr und das Gesamtsystem verhält sich wie ein Isolator. Mit dem Angebot eines reduzierenden Gases werden Elektronen aufgrund der Chemisorption des Gases in das Partikelinnere injiziert und die Zahl leitfähiger Partikel steigt. Abhängig von der mittleren Partikelgröße, der Dichte sowie der Dimension des Netzwerks treten Perkolationseffekte bei unterschiedlichen Gaskonzentrationen auf. Systeme mit großen Partikeln zeigen keine Perkolationseffekte, sondern nur eine geringe Sensitivität auf reaktive Gase, welche im wesentlichen nur die lokale Leitfähigkeit schwach verändert.

Zunächst bedeutet eine Perkolationsschwelle gleichzeitig ein Detektionslimit. Dieses kann durch Ausnutzen von finite size-Effekten unter Verwendung von interdigital strukturierten Elektroden vermieden werden, wodurch allerdings alle Perkolationseffekte verloren

gehen. Oberhalb der Perkolationsschwelle steigt die Leitfähigkeit fast sprunghaft teils um mehrere Dekaden an und erreicht bei sehr hohen Gaskonzentrationen einen Sättigungswert. Die Perkulations- bzw. Detektionsschwelle läßt sich prinzipiell über experimentell kontrollierbare Parameter wie mittlere Partikelgröße, Koordinationszahl und Dimensionalität einstellen. Hier liegen Potentiale für zukünftige Sensorkonzepte. Neben der Einstellung der Perkolationsschwelle für einzelne Sensoren (welche dann allerdings u.U. große Exemplarstreuungen aufweisen würden) besteht eine Möglichkeit darin, mehrere Sensorelemente (möglicherweise mikrostrukturiert auf einem Substrat) als Multisensorsystem parallel zu verschalten. Die einzelnen Elemente haben dann (einstellbar) individuelle Perkolationsschwellen. Als (digitales) Sensorsignal dient nun die Anzahl der leitfähigen Einzelelemente, welche von der Gaskonzentration abhängt. Damit könnten möglicherweise Sensoren realisiert werden, deren Empfindlichkeit erheblich höher ist als bei bisherigen Gassensoren. Hierbei wird sogar die Exemplarstreuung ausgenutzt und die Genauigkeit erhöht sich mit der Anzahl N der Einzelelemente statistisch gesehen mit $1/\sqrt{N}$. Mit Erhöhung der Anzahl von Einzelelementen könnte damit die Signifikanz deutlich gesteigert werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von struktureller Unordnung auf die physikalischen Eigenschaften nanokristalliner Materialien untersucht. Dabei wurden die Materialien zunächst modelliert und anschließend das dynamische Verhalten der Modellsysteme mit Monte Carlo Simulationen untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wurde der Einfluß von Polydispersivität, Anisotropie und dipolarer Wechselwirkung auf das Relaxationsverhalten ferromagnetischer Nanopartikelsysteme untersucht. Bei der Auswertung der Simulationsdaten wurde insbesondere die Relaxationsrate $W(t)$ betrachtet, die mit der remanenten Magnetisierung $M(t)$ über $dM(t)/dt = -W(t)M(t)$ zusammenhängt und die wesentlich besser als $M(t)$ geeignet ist, um die Relaxation zu beschreiben. Dabei stellte sich das bemerkenswert einfache Ergebnis heraus, daß sich die Relaxationsrate ganz allgemein durch ein Potenzgesetz $W(t) \sim t^{-n}$ beschreiben läßt, wobei der Exponent n von der Partikeldichte und der Polydispersivität abhängt. Nur im Fall stark verdünnter monodisperser Systeme, in dem die dipolare Wechselwirkung vernachlässigbar ist, zeigt sich ein Exponent $n = 0$ in der Relaxationsrate, was zu einem einfach exponentiellen Abfall der remanenten Magnetisierung führt. Ein Exponent $0 < n < 1$ führt zu einem gestreckt exponentiellen Abfall der remanenten Magnetisierung. Es wurde im Fall nichtwechselwirkender polydisperser Systeme im Gegensatz zu monodispersen Systemen ein Exponent $n \approx 2/3$ gefunden, der nahezu temperaturunabhängig ist. Dipolar wechselwirkende Systeme zeigen einen Exponenten n , welcher mit zunehmender Partikeldichte anwächst, wobei der Exponent im polydispersen Fall höher liegt als im monodispersen Fall mit vergleichbarer Partikeldichte. Bei großen Partikeldichten wird ein Exponent $n = 1$ erreicht, wobei die remanente Magnetisierung dann mit einem Potenzgesetz abnimmt. Diese Ergebnisse deuten auf ein spinglastypisches Verhalten hin. Ein Exponent $n > 1$ wird bei sehr großen Dichten erreicht, wobei die remanente Magnetisierung hier asymptotisch einem endlichen Wert $M(\infty)$ entgegenstrebt. Dieses Ergebnis legt eine superferromagnetische Phase nahe, wie sie auch kürzlich experimentell bei anderen Nanomaterialien gefunden wurde.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Gleichstromleitfähigkeit disperser Ionenleiter mit einem Perkulationsmodell untersucht. Hier wurde die Perkulation von Grenzflächen simuliert und die Berechnung der Gleichstromleitfähigkeit auf ein Diffusionsproblem zurückgeführt, welches mit Hilfe von Random Walks numerisch gelöst wurde. Es wurde angenommen, daß in den Grenzflächen zwischen Isolator und Ionenleiter die Ionen

weitaus beweglicher sind als im Partikelvolumen. Diese Grenzflächen stellen Pfade für eine schnelle Ionendiffusion dar. Das behandelte Modell zeichnet sich dadurch aus, daß es die Partikelgröße direkt berücksichtigt und gegenüber approximativen Ansätzen keine freien Parameter benötigt. Es wurde untersucht, wie die Variation der Leitfähigkeit mit zunehmendem Isolatoranteil des Komposits von der Partikelgröße abhängt. Dabei zeigte sich, daß bei mikrokristallinen Kompositen die Leitfähigkeit mit zunehmendem Isolatoranteil abnimmt, bei nanokristallinen Systemen die Leitfähigkeit dagegen mit zunehmendem Isolatoranteil ein Maximum zeigt. Das Maximum ist um so stärker ausgeprägt, je kleiner die Partikel sind. Die experimentell gemessene Leitfähigkeit zeigt selbst bei einem Isolatoranteil von über 95% noch eine relativ hohe Leitfähigkeit. Zur Erklärung dieses Effekts muß angenommen werden, daß weitere Mechanismen zum Ladungsträgertransport beitragen, da die im Komposit verteilten Ionenleiterpartikel bei solchen Konzentrationen nicht mehr direkt miteinander verbunden sein können. Dazu wurde in einem einfachen Modell angenommen, daß ein Ionen transport auch über Isolatorgrenzschichten stattfindet, wenn diese kurz sind und zwei Ionenleiterpartikel verbinden. Dadurch entstehen zusätzliche Verbindungen, die die Perkolationsschwelle signifikant verändern. Es konnte gezeigt werden, daß unter dieser Annahme die experimentell gefundenen Perkolationsschwellen erreicht werden.

Im dritten Teil der Arbeit wurde der Einfluß von struktureller Unordnung auf die gasmodulierte Leitfähigkeit von nanokristallinen Metalloxidschichten untersucht. Hierzu wurde ein Perkulationsmodell entwickelt und die gasmodulierte Leitfähigkeit ebenfalls auf ein Diffusionsproblem zurückgeführt, welches mit Hilfe von Random Walks gelöst wurde. Ausgehend von einfachen Modellen, wurde die Leitfähigkeitsvariation an den einzelnen Partikelkontakten simuliert. Zusätzlich wurde in dem Modell berücksichtigt, daß durch die Ionosorption von Sauerstoff einige Partikel komplett an Ladungsträgern verarmt sind und nicht zum Ladungstransport beitragen. Es wurde gezeigt, daß dies in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße sowie der mittleren Anzahl versinterter Nachbarpartikel zu einem Detektionslimit in Form einer Perkolationsschwelle führen kann. Es muß in diesem Fall eine kritische Konzentration reduzierender Gase erreicht werden, damit sich Pfade aus leitfähigen Partikel bilden, die zu einem langreichweitigen Stromtransport beitragen. Dabei wurde gezeigt, daß die Leitfähigkeit oberhalb des Detektionslimits drastisch ansteigt. Ebenfalls konnte gezeigt werden, wie durch die Variation von Partikeldichte und Partikelgröße das Detektionslimit verändert werden kann. Diese Möglichkeit der Einstellung erlaubt es, Systeme mit unterschiedlichen Schwellen zu realisieren, die aufgrund der starken Leitfähigkeitsvariation an der Schwelle als schaltende Elemente genutzt werden können. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein neues Sensorkonzept vorgeschlagen, mit dem über die Verbindung mehrerer solcher Elemente mit unterschiedlichen Schwellen die Detektion von Gasen erheblich verbessert werden kann.

Anhang A

Verfahren und Algorithmen

A.1 Berechnung der Ewald Summe

Langreichweitige Wechselwirkungen (dipolare und Coulomb-Wechselwirkung) können bei der Verwendung periodischer Randbedingungen effizient mit der Methode der Ewald-Summation berechnet werden [32]. Bei der Verwendung periodischer Randbedingungen wechselwirken die Teilchen mit allen Teilchen innerhalb des eigentlichen Systemvolumens und mit allen Teilchen in den periodisch fortgesetzten Bildern. Dabei gilt für die Coulomb-Wechselwirkung

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}}' \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{z_i z_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|} \right), \quad (\text{A.1})$$

wobei z_i die Ladung des i -ten Teilchens und \vec{r}_{ij} den Abstandsvektor zwischen den Teilchen bezeichnet. Die Summe über den Vektor $\vec{n} \equiv (n_x L, n_y L, n_z L)$ mit n_x, n_y, n_z ganzen Zahlen ist eine Summe über alle Punkte eines einfach kubischen Gitters und folgt aus der Struktur der Grundbox, einem Kubus der Kantenlänge L . Der Strich an der Summe bedeutet hier wie im weiteren, daß für $i = j$ der Fall $\vec{n} = \vec{0}$ weggelassen werden muß. Die Summe (A.1) ist bedingt konvergent, d.h. das Resultat hängt von der Reihenfolge ab, in der die Summation ausgeführt wird. Hier wird eine kugelschalenweise Summation der Bildboxen in der Reihenfolge ihres Abstandes von der Grundbox durchgeführt: als erstes wird die Grundbox betrachtet (d.h. $\vec{n} = \vec{0}$) und dann schalenweise die Boxen mit $|\vec{n}| = L$ (d.h. $\vec{n} = (\pm L, 0, 0)$, $\vec{n} = (0, \pm L, 0)$, $\vec{n} = (0, 0, \pm L)$ usw.) hinzuaddiert. Hierbei muß spezifiziert werden, welche Art von Medium die Kugel umgibt, d.h. die dielektrische Konstante ϵ_s muß festgelegt werden. Die Lösung für eine Kugel umgeben von einem guten Leiter wie z.B. Metall ($\epsilon_s = \infty$) und umgeben von Vakuum ($\epsilon_s = 0$) unterscheiden sich in der Form

$$E_{\epsilon_s=\infty} - E_{\epsilon_s=0} = \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N z_i \vec{r}_i \right|. \quad (\text{A.2})$$

Für den Fall des Vakuums hat die Kugel eine Oberflächenladungsschicht, der letzte Term in Gl.(A.2) hebt diese auf. Bei der Ewald-Summation ist jede Punktladung i mit einer an

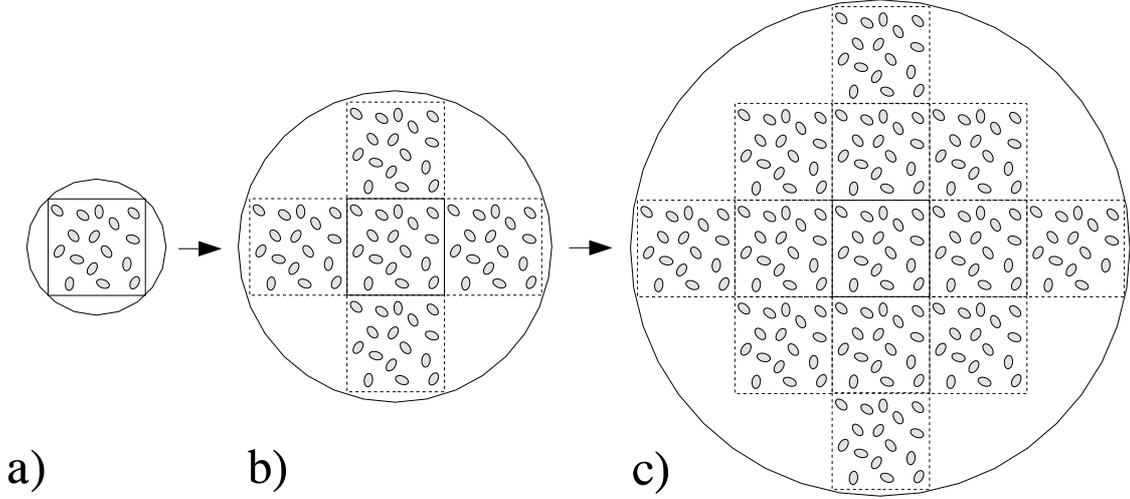


Abbildung A.1: Periodische Randbedingung bei der Ewald Summation. Ausgehend von (a) der Grundbox des Systems, werden (b) die Grundbox plus eine Schale genommen und (c) jeweils eine weitere Schale hinzuaddiert.

\vec{r}_i zentrierten Ladungsverteilung $\rho_i(r)$

$$\rho_i(r) = \frac{z_i \kappa^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\kappa^2 r^2) \quad (\text{A.3})$$

gleicher Stärke, aber gegensätzlichen Vorzeichen umgeben. Der Parameter κ bestimmt dabei die Breite der Verteilung. Diese Gegenladungen wirken als eine ionische Atmosphäre, die die Wechselwirkungen der eigentlichen Ladungen abschirmen und damit effektiv kurzreichweitig machen. Kompensierende Ladungsverteilungen mit den gleichen Vorzeichen wie die eigentlichen Ladungen und in gleicher Form wie (A.3) werden zusätzlich, aber im reziproken (Fourier-) Raum, aufsummiert. Diese Summe wird, nachdem sie in den realen Raum zurücktransformiert wurde, zu der Gesamtsumme hinzuaddiert, so daß die beiden Ladungsverteilungen sich gegenseitig aufheben. Dabei muß beachtet werden, daß die Wechselwirkung der kompensierenden Ladungsverteilungen mit sich selbst wieder abgezogen werden muß. Daher erhält das Ergebnis eine Summe im realen Raum, eine im reziproken Raum, einen Korrekturterm und einen Oberflächenterm

$$\begin{aligned} E_{\epsilon_s=1} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\sum_{\vec{n}} z_i z_j \frac{\text{erfc}(\kappa |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|} \right. \\ & \left. + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4 \pi^2}{k^2} z_i z_j \exp\left(-\frac{k^2}{4 \kappa^2}\right) \cos(\vec{k} \vec{r}_{ij}) \right] \\ & - \frac{\kappa}{\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^N z_i^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N z_i \vec{r}_i \right|^2, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

wobei $k \equiv |\vec{k}|$ und $\text{erfc}(x)$ die komplementäre Fehlerfunktion bezeichnet. Das Ergebnis in Gl.(A.4) läßt sich direkt auf die in dieser Arbeit untersuchten dipolar wechselwirkenden

Systeme übertragen. Dazu wird die Ladung z_i durch das Produkt $\vec{\mu}_i \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}$ ersetzt, wobei $\vec{\mu}_i$ das dipolare Moment des Teilchens i und $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}$ den Gradienten bzgl. seiner Position bezeichnet. Als Ergebnis erhält man

$$\begin{aligned}
E_{\epsilon_s=1} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\sum_{\vec{n}} (\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j) B(|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|) - [\vec{\mu}_i (\vec{r}_{ij} + \vec{n})] [\vec{\mu}_j (\vec{r}_{ij} + \vec{n})] C(\vec{r}_{ij} + \vec{n}) \right. \\
& + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4\pi^2}{k^2} (\vec{\mu}_i \vec{k}) (\vec{\mu}_j \vec{k}) \exp\left(-\frac{k^2}{4\kappa^2}\right) \cos(\vec{k} \vec{r}_{ij}) \left. \right] \\
& - \frac{2\kappa^3}{3\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j, \tag{A.5}
\end{aligned}$$

wobei die beiden Funktionen $B(r)$ und $C(r)$ durch

$$B(r) = \frac{\operatorname{erfc}(\kappa r)}{r^3} + \frac{2\kappa \exp(-\kappa^2 r^2)}{\pi^{1/2} r^2} \tag{A.6}$$

$$C(r) = \frac{3 \operatorname{erfc}(\kappa r)}{r^5} + \frac{2\kappa}{\pi^{1/2} r^2} \left(2\kappa + \frac{3}{r^2}\right) \exp(-\kappa^2 r^2) \tag{A.7}$$

gegeben sind. Ist die Kugel nicht von Vakuum umgeben (d.h. $\epsilon_s > 1$), so muß das Ergebnis in der folgenden Form korrigiert werden

$$E_{\epsilon_s} = E_{\epsilon_s=1} - \frac{4\pi}{3L^3} \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j. \tag{A.8}$$

Zur Vereinfachung kann die Kastenlänge auf $L = 1$ gesetzt werden. Dann ist $\vec{n} \in \mathbf{N}^3$ und $\vec{k} = 2\pi\vec{n}$. Zur weiteren Vereinfachung wird \vec{k} durch 2π geteilt, damit ist die Summe über alle Gittervektoren und die reziproken Gittervektoren eine Summe über die Vektoren in \mathbf{N}^3 :

$$\begin{aligned}
E = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(4\pi \sum_{\vec{n} \in \mathbf{N}^3 \neq \vec{0}} \frac{1}{n^2} (\vec{\mu}_i \vec{n}) (\vec{\mu}_j \vec{n}) \cos(2\pi \vec{n} \vec{r}_{ij}) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{\kappa^2}\right) \right. \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{\vec{n} \in \mathbf{N}^3} (\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j) B(\vec{r}_{ij} + \vec{n}) \right. \\
& \left. \left. - (\vec{\mu}_i (\vec{r}_{ij} + \vec{n})) (\vec{\mu}_j (\vec{r}_{ij} + \vec{n})) C(|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|) \right) \right. \\
& \left. - \frac{2\kappa^3}{3\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{4\pi}{3} \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j. \right. \tag{A.9}
\end{aligned}$$

Wenn die Dipole nun ihren Ursprung beibehalten (also keine translatorischen Bewegungen durchführen sondern nur rotieren) und sich somit \vec{r}_{ij} nicht ändert, so kann die Berechnung effizienter gestaltet werden, in dem Teile der Summe, die sich während der

Simulation nicht mehr ändern bereits vor der eigentlichen Simulation berechnet und abgespeichert werden. Dieser Anteil wird in eine Matrix \mathcal{H}_{ij}^{ab} abgespeichert, wobei sich die Matrix auf zwei Teile aufteilt

$$\mathcal{H}_{ij}^{ab} = \mathcal{A}_{ij}^{ab} + \mathcal{D}_{ij}^{ab} \quad \text{mit } a, b \in \{x, y, z\}. \quad (\text{A.10})$$

Dabei sind die beiden Teilmatrizen wie folgt definiert

$$\mathcal{A}_{ij}^{ab} = 4\pi \sum_{\vec{n} \in \mathbb{N}^3 \neq \vec{0}} \frac{n_i n_j}{k^2} \cos(2\pi \vec{n} \cdot \vec{r}_{ij}) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{\kappa^2}\right), \quad (\text{A.11})$$

$$\mathcal{D}_{ij}^{ab} = \sum_{\vec{n} \in \mathbb{N}^3} \delta_{ij} B(|\vec{v}|) - v_i v_j C(|\vec{v}|), \quad (\text{A.12})$$

wobei $\vec{v} = \vec{r}_{ij} + \vec{n}$. Der Orientierungswinkel des i -ten Dipols ist

$$\vec{\mu}_i = (\mu_i^x, \mu_i^y, \mu_i^z) = (\sin \theta_i \cos \phi_i, \sin \theta_i \sin \phi_i, \cos \theta_i), \quad (\text{A.13})$$

wobei θ_i der Azimutalwinkel und ϕ_i der Polarwinkel des i -ten Dipolmoments ist. Die Gesamtenergie des Systems läßt sich unter Verwendung der Hilfsmatrizen dann vereinfachen zu

$$E = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left(\sum_{a,b \in \{x,y,z\}} \mu_i^a \mu_j^b \mathcal{H}_{ij}^{ab} + \frac{4\pi}{3} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \right) - \frac{2\kappa^3}{3\pi^{1/2}} \mu_i^2 \right) \quad (\text{A.14})$$

A.2 Finite Filamente zur Berechnung der Leitfähigkeit einzelner Partikelverbindungen

Die Querschnittsfläche der Partikeldurchdringung mit Durchdringungsdurchmesser D_N wird in n gleichgroße Ringflächen aufgeteilt

$$A_{ring} = \frac{\pi D_N^4}{4n}, \quad (\text{A.15})$$

wobei die Ringflächen die Stirnflächen von ineinander geschachtelten Hohlzylinder, den *Filamenten*, sind. Damit ergibt sich als Außenradius des k -ten Filaments

$$r_k = \sqrt{\frac{k A_r}{\pi}}. \quad (\text{A.16})$$

Somit ist die Wandstärke h des k -ten Filaments

$$h = r_k - r_{k-1}, \quad (\text{A.17})$$

wobei $r_0 \equiv 0$. Der Index k läuft von $k = 1$ bis zur Anzahl der Ringflächen, $k = 0, \dots, n$. Die Filamente verlaufen auf der gesamten Länge der Partikelverbindung und repräsentieren parallelgeschaltete Widerstände. Jedes Filament kann dabei entlang des Partikelkontakts durch Regionen unterschiedlicher Ladungsträgerdichte (n_b oder n_d) verlaufen.

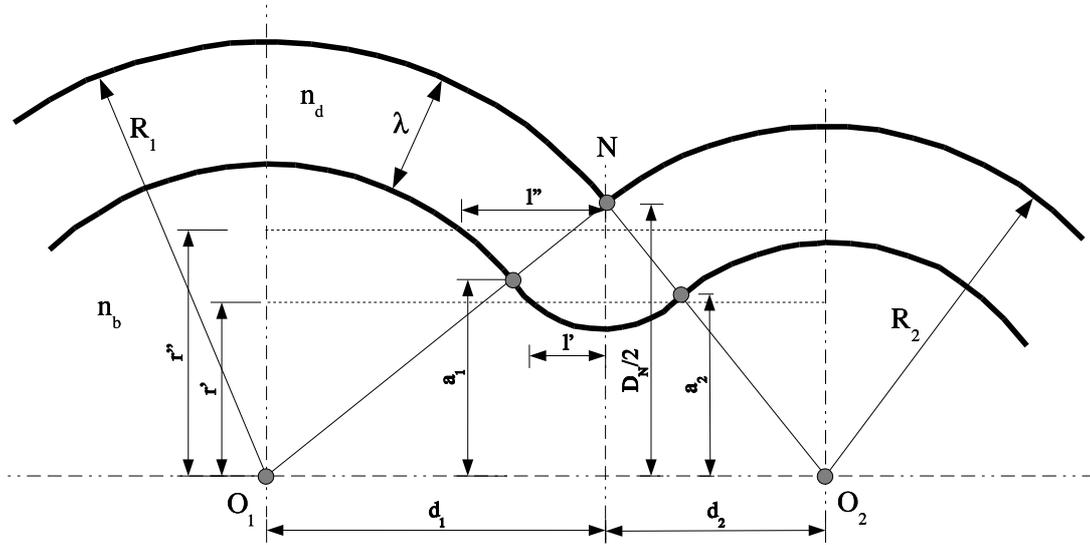


Abbildung A.2: Idealisierte Geometrie eines versinterten Kontakts zweier Partikel. Die Partikel werden als sich durchdringende Kugeln mit Radius R_1 und R_2 angenommen, die ihren Mittelpunkt in O_1 bzw. O_2 haben und sich im Punkt N schneiden. Die Durchdringung führt zum Durchdringungsdurchmesser D_N . Unterhalb der Oberfläche der Kugeln befindet sich eine Randschicht der Dicke λ , die parallel zur Kugeloberfläche verläuft. Dargestellt sind die Außenradien zweier Filamente, wobei r' unterhalb des Anschlußpunktes a_1 und r'' oberhalb des Anschlußpunktes a_1 liegt, was in der Berechnung der Teillängen l' bzw. l'' berücksichtigt werden muß. Weitere Erläuterungen siehe Text.

In diesem Fall werden, wie im folgenden gezeigt wird, die Teilstrecken $l_k^{(1)}$ und $l_k^{(2)}$ auf beiden Seiten des Kontakts ermittelt, in denen das Filament durch die Verarmungsrandschicht mit der Ladungsträgerdichte n_d verläuft. Die einzelnen Teilstrecken des Filaments werden dann als eine Serienschaltung von Widerständen behandelt.

Die Grenzlinie zwischen Verarmungsrandschicht und Kristallvolumen verläuft im Abstand λ parallel zur Partikeloberfläche (Abb.A.2). Für den Abstand a_1 bzw. a_2 der Bogenanschlußpunkte auf den Verbindungslinien $\overline{O_1 N}$ bzw. $\overline{O_2 N}$ folgt mit dem Streckenteilungssatz

$$a_1 = \frac{D_N}{2} - \frac{\lambda D_N}{2 R_1} \quad a_2 = \frac{D_N}{2} - \frac{\lambda D_N}{2 R_2}. \quad (\text{A.18})$$

Im folgenden sei nur der linke Teil des Partikelkontakts betrachtet, die Berechnungen gelten analog für den rechten Teil des Kontakts. Sei $r' < a_1$ der Außenradius eines betrachteten Filaments, so berechnet sich die Teilstrecke l' mit der Ladungsträgerdichte n_d zu

$$l_k^{(1)} = l' = \sqrt{\lambda^2 - \left(\frac{D_N}{2} - r'\right)^2}. \quad (\text{A.19})$$

Ist der Außendurchmesser hingegen $r'' > a_1$, so ist die Länge des entsprechenden Teilab-

schnitts

$$l_k^{(1)} = l'' = d_1 - \sqrt{\left(R_1 - \lambda\right)^2 - r'^2}. \quad (\text{A.20})$$

Der Widerstand R_i eines gesamten Filaments berechnet sich dann zu

$$\frac{1}{A_k q_e} \left(\frac{d_1 - l_k^{(1)}}{n_b \mu_b} + \frac{l_k^{(1)}}{n_d \mu_d} + \frac{d_2 - l_k^{(2)}}{n_b \mu_b} + \frac{l_k^{(2)}}{n_d \mu_d} \right), \quad (\text{A.21})$$

wobei q_e die Elementarladung und μ_b, μ_d die Elektronenbeweglichkeit bezeichnet. Zur numerischen Berechnung wurden folgenden Werte und Beziehungen aus [108] benutzt: $n_b = N_D = 3.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $\mu_d = \mu_b = 75 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, $n_d = n_b \exp(-q_e V_B / k_b T)$, $V_B = q_e N_D \lambda^2 / 2 \epsilon_0 \epsilon_r$, $T = 570 \text{K}$, der Wert für $\epsilon_r = 13.5$ wurde aus [115] entnommen.

Literaturverzeichnis

- [1] H.J. Richter, J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, R147 (1999).
- [2] L. Neel, Ann. Geophys. **5**, 99 (1949).
- [3] W.F. Brown, Phys. Rev. **130**, 1677 (1963).
- [4] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, IEEE Trans. Mag. **27**, 3475 (1947).
- [5] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Adv. Chem. Phys. **98**, 283 (1997).
- [6] X. Battle, A. Labarta, J. Phys. D: Appl.Phys. **35**, R15 (2002).
- [7] H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, Phys. Rev. Lett 80, **177** (1998).
- [8] T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F.A. Khan, P. Nordblad, P. Svedlindh, Phys. Rev. Lett. **75** , 4138 (1995).
- [9] H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, Phys. Rev. Lett **84**, 6106 (2000).
- [10] M. Garcia del Muro, X. Battle and A. Labarta, Phys. Rev. B **59**, 13584 (1999).
- [11] J. Garcia-Otero, M. Porto, J. Rivas and A. Bunde, Phys. Rev. Lett. **84**, 167 (2000).
- [12] R.V. Chamberlin, G. Mozurkewich and R. Orbach, Phys. Rev. Lett. **52**, 867 (1984).
- [13] R. Hoogerbeets, W-L Luo and R. Orbach, Phys. Rev. Lett **55**, 111 (1985).
- [14] A. Labarta, O. Iglesias, Ll. Balcells and F. Badia, Phys. Rev. B **48**,10240 (1993).
- [15] W. Luo, S.R. Nagel, T.F. Rosenbaum, and R.E. Rosensweig, Phys. Rev. Lett. **67**, 2721 (1991).
- [16] S. Sahoo, O. Petravic, Ch. Binek, W. Kleemann, Phys. Rev. B **65**, 134406 (2002).
- [17] W. Kleemann, O.Petravic, Ch. Binek, G.N. Kakazei, Yu. G. Pogorelov, J.B. Sousa, S. Cardoso, P.P. Freitas, Phys. Rev. B **63**, 134423 (2001).
- [18] S. Sahoo, O. Petravic, Ch. Binek, W. Kleemann, J.B. Sousa, S. Cardoso, P.P. Freitas, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 6729 (2002).
- [19] O. Petravic, W. Kleemann, Ch. Binek, G.N. Kakazei, Yu. G. Pogorelov, J.B. Sousa, S. Cardoso, P.P. Freitas, Phase Trans. **75**, 73 (2002).

- [20] H. Mamija and I. Nakatani, *J. Appl. Phys.* **81**, 4733 (1997).
- [21] L. E. Hueso, Universität Santiago de Compostela (Spanien), pers. Mitteilung.
- [22] J. Garcia-Otero, M. Porto, J. Rivas, A. Bunde, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **203**, 268 (1999).
- [23] J. Garcia-Otero, M. Porto, J. Rivas, A. Bunde, *J. Appl. Phys.* **85**, 2287 (1999).
- [24] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).
- [25] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, N.Y.
- [26] A. Aharoni, *Phys. Rev. B* **46**, 5434 (1992).
- [27] A. Aharoni, *J. Appl. Phys.* **57**, 4702 (1985).
- [28] A. Ogielski, *Phys. Rev. B* **32**, 7384 (1985).
- [29] R. Ribas and A. Labarta, *J. Appl. Phys.* **80**, 5192 (1996).
- [30] R. Ribas and A. Labarta, *J. Mag. Mag. Mat.* **157/158**, 351 (1996).
- [31] J.M. Gonzalez-Miranda and J. Tejada, *Phys. Rev. B* **49**, 3867 (1994).
- [32] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [33] M. Ulrich, J. Garcia-Otero, J. Rivas, A. Bunde, *Phys. Rev. B* **67**, 024416 (2003).
- [34] K. L. Ngai and U. Strom, *Phys. Rev. B* **38**, 10350 (1988).
- [35] K. Binder and A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
- [36] K. Binder and K. Schröder, *Phys. Rev. B* **14**, 2142 (1976).
- [37] W. Kinzel, *Phys. Rev. B* **19**, 4595 (1979).
- [38] A. Arrott, *Phys. Rev.* **108**, 1394 (1957).
- [39] A. Aharony and E. Pytte, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1583 (1980).
- [40] J.O. Andersson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **56**, 13983 (1997).
- [41] S. von Molnar, B. Barbara, T.R. McGuire and R. Gambino, *J. Appl. Phys.* **53**, 2350 (1985).
- [42] C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1289 (1973).

- [43] P. Knauth, *J. Electroceramics* **5:2**, 111 (2000).
- [44] N.J. Dudney, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **19**, 103 (1989).
- [45] R.C. Agrawal, R.K. Gupta, *J. Mat. Sci.* **34**, 1131 (1999).
- [46] S. Indris, *Perkolation von Grenzflächen in nanokristallinen keramischen Kompositen*, Dissertation, Universität Hannover (2001).
- [47] M. Wikening, S. Indris and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2225 (2003).
- [48] S. Indris, P. Heitjans, H.E. Roman and A. Bunde, *Defect and Diffusion Forum* **194-199**, 935 (2001).
- [49] N. Bloembergen, E.M. Purcell and R.V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [50] J. Kärger, P. Heitjans, R. Haberlandt (Eds.), *Diffusion in Condensed Matter*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1998, Springer, Berlin/Heidelberg 2001.
- [51] P. Maass, J. Petersen, A. Bunde, W. Dieterich and H.E. Roman, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 52 (1991).
- [52] P. Maass, M. Meyer, A. Bunde and W. Dieterich, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1528 (1996).
- [53] M. Meyer, P. Maass and A. Bunde, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 573 (1993).
- [54] D. Bork and P. Heitjans, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7303 (1998).
- [55] J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, Teubner (2000).
- [56] J. Maier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 1057 (1984).
- [57] J. Maier, *Prog. Solid St. Chem.* **23**, 171 (1995).
- [58] Cahn and P. Haasen (eds), *Physical Metallurgy*, Elsevier Science BV (1996).
- [59] S.R. Phillpot, D. Wolf and H. Gleiter, *J. Appl. Phys.* **78**, 847 (1995).
- [60] R. Winter, P. Heitjans, *J. Non.-Cryst. Solids* **293**, 19 (2001).
- [61] M. Wikening, S. Indris and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3246 (2002).
- [62] P. Knauth, J.M. Debierre, G. Albinet, *Solid State Ionics* **121**, 101 (1999).
- [63] J.M. Debierre, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1335 (1997).
- [64] C. Albinet, J.M. Debierre, P. Knauth, C. Lambert and L. Raymond, *Eur. Phys. J. B* **22**, 421 (2001).
- [65] G.M. Zhang, *Phys. Rev. B* **53**, 6256 (1996).
- [66] B. Nettelblad, B. Zhu, B.E. Mellander, *Phys. Rev. B* **55**, 6232 (1997).

- [67] P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3083 (1941).
- [68] W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **11**, 45 (1943).
- [69] A. Bunde, S. Havlin (eds.), *Fractals and Disordered Systems*, Springer (1991).
- [70] A. Bunde, S. Havlin (eds.), *Fractals in Science*, Springer (1994).
- [71] D. Stauffer, *Perkolationstheorie - Eine Einführung*, VCH Weinheim (1995).
- [72] J. Quintanilla, S. Torquato and R.M. Ziff, J. Phys. A: Math. Gen. **33**, L399 (2000).
- [73] H.E. Roman, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 3909 (1990).
- [74] A. Bunde und H.E. Roman, Physik in unserer Zeit **6**, 246 (1996).
- [75] A. Bunde, W. Dieterich, H.E. Roman, Phys. Rev. Lett **55**, 5 (1985).
- [76] H.E. Roman, M. Yussouff, Phys. Rev. B **36**, 7285 (1987).
- [77] H.E. Roman, A. Bunde, W. Dieterich, Phys. Rev. B **34**, 3439 (1986).
- [78] S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. **45**, 574 (1973).
- [79] I. Webman, Phys. Rev. Lett **47**, 1496 (1981).
- [80] A.G. Rojo, H.E. Roman, Phys. Rev. B **37**, 3696 (1988).
- [81] S. Indris, P. Heitjans, E. Roman, A. Bunde, Phys. Rev. Lett. **84**, 2889 (2000).
- [82] A. Bunde, W. Dieterich, J. Electroceramics **5:2**, 81 (2000).
- [83] R. Waser, Solid State Ionics **75**, 89 (1995).
- [84] A. A. de Laix, Phys. Rev. D **59**, 045017 (1999).
- [85] W.H. Brattain and J. Bardeen, Bell Systems Tech. J. **32**, 1 (1953).
- [86] G. Heiland, Z. Phys **138**, 459 (1954).
- [87] J.F. McAleer et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **83**, 1323 (1987).
- [88] M.J. Madou, S.R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, London (1989).
- [89] S.R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press, N.Y. - London (1977).
- [90] M. Henzler / W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner Stuttgart 1991.
- [91] Jay W. Grate, Michael H. Abraham: Sensors and Actuators, **B3** (1991) 85-111.

- [92] D. Kohl, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, R125 (2001).
- [93] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York (1981).
- [94] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* **3**, 147 (1991).
- [95] V. Lantto and T.S. Rantala, *Sensors and Actuators B*, **18-19**, 711 (1994).
- [96] P. Romppainen and V. Lantto, *J. Appl. Phys.* **63**, 5159 (1988).
- [97] T.S. Rantala, V. Lantto and T.T. Rantala, *J. Appl. Phys.* **79**, 9206 (1996).
- [98] T.S. Rantala, V. Lantto, *Surface Science* **352-354**, 765 (1996).
- [99] T. Rantala, V. Lantto and T. Rantala, *Sensors and Actuators B* **47**, 59 (1998).
- [100] W. Göpel, *Sensors and Actuators A* **56**, 83 (1996).
- [101] K.D. Schierbaum, U. Weimar and W. Göpel, *Sensors and Actuators B* **3**, 205-214 (1991).
- [102] W. Göpel, K.D. Schierbaum, *Sensors and Actuators B* **26**, 1 (1995).
- [103] GPrijolat. Lalauze, *Sensors and Actuators B* **33-34**, 645 (1993).
- [104] N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B.R. Patton, S.A. Akbar, P.K. Dutta, *Sensors and Actuators B* **79**, 17 (2001).
- [105] I. Kocemba, S. Szafran, J. Rynkowski, T. Parjczak, *Sensors and Actuators B* **79**, 28 (2001).
- [106] D.H. Yoon, J.H. Yu, G.M. Choi, *Sensors and Actuators B* **46**, 15 (1998).
- [107] J.D. Choi, G.M. Choi, *Sensors and Actuators B* **69**, 120 (2000).
- [108] X. Wang, S.S. Yee, W.P. Carey, *Sensors and Actuators B* **24/25**, 454 (1995).
- [109] D.E. Williams, K.F.E. Pratt, *Sensors and Actuators B* **70**, 214 (2000).
- [110] D.E. Williams, *Sensors and Actuators B* **57**, 1 (1999).
- [111] K. Satake et al., *Sensors and Actuators B*, **20**, 111 (1994). *Physica A* **266**, 218 (1999).
- [112] M. Fleischer (Siemens AG), pers. Mitteilung.
- [113] M. Fleischer, H. Meixner, *Sensors and Actuators B* **52**, 179 (1998).
- [114] G. Bläser, T. Rühl, C. Diehl, M. Ulrich and D. Kohl, *Physica A* **266**, 218 (1999).
- [115] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press (1998).
- [116] G. Bläser, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Uni Giessen (1995).

- [117] A.I. Ivashchenko, I.I. Kerner, G.A. Kiosse, I.Y. Maronchuk, *Thin Solid Films* **303**, 292 (1997).
- [118] Th. Dittrich, J. Weidmann, V. Yu. Timoshenko, A.A. Petrov, F. Koch, M.G. Lisachenko, E. Lebedev, *Materials Science and Engineering B* **69-70**, 489 (2000).
- [119] J. Hoshen, R. Kopelman, *Phys. Rev. B.* **14**, 3438 (1976).
- [120] Zhihong Jin, Huan-Jun Zhou, Zhang-Li Jin, Robert F. Savinell, Chung-Chiun Liu: *Sensors and Actuators B*, **52** (1998) 188-194.
- [121] C.M. van Vliet, *Sensors and Actuators B* **24-25**, 6 (1995).
- [122] M. Ulrich, C.D. Kohl and A. Bunde, *Thin Solid Films* **391**, 299 (2001).

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Armin Bunde, Justus-Liebig Universität Gießen, für die Betreuung bei der Erstellung dieser Arbeit, für die Anregungen und die fortwährende Unterstützung danken.

Bei Herrn Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl möchte ich mich für die vielen fruchtbaren Diskussionen im Bereich der sensorischen Systeme bedanken.

Ein großer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Jose Rivas für die mehrmalige freundliche Aufnahme in Santiago de Compostela, in der ich eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre vorgefunden und mich recht heimisch gefühlt habe.

Herrn Prof. Dr. Paul Heitjans danke ich für die anregenden Diskussionen zu den dispersen Ionenleitern, aus denen ich sehr viel gelernt habe.

Herrn Jesus Garcia-Otero danke ich für die intensiven Diskussionen und das Bereitstellen und Einarbeiten in die von ihm bearbeiteten Algorithmen zur Simulation der magnetischen Relaxation. Herrn Sylvio Indris danke ich für die zahlreichen Diskussionen aus denen ich ebenfalls sehr viel gelernt habe. Ein großes Lob geht an Herrn Prof. Dr. Panos Argyrakis, der mich sehr freundlich in Thessaloniki aufgenommen hat. Herrn Dr. Jan Kantelhardt danke ich ganz herzlich für das unermüdliche Korrekturlesen, die selbstlose Hilfe, sowie für zahlreiche stimulierende Diskussionen und Ratschläge und die Einarbeitung in das Linux- und Unix-Betriebssystem. Frau Dr. Stefanie Russ danke ich ebenfalls für das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie für hilfreiche Diskussionen bei der Erstellung der in dieser Arbeit auftretenden Clustersuchalgorithmen. Herrn Tilman Sauerwald und Frau Cathrin Mucha sei an dieser Stelle herzlich für das Korrekturlesen des „Sensorteils“ dieser Arbeit sowie für unzählige, anregende Diskussionen gedankt. Frau Dr. Eva Bunde sei für die oft hilfreiche, moralische Unterstützung und die vielen kleinen Aufmerksamkeiten gedankt, die mir die Zeit am Institut „versüßten“. Meinen Kollegen Herrn Jan Falk Eichner, Herrn Diego Rybski, Herrn Dr. Yuriy Hlushchuk sowie Herrn Stephan Zschiegner sei für die vielen angenehmen Momente gedankt, in denen ich immer wieder meine Ruhepausen finden konnte. Unserer Sekretärin Frau Ilka Sproates gilt ein großer Dank und ein dickes Lob dafür, daß ich mich immer auf ihre Hilfe verlassen konnte - ohne sie wäre ich oft „verlassen“ gewesen. Meinem Studienkollegen Herrn Christian Welzel gebührt ebenfalls großer Dank für seine Hilfe bei den Formatierungen und dem Drucken der Arbeit. Meinem Vater Horst Ulrich möchte ich ganz besonders danken, da er nicht nur meine größte moralische Stütze während der Erstellung dieser Doktorarbeit war, sondern mit vielen Einladungen „zur Nudelstube“ nicht nur für mein leibliches Wohl, sondern auch für die ein oder andere notwendige Ruhepause sorgte.

Schließlich bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die finanzielle Förderung der Arbeit.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Gießen den 5. Juni 2003

Markus Ulrich

