

**Einfluss von Grenzflächen auf die  
Phasenbreite von  
nichtstöchiometrischen  
Verbindungen am Beispiel des  
 $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$**

Vom Fachbereich Biologie und Chemie  
der Justus-Liebig-Universität Gießen  
zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
-Dr. rer. nat.-

genehmigte  
Dissertation  
von

Dipl.-Chem. Alexander Rein,  
geboren am 7. Juli 1983 in Gießen

Gießen 2013

Die Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation wurden am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Die Betreuung und Anleitung erfolgte durch Prof. Dr. Jürgen Janek.

Dekan

1. Gutachter

2. Gutachter

Prof. Dr. Holger Zorn

Prof. Dr. Jürgen Janek

Prof. Dr. Bernd Smarsly

Arbeit eingereicht: 18. April 2013

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 2013





Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der "Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis" niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den 15. Juli 2013

Alexander Rein

Diäten und Abnehmen wären viel öfter von Erfolg gekrönt, hätte man damit dasselbe  
Maß an Geduld wie beim Zunehmen.

*Horst Graf Yoster*



# Danksagung

Mein herzlichster Dank gilt allen, die mir beim Anfertigen dieser Arbeit geholfen haben, insbesondere zu erwähnen sind

- Prof. Dr. Jürgen Janek für die Bereitstellung eines sehr interessanten Themas und das mir entgegengebrachte Vertrauen, das es mir ermöglichte, mich eigenverantwortlich wissenschaftlich zu entfalten,
- Dr. Bjoern Luerßen für seine Arbeit als Betreuer, die Hilfe bei all meinen Fragen und das Korrekturlesen dieser Arbeit,
- Prof. Dr. Bernd Smarsly für die Übernahme des Korreferats,
- Dipl.-Chem. Rabea Dippel, Dr. Klaus Pepler, Dr. Thomas Leichtweiß, Dr. Joachim Sann, Dr. Anja Henß, MSc. Matthias Kleine-Boymann und MSc. Mareike Falk für die Hilfe bei den REM-, XPS- und SIMS-Messungen,
- Ljerka Majdandzic und Kvetoslava Pica für die tatkräftige Unterstützung in der Probenvorbereitung, sowie Material- und Chemikalienbeschaffung,
- die Mitarbeiter der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt für die Hilfe bei den technischen Fragen,
- sowie viele Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Physikalisch-Chemischen Instituts für die wundervolle Atmosphäre beim Arbeiten, Essen, Kaffeetrinken und sonstigen Veranstaltungen,
- und zuletzt (eher gesagt die ganzen Jahre) meine Familie und Theresa, die mich immer unterstützt haben und zu jeder Zeit für mich da waren.



## Zusammenfassung

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Größe der Phasenbreite nasschemisch abgesetzter dünner Silbersulfidschichten in Abhängigkeit der Schichtdicke mit Hilfe der festkörperelektrochemischen Zellen  $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  und  $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}|\text{Au}$  und der Methode der coulometrischen Festphasen-Titration untersucht. Bei Erniedrigung der Schichtdicke konnte eine Steigerung der Phasenbreite für reine Silbersulfid-Dünnschichten um bis zu 100 % und für die Dünnschichten mit zusätzlicher Goldschicht eine um mehr als eine Größenordnung erhöhte Phasenbreite im Vergleich zum Volumenmaterial ermittelt werden. Des Weiteren wurde die Möglichkeit des reversiblen elektrochemischen Legierens der Goldschicht in der Modellzelle  $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}|\text{Au}$  mit Hilfe von Ex-situ- (Lichtmikroskop, Röntgendiffraktometrie und Kontaktwinkelmessung) und In-situ-Methoden (Mikromessstand und Energiedispersive Röntgenspektroskopie) analysiert. Die Homogenität der Silberverteilung in der Goldschicht wurde mittels Sekundärionenmassenspektrometrie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie charakterisiert. Das reversible elektrochemische Legieren konnte durch alle Charakterisierungsmethoden bestätigt werden.

## Abstract

Within the scope of the present work the dimension of the phase width from wet-coated silver sulfide thin films, dependent from the layer thickness, in the model system of the solid state electrochemical cells  $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  and  $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}|\text{Au}$  has been studied, applying the electrochemical coulometric titration technique. Decreasing the film thickness of silver sulfide causes a significantly increased nonstoichiometry of the compound. An additionally deposited gold layer leads to a mass storage ability more than one order of magnitude higher than the one of the original silver sulfide layer. Furthermore, the possibility of reversible electrochemical alloying was analyzed by using ex situ (light microscope, X-ray diffractometry and contact angle measurements) and in situ methods (micro probe station and energy dispersive X-ray spectroscopy). The homogeneity of silver distribution in the gold layer is characterized by secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. The reversible electrochemical alloying could be confirmed by all methods of characterization.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalisch-chemische Grundlagen</b>	
	<b>(Das Material)</b>	<b>7</b>
2.1	Die Struktur von Silbersulfid . . . . .	7
2.2	Die Niedrigtemperaturphase $\alpha$ -Silbersulfid . . . . .	8
2.2.1	Defektstruktur des $\alpha$ -Silbersulfids . . . . .	9
2.2.2	Coulometrische Titration von $\alpha$ -Silbersulfid . . . . .	12
2.2.3	Die Leitfähigkeit von $\alpha$ -Silbersulfid . . . . .	15
2.3	Die Hochtemperaturphase $\beta$ -Silbersulfid . . . . .	17
2.3.1	Die Leitfähigkeit und Defektstruktur von $\beta$ -Silbersulfid . . . . .	17
2.3.2	Coulometrische Titration von $\beta$ -Silbersulfid . . . . .	21
2.3.3	Silberiodid . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Physikalisch-chemische Grundlagen</b>	
	<b>(Die Theorie)</b>	<b>25</b>
3.1	Größeneffekte nichtstöchiometrischer Festkörper . . . . .	25
3.2	Ionische und elektronische Ladungsträger . . . . .	26
3.2.1	Ionische und elektronische Ladungsträger in Grenzflächen . . . . .	26
3.3	Massespeicherung im Volumen . . . . .	30
3.4	Speicherung von Masse in Raumladungszonen . . . . .	32
3.4.1	Modell der Raumladungszone . . . . .	32
3.4.2	Massenspeicherung in Raumladungszonen . . . . .	35
3.4.3	Nichtstöchiometrie in dünnen Schichten . . . . .	37
3.4.4	Auswertung der Massepeicherung dünner Silbersulfidschichten . . . . .	40
3.4.5	Extra-Speicherung an heterogenen Grenzen . . . . .	42
3.5	Dünne Silbersulfidschichten . . . . .	44
3.5.1	Elektronische Eigenschaften dünner Silbersulfidschichten . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Grundlagen der verwendeten Methoden</b>	<b>49</b>
4.1	Coulometrische Titration . . . . .	49
4.2	Kontaktwinkelmessung . . . . .	52
4.2.1	Theorie zur Kontaktwinkelmessung . . . . .	52

4.2.2	Aufbau des Kontaktwinkelgoniometers . . . . .	53
4.3	Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) . . . . .	54
4.4	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) . . . . .	54
4.5	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	56
4.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>59</b>
5.1	Darstellung der Silbersulfid-Dünnschichtproben . . . . .	59
5.1.1	Darstellung der Dünnschichtproben . . . . .	59
5.1.2	Herstellung der Dünnschichtproben für die coulometrische Festphasen- Titration . . . . .	60
5.1.3	Aufbau der coulometrische Festphasen-Titration . . . . .	61
5.1.4	Aufdampfen einer Goldschicht auf die Dünnschichtproben . . . . .	62
5.1.5	Elektrochemisches Legieren . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>67</b>
6.1	Charakterisierung der Dünnschicht-Silbersulfidproben . . . . .	67
6.1.1	Röntgendiffraktometrie . . . . .	67
6.1.2	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	70
6.1.3	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) . . . . .	71
6.1.4	Schichtdicke und Oberflächentopographie mittels Profilometer . . . . .	72
6.1.5	Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung . . . . .	73
6.2	Coulometrische Festphasen-Titration der Silbersulfid-Dünnschichten . . . . .	75
6.3	Weitere Methoden der elektrochemischen Charakterisierung . . . . .	82
6.3.1	Übersättigung einer Silbersulfidschicht mit Silber . . . . .	82
6.3.2	Abfall der EMK nach der coulometrischen Festphasen-Titration . . . . .	83
6.3.3	Verlauf der EMK während des Aufheizens . . . . .	84
6.3.4	Verlauf der EMK während der Phasenumwandlung . . . . .	86
6.3.5	EMK-Messung mit einer weiteren Sonde . . . . .	88
6.4	Coulometrische Festphasen-Titration von Silbersulfid mit einer aufgedampften Goldschicht . . . . .	89
6.4.1	Abhängigkeit der Phasenbreite einer mit Gold bedampften Silber- sulfidschicht von der Goldschichtdicke . . . . .	96
6.5	Elektrochemisches Legieren . . . . .	98
6.5.1	Ergebnisse der XRD-Messungen . . . . .	98
6.5.2	Ergebnisse der Messungen mit Lichtmikroskop und Mikromesstand . . . . .	100
6.5.3	In-situ-EDX-Messungen . . . . .	102
6.5.4	Kontaktwinkelmessung an den legierten Goldproben . . . . .	107
6.5.5	SIMS- und XPS-Messung an einer legierten Goldschicht . . . . .	110

<b>7</b>	<b>Auswertung und Interpretation der Ergebnisse</b>	<b>113</b>
7.1	Auswertung der XRD-Ergebnisse . . . . .	113
7.2	HREM- und AFM-Aufnahmen zur Charakterisierung der Oberflächentopographie . . . . .	114
7.3	Oberflächentopographische Ergebnisse mittels Profilometer . . . . .	116
7.4	Kontaktwinkelmessung . . . . .	117
7.5	Auswertung der coulometrischen Festphasen-Titration dünner Silbersulfidschichten . . . . .	118
7.6	Elektrochemischen Charakterisierung der Silbersulfidschichten . . . . .	122
7.6.1	Übersättigung einer Silbersulfidschicht mit Silber . . . . .	122
7.6.2	Abfall der EMK nach der coulometrischen Festphasen-Titration . . . . .	123
7.6.3	Interpretation des Verlaufs der EMK während des Aufheizens . . . . .	124
7.6.4	Diskussion des Verlaufs der EMK während der Phasenumwandlung . . . . .	125
7.6.5	Ergebnisse der EMK-Messung mit einer weiteren EMK-Sonde . . . . .	127
7.7	Diskussion der coulometrischen Festphasen-Titration der Silbersulfidschichten mit einer aufgedampften Goldschicht . . . . .	128
7.8	Interpretation der Experimente zum elektrochemischen Legieren . . . . .	135
7.8.1	Interpretation der XRD Ergebnisse . . . . .	135
7.8.2	Interpretation der Experimente mittels optischer Lichtmikroskopie . . . . .	139
7.8.3	Interpretation der In situ-Messungen am Mikromessstand . . . . .	140
7.8.4	Interpretation der Ergebnisse der In-situ-EDX-Messungen . . . . .	141
7.8.5	Interpretation der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen . . . . .	144
7.8.6	Interpretation der SIMS- und XPS-Ergebnisse . . . . .	148
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>153</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>159</b>
9.1	Fehlerbetrachtung . . . . .	159
9.1.1	Coulometrische Festphasen-Titration . . . . .	159
9.1.2	Kontaktwinkelmessung . . . . .	160
9.1.3	Fehler der anderen Charakterisierungsmethoden . . . . .	161
9.2	Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen . . . . .	163
9.2.1	Griechische Buchstaben . . . . .	163
9.2.2	Lateinische Buchstaben . . . . .	163
9.2.3	Kröger-Vink-Notation und Defektchemie . . . . .	165
9.2.4	Abkürzungen der Indices in den Formeln . . . . .	166
9.2.5	Mathematische Abkürzungen . . . . .	166
9.2.6	Abkürzungen der verwendeten Methoden und Begriffe . . . . .	167
9.2.7	Abkürzungen der verwendeten Elemente und Verbindungen . . . . .	167



# 1 Einleitung

Gemischtleitende Verbindungen spielen eine zentrale Rolle in der Festkörperelektrochemie [1–3]. Je nach Leitungscharakter unterscheiden sich die Einsatzgebiete der gemischtleitenden Verbindungen in Elektrolytverbindungen (reine Ionenleiter) oder Elektrodenmaterialien (Verbindungen mit elektronischen und ionischen Leitungsanteilen). Bei vielen dieser gemischt ionischen- und elektronischen Leitern handelt es sich um nichtstöchiometrische Verbindungen. Diese zeigen eine Phasenbreite, in der eine Komponente der Verbindung homogen ein- oder ausgebaut und darüber hinaus die Stöchiometrie reversibel gesteuert werden kann. Anhand dieser reversiblen Steuerung der Stöchiometrie lassen sich in den Verbindungen eine Reihe von nützlichen Eigenschaften gezielt beeinflussen oder eine erhöhte Massespeicherung erreichen. Eine Übersicht von Anwendungsbeispielen ist in Abb. 1.1 gegeben.

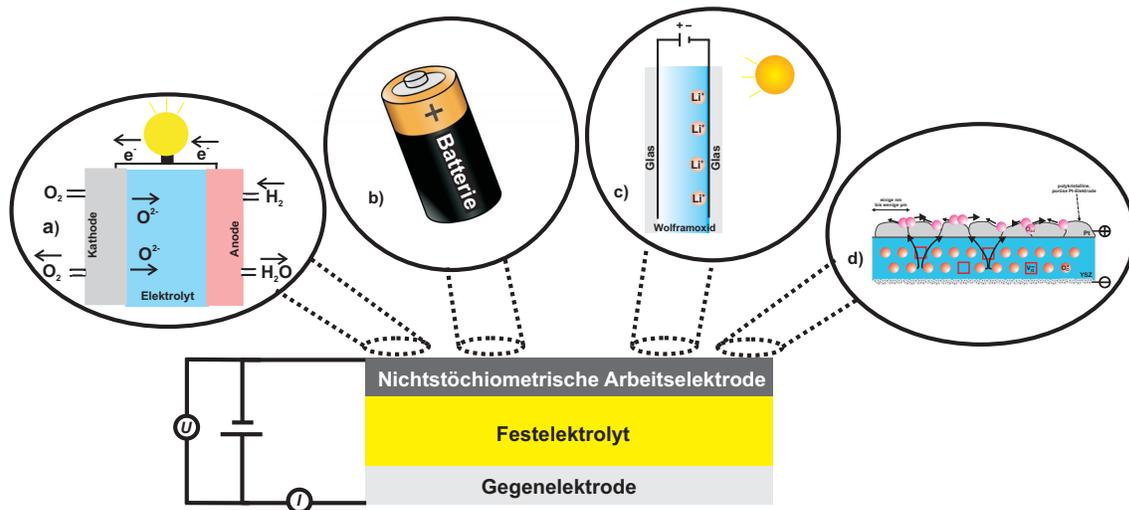


Abb. 1.1: Anwendungsgebiete und Beispiele für nichtstöchiometrische Verbindungen: a) Brennstoffzellforschung, b) Batterieforschung, c) Elektrochrome Verbindungen und d) Elektrokatalyse [4–7].

Viele nichtstöchiometrische Verbindungen, deren Phasenbreiten und die damit zusammenhängenden Eigenschaftsänderungen sind über die Defektthermodynamik für das Volumen grundlegend verstanden. Die Thermodynamik und Phasenbreite von Randschichten sind deutlich weniger gut untersucht, spielen aber eine wichtige Rolle für viele Phänomene und Eigenschaften dieser Systeme. Aufgrund dieser Tatsache waren die vergangenen zwei

Jahrzehnte geprägt von einem stark wachsenden Interesse verschiedenster wissenschaftlicher Bereiche, z. B. der Chemie, der Physik, der Biologie und den Ingenieurwissenschaften, an der Erforschung von Nanomaterialien und deren Randschichten bzw. Grenzflächen. In diesem Zusammenhang wurde sogar schon von der Perspektive einer „nächsten industriellen Revolution“ [8] gesprochen. Die Gründe hierfür liegen in den möglichen Einsatzbereichen dieser Nanomaterialien, da diese, im Vergleich zu den Volumeneigenschaften der entsprechenden Stoffe, sehr ungewöhnliche Eigenschaften und große Potentiale in verschiedensten technischen Anwendungen zeigen [9–17]. In dem Begriff „Nanoionik“ spiegelt sich gerade dieser Sachverhalt am Beispiel von ionischen Festkörpern wider: Es werden Stoffklassen diskutiert, bei denen es sich um Festkörper mit hauptsächlich ionischer Bindung und wenigstens einer Dimension unter 100 nm handelt [18,19].

Die Hauptgründe der weiteren Erforschung dieser Materialien in der Größenordnung im Nanometerbereich ist zum einen darin begründet, dass viele einfache ionische Verbindungen, wie z.B. binäre Halide oder Oxide, bereits in ihrer Volumenform für wichtige Anwendungen in der Technik, z.B. als Elektrolyte, Katalysatoren, Sensorkomponenten oder Keramiken eingesetzt werden und nanokristallin auf eine Verbesserung der Leistung hoffen lassen. Der andere Grund, der die weitere Erforschung stark vereinfacht, ist eher praktischer Natur. So gehören diese Stoffklassen (binäre Oxide und Halogenide) zu den ersten Nanomaterialien, die schon vor zwei Jahrzehnten von Gleiter und seinen Mitarbeitern in Pionierarbeiten erforscht wurden [9,10,14,20] und so viele Informationen für die Präparation und Charakterisierung bieten.

Die Schlüsseigenschaften solcher Systeme, denen eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet wird, sind die Mobilität und die Speicherung von Ionen. Diese fundamentalen Eigenschaften haben Einfluss auf viele grundlegende Prozesse und Anwendungen, die mit ionischen Festkörpern in Verbindung gebracht werden können. Es ist jedoch auch festzustellen, dass viele Prozesse in nanokristallinen, ionischen Festkörpern noch nicht vollständig verstanden sind. Die Gründe für diese ungewöhnlichen Eigenschaften liegen in ihrer Nanokristallinität oder einer Schichtdicke im Nanometerbereich ( $< 50$  nm). Der Fakt, dass die Größe der Partikel oder Schicht in einen Bereich gelangt, der kleiner oder gleich des kritischen Bereiches ist, in dem quantenchemische Phänomene auftreten können (z.B. die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen, die Größe der Raumladungszone oder der freie Weg der Excitonen), führt häufig zu einer drastischen Veränderung der Stoffeigenschaften. Des Weiteren kommen in diesen Größenbereichen starke Ober- bzw. Grenzflächeneffekte hinzu, die möglicherweise energetische und thermodynamische Eigenschaften der Partikel, wie z.B. die Kristallstruktur, die Oberflächenmorphologie, oder die Reaktivität der Oberflächen, dominieren.

So zeigen beispielsweise nanostrukturierte Halbleiter veränderte elektrische, magnetische, optische oder mechanische Eigenschaften [21]. Auch kann es zu unterschiedlichen Oberflächenmorphologien bei volumen- und nanokristallinen Proben kommen, die auf Grund

veränderter Gitterebenen neue oberflächenchemische und katalytische Eigenschaften zeigen [22]. Dies demonstriert die besondere Stellung, die Oberflächen und Korngrenzen in nanokristallinen Systemen einnehmen. Die frühesten experimentellen Studien zeigen, dass die Eigendiffusion von nanokristallinen Metallen einen um mehrere Größenordnungen größeren Diffusionskoeffizienten zeigt als Volumenproben von Einkristallen [10, 20, 23]. Gleiches gilt für die Korngrenzdiffusion, die gewöhnlich als der schnellste Diffusionsprozess in einem Festkörper erachtet wird. Eine frühe Erklärung dieses ungewöhnlich schnellen ionischen Transports war die höhere kristalline Fehlordnung der Grenzfläche zwischen den nanokristallinen Körnern im Vergleich zu normalen Korngrenzen in Festkörpern. Auch befinden sich ungleich mehr Atome in Grenzflächen nanokristalliner Proben als in Grenzflächen von Volumenverbindungen [24].

Die Vielzahl von Möglichkeiten der Anwendungen dünner oder nanokristalliner Schichten basieren auf der Tatsache, dass diese Ladung sowie Masse transportieren und speichern können. Auf Grund von wachsenden Anteilen an Grenzflächengebieten (in Form von z.B. Korngrenzen oder Oberflächen) die bei Erniedrigung der Schichtdicke oder der Kristallitgröße entstehen und im Vergleich zum Volumen eine immer wichtigere Rolle einnehmen, siehe Abb. 1.2. Diese können zu einer deutlichen Verbesserung der Effizienz in der Sensor-, Brennstoffzellen- oder Batterietechnik führen.

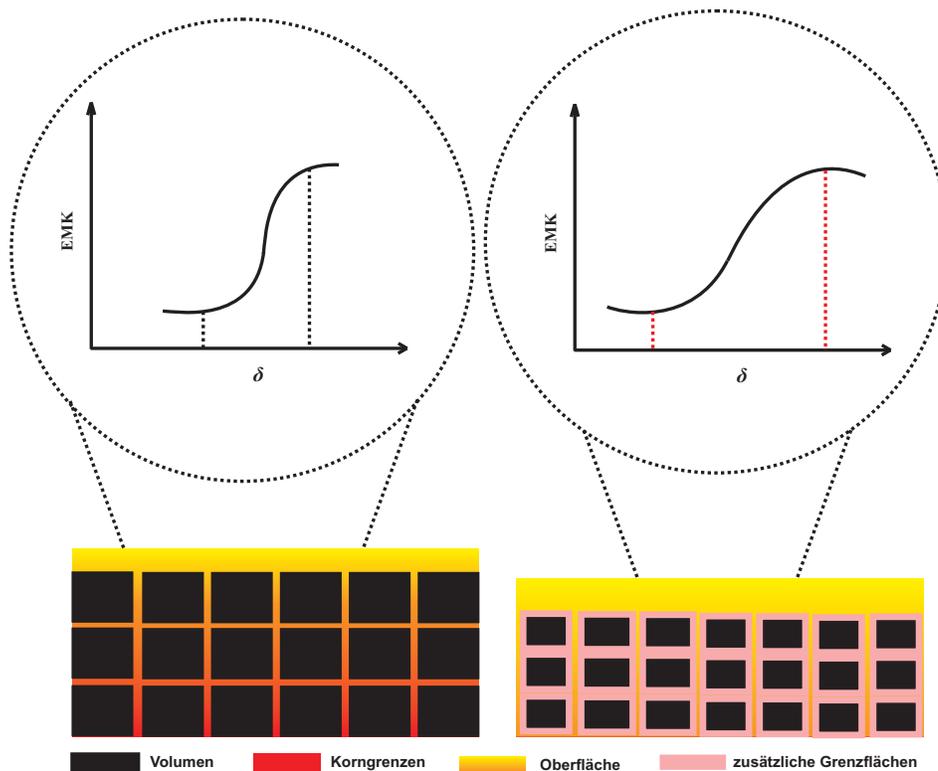


Abb. 1.2: Vergrößerung der Anteile an Grenz- und Oberflächen sowie der Phasenbreite bei Erniedrigung der Kristallitgröße und der Schichtdicke [25].

Vor diesem allgemeinen Hintergrund und den historischen Arbeiten über Ionenleitung, Massespeicherung, Raumladungsschichten und Eigenschaften von Nanomaterialien (von M. Faraday, C. Wagner, K. Lehovec, H. Schmalzried, J. Maier und H. Gleiter [9, 26–32]) ergibt sich für die vorliegende Arbeit folgende Zielsetzung:

Es soll die schichtdickenabhängige Phasenbreite von Silbersulfid ( $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ ) an dem Modellsystem  $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{Ag}_2\text{S}$  mittels einer coulometrischen Festphasen-Titration untersucht werden, siehe Abb.1.3.

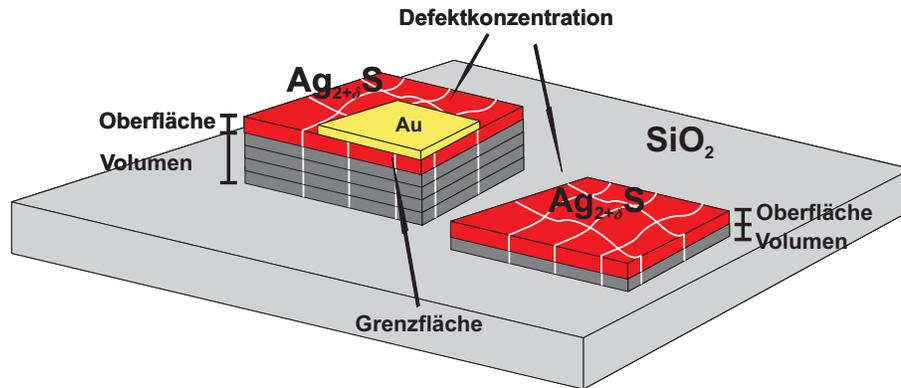


Abb. 1.3: Zielsetzung der Arbeit: 1) Ermittlung der Phasenbreite von Silbersulfid in Abhängigkeit der Schichtdicke, 2) Einfluss einer zusätzlichen Goldfläche auf die Phasenbreite von Silbersulfid und 3) die Untersuchung des reversiblen elektrochemischen Legierens einer Goldschicht mit Silber.

Hierbei soll ein grundlegendes Verständnis über die Stoffspeicherung in dünnen Schichten erzielt werden. Dabei bietet sich dieses System an, da es einerseits als Volumenmaterial sehr gut verstanden und hinreichend charakterisiert wurde, andererseits es viele Vorteile gegenüber oxidischen und lithiumhaltigen nichtstöchiometrischen Verbindungen bietet, die hier kurz erläutert werden: Bei der elektrochemischen Zelle  $\text{Pt}|\text{Ag}|\text{AgI}|\text{Ag}_2\text{S}|\text{Pt}$ , siehe Abb. 1.4, berechnet sich die Elektromotorische Kraft (EMK) grundlegend zu:

$$\text{EMK} = \frac{\mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag}_2\text{S})}{F} \quad (1.1)$$

und lässt sich auch relativ einfach als ein Maß der Silberaktivität im Silbersulfid darstellen:

$$\text{EMK} = -\frac{RT \ln a_{\text{Ag}}(\text{Ag}_2\text{S})}{F} \quad (1.2)$$

Der Temperaturbereich, in dem die Zelle zum Einsatz kommt, ist mit  $T > 422,15 \text{ K}$ , also oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur von Silberiodid in die Hochtemperaturmodifikation, noch im moderaten Bereich. Ein großer Vorteil ist, dass Zellen dieses Typs unabhängig von der atmosphärischen Umgebung sind. Das bedeutet einerseits, dass

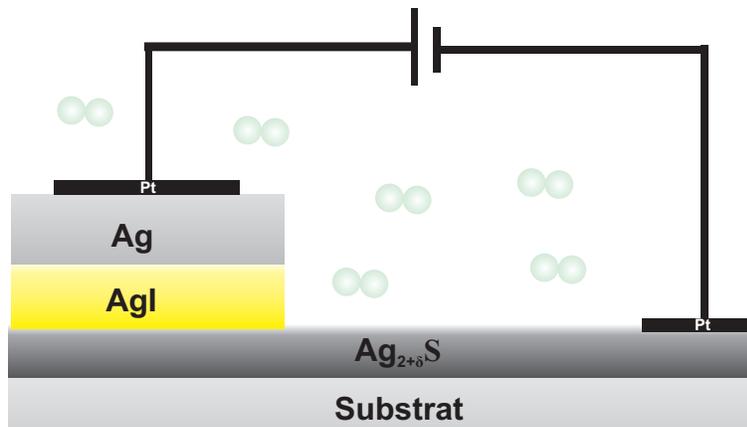


Abb. 1.4: Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Modellsystem.

die EMK unabhängig ist von dem Partialdruck eines in der Atmosphäre befindlichen Gases, andererseits nicht an der Atmosphäre zersetzt wird bzw. mit dieser reagiert. Hierbei handelt es sich um die wichtigste Voraussetzung, die ein faradaysches und quantitatives Bestimmen der Nichtstöchiometrie von Silbersulfid ermöglichen. Diese Inertheit des Modellsystems ist von grundlegender Bedeutung, die den Vorzug vor den oxidischen und lithiumhaltigen Systemen rechtfertigt. Da nur dann grundlegende Phänomene beobachtet und zuverlässige quantitative Informationen erhalten werden können.

Des Weiteren soll der Einfluss einer auf die Silbersulfidschicht aufgetragenen dünnen, mit Silber legierbaren Metallschicht (Gold) auf die Phasenbreite untersucht werden, siehe Abb. 1.3. Darüber hinaus diese Metallschicht charakterisiert und auf ihre reversible, elektrochemische Legierbarkeit erforscht werden. Hierzu wird die Silbersulfidschicht mit Silber über das homogene Phasengebiet hinaus titriert und die fortschreitende Legierungsbildung mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Kontaktwinkelmessungen, Röntgenbeugung (XRD) und die homogene Legierungsbildung mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich folgendermaßen: Nach der Einleitung wird im zweiten Kapitel ein Überblick über die Eigenschaften von Silbersulfid und Silberiodid gegeben. Im dritten Kapitel wird die Thematik der Nanoionik mit speziellem Blick auf die Massenspeicherung an Grenz- und Oberflächen behandelt. Im anschließenden vierten Kapitel werden die Grundlagen der Messmethoden und die verwendeten Analytik- und Charakterisierungsmethoden kurz beschrieben. Hier sollen im Besonderen die coulometrische Festphasen-Titration und die verwendeten Mess- und Gerätemethoden (REM, EDX, SIMS, XPS, XRD und Kontaktwinkelmessung) erläutert werden. Im nächsten Kapitel werden die praktischen Arbeiten vorgestellt, sowie die gewählten Methoden zur Probendarstellung und die durchgeführten Experimente beschrieben. Das sechste Kapitel zeigt die Ergebnisse der einzelnen Messungen, worauf im siebten Kapitel die Auswertung und Diskussion

der Messergebnisse erfolgen. Zum Abschluss wird in Kapitel acht eine Zusammenfassung der Diskussion der Messergebnisse gegeben, die auch Anregungen zur Weiterarbeit und zu folgenden Experimenten gibt.

## 2 Physikalisch-chemische Grundlagen (Das Material)

### 2.1 Die Struktur von Silbersulfid

Silbersulfid ( $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ ) lässt sich in drei verschiedenen, natürlichen Modifikationen isolieren. Man unterscheidet zwischen der Niedrigtemperaturphase  $\alpha$ -Silbersulfid, der Hochtemperaturphase  $\beta$ -Silbersulfid und dem  $\gamma$ -Silbersulfid [33]. Das  $\alpha$ -Silbersulfid wandelt sich, abhängig von einer Nichtstöchiometrie  $\delta$ , bei ca. 176 °C in die  $\beta$ -Phase um. Diese zeigt wiederum eine Phasenumwandlung, ebenfalls in Abhängigkeit der Nichtstöchiometrie  $\delta$ , zwischen 586 °C und 622 °C in die  $\gamma$ -Phase, die bei 837 °C kongruent schmilzt (siehe Abb. 2.1).

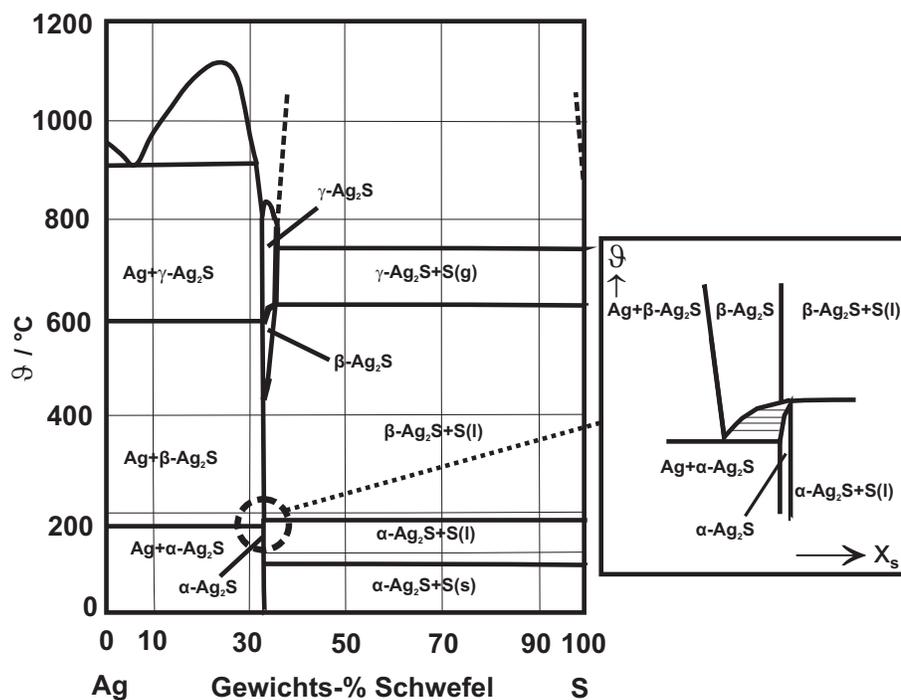


Abb. 2.1: Phasendiagramm von Silbersulfid nach Schmalzried [33, 34].

Über die genaue Struktur und die Eigenschaften der  $\gamma$ -Phase sind nur sehr wenige Arbeiten in der Literatur beschrieben [35]. Das Molvolumen  $V_m$  von Silbersulfid beträgt  $34,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (bei 25 °C) und ändert sich bei Temperaturerhöhung um etwa 1 % [36].

Alle drei Modifikationen haben einen gewissen Homogenitätsbereich (Phasenbreite), der mittels einer Stöchiometrieabweichung  $\delta$  angegeben wird. Die maximal erreichbare Stöchiometrieabweichung nimmt von  $\alpha$ -Silbersulfid über  $\beta$ -Silbersulfid bis hin zum  $\gamma$ -Silbersulfid um mehrere Größenordnungen zu.

## 2.2 Die Niedrigtemperaturphase $\alpha$ -Silbersulfid

$\alpha$ -Silbersulfid kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ ) mit den Gitterkonstanten  $a = 0,4231 \text{ nm}$ ,  $b = 0,6920 \text{ nm}$ ,  $c = 0,9526 \text{ nm}$  und einem Winkel von  $\beta = 125,48^\circ$ . Die Einheitszelle besteht aus vier Formeleinheiten  $\text{Ag}_2\text{S}$ , dessen Atome reguläre Plätze besetzen. Hierbei bildet sich eine Überstruktur, die sich von einem leicht verzerrten pseudo-kubisch innenzentrierten Schwefel-Untergitter ableitet (siehe Abb. 2.2), das folgende Gitterkonstanten aufweist:  $a_1 = 0,4887 \text{ nm}$ ,  $a_2 = 0,4887 \text{ nm}$ ,  $a_3 = 0,4763 \text{ nm}$ ,  $\alpha_1 = 89,13^\circ$ ,  $\alpha_2 = 90,87^\circ$  und  $\alpha_3 = 89,68^\circ$  [33, 37].

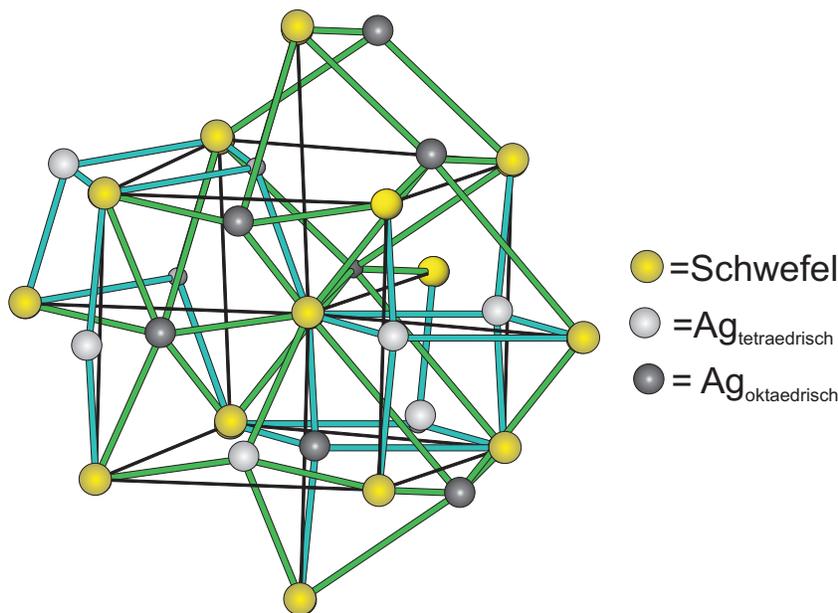


Abb. 2.2: Elementarzelle von monoklinem  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Verglichen mit Silbersulfid in der Hochtemperaturphase ( $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ ) hat  $\alpha$ -Silbersulfid einen um etwa drei Größenordnungen kleineren Homogenitätsbereich (siehe Abb. 2.2). Die Phasenbreite ist temperaturabhängig und steigt mit dieser an. Für eine Temperatur von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  besitzt der Homogenitätsbereich im Gleichgewicht mit Schwefel ( $a_{\text{S}} = 1$ ) einen Wert von  $\delta = -1 \cdot 10^{-6}$  und im Gleichgewicht mit Silber ( $a_{\text{Ag}} = 1$ ) einen Wert von  $\delta = +4 \cdot 10^{-6}$  [34, 38, 39] (siehe Abb. 2.3). Aufgrund von endlichen Breiten der Homogenitätsbereiche muss bei der Phasenumwandlung nach der Gibbs'schen Phasenregel ein Zweiphasengebiet mit zwei Silbersulfid-Modifikationen vorliegen, das die reinen Phasen voneinander trennt

(siehe den schraffierten Bereich in Abb. 2.1).

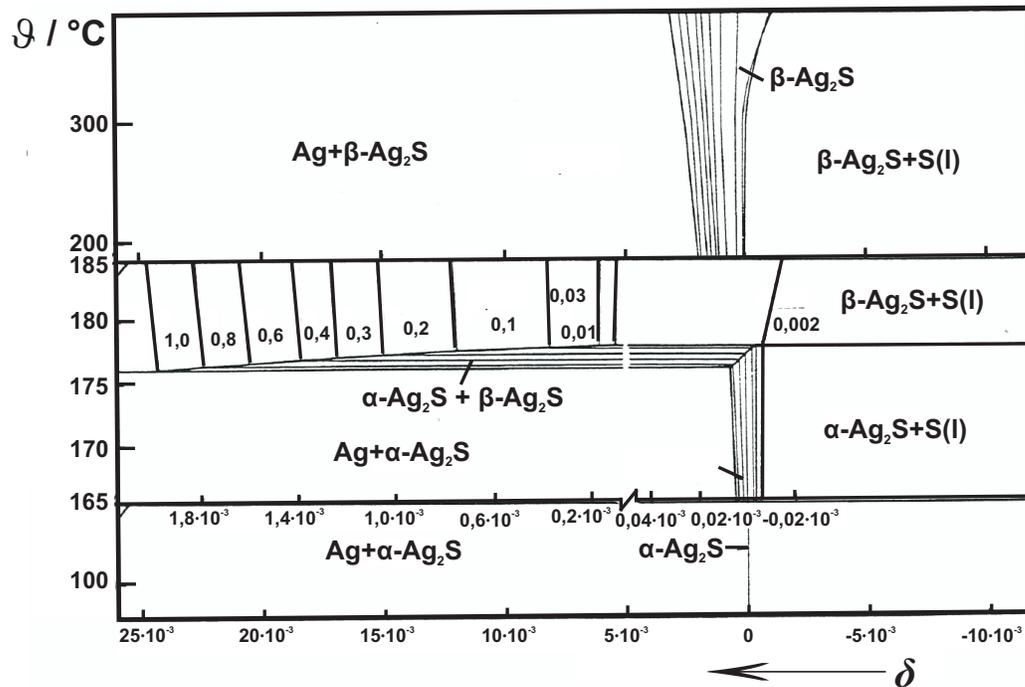


Abb. 2.3: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm mit Isoaktivitätslinien nach Reye [34].

### 2.2.1 Defektstruktur des $\alpha$ -Silbersulfids

In diesem Abschnitt sollen die elektronischen und ionischen Gleichgewichtsdefekte sowie die unmittelbar daraus resultierenden Transporteigenschaften anhand von  $\alpha$ -Silbersulfid diskutiert werden.

Das Elektron-Defektelektron-Gleichgewicht lässt sich mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation wie folgt beschreiben [40]:



Hierbei steht LB für Leitungsband, VB für Valenzband, e für Elektron und h für Defektelektron. Diese Strukturelemente lassen sich zu den Bauelementen Elektron ( $e'$ ) und Defektelektron ( $h^\bullet$ ) zusammenfassen. Dies geschieht zum einen deshalb, weil es bei den elektronischen Defekten, die häufig in der physikalischen Literatur diskutiert werden, üblicher ist als die Angabe der Strukturelemente. Zum anderen ist es nur für Bauelemente möglich, chemische Potentiale anzugeben. Das chemische Potential ist für Strukturelemente nicht definiert, weil Strukturelemente nicht den Voraussetzungen der Definition des chemischen Potentials entsprechen, da nach der Definition des chemischen Potentials die

Konzentrationen aller anderen Strukturelemente konstant gehalten werden müssten, wenn die Konzentration eines Strukturelements geändert wird. Dies ist nicht möglich, da bei der Bildung eines Strukturelementes immer weitere Strukturelemente gebildet oder vernichtet werden.

Das Elektron-Defektelektron-Gleichgewicht in der Bauelementschreibweise lässt sich wie folgt formulieren:

$$\{e'_{\text{LB}} - h_{\text{LB}}^x\} + \{h_{\text{VB}}^\bullet - e_{\text{VB}}^x\} = e' + h^\bullet = 0 \quad (2.2)$$

Für die elektrochemischen Potentiale, die sich aus der Summe des chemischen Potentials  $\mu_i$  einer Spezies  $i$  und dem Produkt aus dem elektrischen Potential  $\varphi$ , der Ladungszahl  $z_i$  und der Faradaykonstante  $F$  ergibt, gilt somit folgende Gleichung:

$$\tilde{\mu}_{e'} + \tilde{\mu}_{h^\bullet} = \mu_{e'} + \mu_{h^\bullet} = 0 \quad (2.3)$$

Lässt sich näherungsweise ideales Verhalten voraussetzen, was für die elektronischen Defekte bedeutet, dass keine Entartung der Energieniveaus vorliegt und die Boltzmann-Näherung verwendet werden darf, so kann für die Aktivität  $a_i$  der Komponente  $i$  der Molenbruch  $x_i$  verwendet werden. Daraus folgt für das chemische Potential  $\mu_i$  der Spezies  $i$  folgender Zusammenhang:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \approx \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (2.4)$$

Aus den Gleichungen 2.3 und 2.4 ergibt sich für die Konstante des Elektron-Defektelektron-Gleichgewichts folgender Zusammenhang:

$$K_e = x_e x_h = \exp\left(-\frac{\mu_e^0 + \mu_h^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_e^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_e^0}{RT}\right) + \exp\left(\frac{\Delta S_e^0}{R}\right) \quad (2.5)$$

Die Freie Bildungsenthalpie der Elektron-Loch-Bildung  $\Delta G_e^0$  setzt sich zusammen aus der Bildungsenthalpie  $\Delta H_e^0$ , die in guter Näherung der Bandlücke entspricht, und der Bildungsentropie  $\Delta S_e^0$ . Die Bildungsentropie beinhaltet nahezu alle konstanten Terme, wie z.B. die Zustandsdichte. Jedoch ist die Konfigurationsentropie der Defekte nicht enthalten, sie ist allerdings implizit eingebunden im Ansatz für Gleichung 2.5 für die Konfigurationsentropie in der statistischen Thermodynamik.

Betrachtet man den stöchiometrischen Punkt, so ist die Konzentration von Elektronen und Defektelektronen gleich. Somit lässt sich folgender Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante der elektronischen Defekte schreiben:

$$x_e^\# = x_h^\# = \sqrt{K_e} \quad (2.6)$$

Die Konstante des Elektron-, Defektelektron-Gleichgewicht hat für  $\alpha$ -Silbersulfid hat einen Wert von  $K_e = 1,089 \cdot 10^{-13}$  bei einer Temperatur von  $T = 423,15$  K [41, 42].

Das Kationenuntergitter zeichnet sich durch eine ausgeprägte Frenkel-Fehlordnung aus. Hierbei werden tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Zwischengitterplätze von Silberionen aus dem regulären Gitter besetzt.

Für das Frenkel-Gleichgewicht gilt nach der Kröger-Vink-Notation:



Auch hier wird wieder, um mit den chemischen Potentialen arbeiten zu können, eine Umordnung und Zusammenfassung in Bauelemente vorgenommen. Daraus ergibt sich:

$$\{Ag_i^\bullet - V_i^x\} + \{V'_{Ag} + Ag_{Ag}^x\} = 0 \quad (2.8)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich durch Vereinfachung das Frenkelpaar bilden:

$$Ag_i^\bullet + |Ag|' = 0 \quad (2.9)$$

Auch für das Frenkelgleichgewicht kann mit Hilfe der elektrochemischen Potentiale eine Gleichgewichtskonstante der ionischen Defekte konzipiert werden, wobei es sich bei  $|Ag|'$  um eine Silberionenleerstelle handelt. Aus der Freien Bildungsenthalpie eines Frenkelpaares ergibt sich diese zu:

$$K_F = x_{Ag} \cdot x_{|Ag|'} = \exp\left(-\frac{\mu_{Ag_i^\bullet}^0 + \mu_{|Ag|'}^0}{RT}\right) \quad (2.10)$$

$$K_F = \exp\left(-\frac{\Delta G_F^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_F^0}{RT}\right) + \exp\left(\frac{\Delta S_F^0}{R}\right) \quad (2.11)$$

$$\sqrt{K_F} = x_{Ag_i^\bullet}^\# = x_{|Ag|'}^\# \quad (2.12)$$

Die Frenkel-Gleichgewichtskonstante für  $\alpha$ -Silbersulfid hat einen Wert von  $K_F = 9 \cdot 10^{-6}$  bei einer Temperatur von  $T = 423,15$  K [40–42]. Silber kann hierbei im Material unter- oder überstöchiometrisch vorliegen. Beim Silberausbau werden Leerstellen im regulären Gitter und Defektelektronen gebildet.

Für den Silberausbau lässt sich folgende Gleichung aufstellen:



Beim Einbau werden Silberionen auf Zwischengitterplätzen und Elektronen gebildet. Hierfür lässt sich folgende Einbaugleichung in der Kröger-Vink-Notation formulieren:



In einem sogenannten Brouwer-Diagramm (siehe Abb. 2.4) ist der Logarithmus der Defektkonzentration gegen den Logarithmus der Silberaktivität aufgetragen. Links vom intrinsischen Punkt (niedrige Silberaktivität) überwiegen im Material die Silberleerstellen und die Defektelektronen. Im Bereich rechts vom intrinsischen Punkt (hohe Silberaktivität) dominieren die Silber-Zwischengitterteilchen und die Elektronen. In diesen beiden Bereichen haben die Geraden, die den Verlauf der Defektkonzentration beschreiben, eine Steigung von  $+1/2$  und  $-1/2$ . Im intrinsischen Bereich steigen die Konzentrationen der elektronischen Defekte stark an (Steigung 1), und die Konzentration der ionischen Defekte bleibt konstant, da deren intrinsische Konzentration bereits hoch ist (Majoritätsladungsträger,  $K_F \gg K_e$ ).

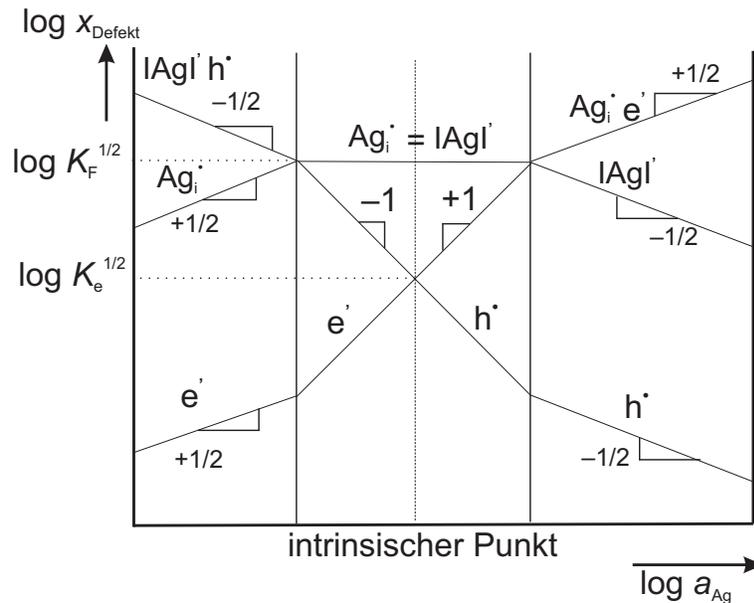


Abb. 2.4: Brouwer-Diagramm für  $\alpha$ -Silbersulfid.

### 2.2.2 Coulometrische Titration von $\alpha$ -Silbersulfid

Bei der Coulometrischen Titration lässt sich die Zellspannung ( $U_Z$  oder EMK) als eine Funktion der Silberaktivität ( $a_{\text{Ag}}$ ) bzw. des chemischen Potentials ( $\mu_{\text{Ag}}$ ) des Silbers im

Silbersulfid angeben und wird nach folgendem Zusammenhang bestimmt:

$$U_Z = -\frac{RT \ln a_{\text{Ag}}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{S})}{F} = \frac{\mu_{\text{Ag}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{S})}{F} \quad (2.15)$$

Als weitere wichtige Größe wird die Zellspannung am stöchiometrischen Punkt  $U_Z^{\#}$  eingeführt, die sich folgendermaßen ergibt:

$$-F(U_Z - U_Z^{\#}) = -(\mu_{\text{Ag}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}) + (\mu_{\text{Ag}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\#}) = \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\#} \quad (2.16)$$

Das chemische Potential des Silbers lässt sich auch mit Hilfe der einzelnen Komponenten ( $e^-$ ) und ( $\text{Ag}^+$ ) formulieren:

$$\mu_{\text{Ag}} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + \tilde{\mu}_{e^-} \quad (2.17)$$

Mit dem chemischen Potential der Ladungsträger, siehe Gl. 2.34 und 2.35, kann für Gl. 2.17 auch geschrieben werden:

$$\mu_{\text{Ag}} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^{\bullet}} + \tilde{\mu}_e = \mu_{\text{Ag}^{\bullet}} + \mu_e \quad (2.18)$$

Aus Gleichung 2.16 ergibt sich unter Berücksichtigung des Zusammenhangs aus Gleichung 2.4 zwischen dem chemischen Potential und den Molenbrüchen Folgendes:

$$\mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\#} = (\mu_{\text{Ag}^{\bullet}} + \mu_e) - (\mu_{\text{Ag}^{\bullet}}^{\#} + \mu_e^{\#}) = RT \ln \left( \frac{x_{\text{Ag}^{\bullet}}}{x_{\text{Ag}^{\bullet}}^{\#}} \right) + RT \ln \left( \frac{x_e}{x_e^{\#}} \right) \quad (2.19)$$

Gleichung 2.19 bietet eine alternative Möglichkeit, die Stöchiometrieabweichung  $\delta$  über die Molenbrüche der Defekte anzugeben, sofern eine vollständige Dissoziation des Silbers in Ionen und Elektronen vorausgesetzt wird.

Daraus folgt eine über die Defekte formulierte Gleichung für die Stöchiometrieabweichung  $\delta$ :

$$\delta = x_{\text{Ag}^{\bullet}} - x_{|\text{Ag}|'} = x_e - x_h \quad (2.20)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.5, 2.6 und 2.12 kann für die Stöchiometrieabweichung  $\delta$  auch folgende Gleichung geschrieben werden:

$$\delta = x_{\text{Ag}^{\bullet}} - \frac{x_{\text{Ag}^{\bullet}}^{\#2}}{x_{\text{Ag}^{\bullet}}} = x_e - \frac{x_e^{\#2}}{x_e} \quad (2.21)$$

Um diese beiden Teilgleichungen aus Gl. 2.21 lösen zu können, werden sie zuerst in die quadratischen Gleichungen umgeformt. Für die Silberionen gilt:

$$0 = \left( \frac{x_{\text{Ag}^\bullet}}{x_{\text{Ag}^\bullet}^\#} \right)^2 - 2 \left( \frac{x_{\text{Ag}^\bullet}}{x_{\text{Ag}^\bullet}^\#} \right) \frac{\delta}{2x_{\text{Ag}^\bullet}^\#} - 1 \quad (2.22)$$

und für die Elektronen gilt:

$$0 = \left( \frac{x_e}{x_e^\#} \right)^2 - 2 \left( \frac{x_e}{x_e^\#} \right) \frac{\delta}{2x_e^\#} - 1 \quad (2.23)$$

die positive Lösung für die Silberionen lautet:

$$\left( \frac{x_{\text{Ag}^\bullet}}{x_{\text{Ag}^\bullet}^\#} \right) = \frac{\delta}{2x_{\text{Ag}^\bullet}^\#} + \sqrt{\left( \frac{\delta}{2x_{\text{Ag}^\bullet}^\#} \right)^2 + 1} \quad (2.24)$$

und für die Elektronen:

$$\left( \frac{x_e}{x_e^\#} \right) = \frac{\delta}{2x_e^\#} + \sqrt{\left( \frac{\delta}{2x_e^\#} \right)^2 + 1} \quad (2.25)$$

Mit der Definition des Areasinus Hyperbolicus  $\text{ar sinh } y = \ln \left( y + \sqrt{y^2 + 1} \right)$  können die Gleichungen 2.24 und 2.25 folgendermaßen umgeformt werden:

$$\ln \left( \frac{x_{\text{Ag}^\bullet}}{x_{\text{Ag}^\bullet}^\#} \right) = \text{ar sinh} \left( \frac{\delta}{2x_{\text{Ag}^\bullet}^\#} \right) \quad (2.26)$$

und

$$\ln \left( \frac{x_e}{x_e^\#} \right) = \text{ar sinh} \left( \frac{\delta}{2x_e^\#} \right) \quad (2.27)$$

Durch Zusammenfassen der Gleichungen 2.27, 2.16 und 2.19 unter Berücksichtigung von Gleichung 2.6 ergibt sich für die Titrationskurve des  $\alpha$ -Silbersulfids folgender Ausdruck:

$$-F(U_Z - U_Z^\#) = RT \text{ar sinh} \left( \frac{\delta}{2x_{\text{Ag}^\bullet}^\#} \right) + RT \text{ar sinh} \left( \frac{\delta}{2x_e^\#} \right) \quad (2.28)$$

oder mit Hilfe von  $K_e$  und  $K_F$  ausgedrückt:

$$-F(U_Z - U_Z^\#) = RT \text{ar sinh} \left( \frac{\delta}{2\sqrt{K_F}} \right) + RT \text{ar sinh} \left( \frac{\delta}{2\sqrt{K_e}} \right) \quad (2.29)$$

Die Auftragung der experimentell ermittelten Zellspannung  $U_Z$  gegen die Stöchiometrieabweichung  $\delta$  ergibt die Titrationskurve von Silbersulfid bei gegebener Temperatur (siehe Abb. 2.5 [38]).

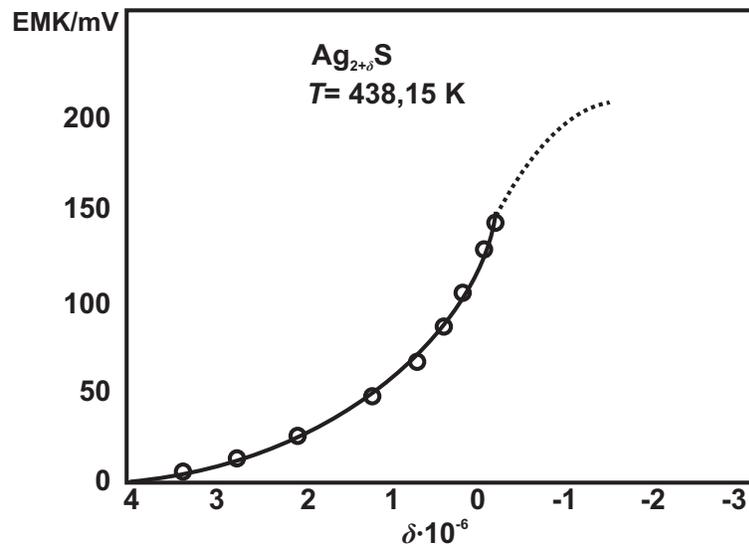


Abb. 2.5: Titrationskurve von  $\alpha$ -Silbersulfid bei 165,5 °C [33].

Es lässt sich erkennen, dass es mit Hilfe der coulometrischen Festphasen-Titration möglich ist, die gesamte Phasenbreite der homogenen Verbindung  $\alpha$ -Silbersulfid zu durchlaufen. Die Zellspannung variiert von 0 mV (Gleichgewicht mit Silber) bis zur Zersetzungsspannung der Verbindung bei der gegebenen Temperatur (Gleichgewicht mit Schwefel). Beim experimentellen Durchlaufen der Phasenbreite lässt diese sich exakt für jede Temperatur ermitteln, was von Bonnacaze und Schmalzried gezeigt wurde [33, 39].

### 2.2.3 Die Leitfähigkeit von $\alpha$ -Silbersulfid

$\alpha$ -Silbersulfid ist ein so genannter gemischter Leiter. Die Gesamtleitfähigkeit setzt sich zusammen aus der elektronischen und der ionischen Leitfähigkeit. Die elektronische Gesamtleitfähigkeit wird aus den jeweiligen Teilleitfähigkeiten der Bauelemente gebildet:

$$\sigma_{e^-} = \sigma_e + \sigma_h \quad (2.30)$$

Des Weiteren lässt sich die Teilleitfähigkeit  $\sigma_i$  durch die Beweglichkeit  $u_i$  einer Spezies und deren Konzentration  $c_i$  ausdrücken:

$$\sigma_{e^-} = F (|u_e| c_e + u_h c_h) \quad (2.31)$$

Variiert nun die Konzentration der Elektronen oder der Defektelektronen, wobei sich die Konzentrationen der anderen Spezies gemäß Gleichung 2.6 einstellen, so sollte sich in entsprechendem Maße die Leitfähigkeit verändern.

Messungen der ionischen Leitfähigkeit belegen auch eine Änderung der Konzentration

der ionischen Defekte. Die ionische Leitfähigkeit des  $\alpha$ -Silbersulfid lässt sich wie folgt formulieren:

$$\sigma_{\text{Ag}^+} = \sigma_{\text{Ag}^\bullet} + \sigma_{|\text{Ag}'|} \quad (2.32)$$

Auch in diesem Fall kann die Gesamtleitfähigkeit  $\sigma_{\text{Ag}^+}$  durch die Beweglichkeit  $u_i$  einer Spezies und deren Konzentration  $c_i$  beschrieben werden:

$$\sigma_{\text{Ag}^+} = F \left( |u_{\text{Ag}^\bullet}| c_{\text{Ag}^\bullet} + u_{|\text{Ag}'|} c_{|\text{Ag}'|} \right) \quad (2.33)$$

Wie aus den Gleichungen 2.30 und 2.32 zu erkennen ist, werden die ionischen und die elektronischen Defekte als Bauelemente zusammengefasst. Sie bilden einen allgemeinen ionischen Ladungsträger, in diesem Falle das Silberion ( $\text{Ag}^+$ -Ion), und einen allgemeinen elektronischen Ladungsträger, das Elektron ( $e^-$ ). Die elektrochemischen Potentiale der Ladungsträger sind direkt mit denjenigen der Bauelementpotentiale verknüpft:

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^\bullet} = \tilde{\mu}_{|\text{Ag}'|} \quad (2.34)$$

und

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_e = \tilde{\mu}_h \quad (2.35)$$

Die Einführung solcher allgemeiner Ladungsträger ist von großer Bedeutung, da nur diese durch elektrochemische Messungen zugänglich sind und somit eine praktische Bedeutung haben [43–45]. In  $\alpha$ -Silbersulfid nimmt die Gesamtleitfähigkeit  $\sigma_{\text{Ges}}$  mit steigender Temperatur zu, genauso wie es für einen elektronischen Halbleiter zu erwarten ist, siehe Abb. 2.6. Außerdem hängt sie sehr stark von der Stöchiometrieabweichung  $\delta$  ab und liegt für silberarmes Silbersulfid bei  $\sigma_e = 1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  und steigt bis auf  $\sigma_e = 0,8 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  für silberreiches Silbersulfid [39, 46].

Die ionische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{ion}}$  in  $\alpha$ -Silbersulfid ist nicht abhängig von der Nichtstöchiometrie und ist um etwa drei Größenordnungen kleiner als die elektronische Leitfähigkeit, die Überföhrungszahl  $t_{\text{Ag}}^\alpha$  hängt jedoch in großem Maße von der Nichtstöchiometrie des Systems ab. Sie beträgt, die höchste Silberaktivität vorausgesetzt,  $t_{\text{Ag}}^\alpha = 0,02$  und bei der höchsten Schwefelaktivität hingegen  $t_{\text{Ag}}^\alpha = 0,4$ . Daraus lässt sich erkennen, dass  $\alpha$ -Silbersulfid über den gesamten Homogenitätsbereich ein gemischter Leiter ist. Der chemische Silber-Diffusionskoeffizient liegt für stöchiometrisches Silbersulfid bei  $\tilde{D}_{\text{Ag}} = 0,15 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  und ist ebenso wie die Leitfähigkeit, abhängig von der Nichtstöchiometrie [47, 48].

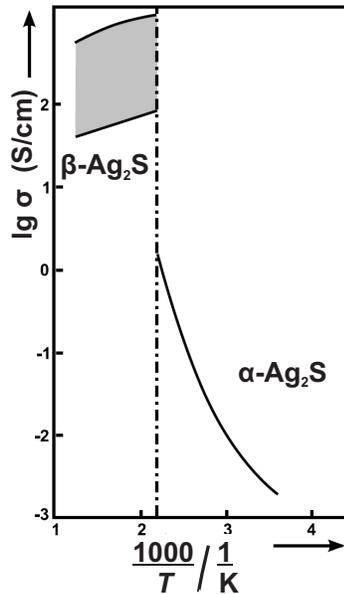


Abb. 2.6: Temperaturabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit von Silbersulfid [33].

## 2.3 Die Hochtemperaturphase $\beta$ -Silbersulfid

Die  $\beta$ -Modifikation von Silbersulfid kristallisiert in einer kubischen Struktur mit der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ . Die Gitterkonstante liegt bei  $a = 0,4860$  nm. Die Anionen-Teilstruktur ähnelt stark dem pseudo-kubisch innenzentrierten Schwefel-Untergitter des  $\alpha$ - $Ag_2S$ , so dass eine Phasenumwandlung das Schwefel-Untergitter kaum verändert. Die Silberionen im  $\beta$ -Silbersulfid sind gleichmäßig auf 42 Gitterplätze verteilt. Davon entfallen sechs auf oktaedrisch, zwölf auf tetraedrisch und vierundzwanzig auf triangular koordinierte Positionen [49]. Bei diesen Positionen handelt es sich um energetisch annähernd gleiche Zustände, so dass es nicht mehr möglich ist, eindeutig zwischen Silberionen auf regulären Gitterplätzen und Zwischengitterionen zu unterscheiden. Anhand genauerer Untersuchungen mittels Neutronenbeugung konnte gezeigt werden, dass sich die Silberionen unter großen und nicht harmonischen Schwingungsbewegungen bevorzugt auf den zwölf tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen befinden [50, 51].

### 2.3.1 Die Leitfähigkeit und Defektstruktur von $\beta$ -Silbersulfid

Eine Konsequenz der oben genannten strukturellen Fehlordnung ist, dass die Definition isolierter Punktdefekte nicht mehr sinnvoll ist. Da nicht mehr über den gesamten Homogenitätsbereich eine Frenkelfehlordnung, wie sie im  $\alpha$ - $Ag_2S$  vorliegt, angenommen werden kann, sondern es sich im  $\beta$ - $Ag_2S$  ab einer gewissen Stöchiometrieabweichung um eine strukturelle Fehlordnung handelt, entfällt die allgemeine Betrachtung der Defektstrukturelemente.

Eine andere Möglichkeit ist das Defektmodell nach Rau [52]. Er zeigte, dass das Defektmodell von Rickert [43], basierend auf den Ergebnissen von coulometrischen Titrationsmessungen - mit der einfachen Annahme - dass nur ein Defekttyp vorliegt (und zwar die Zwischengitter-Silberionen und entartete Elektronen), nicht ausreicht, um das Defektmodell des  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  vollständig zu beschreiben. Stattdessen wurde folgender Ansatz gewählt:

1. Bei  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  handelt es sich um einen Halbleiter vom n-Typ [43].
2. Das Elektronengas des  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  wird als entartet angesehen, und die effektive Masse der Elektronen ist ungefähr  $0,2 m_0$  [43, 53].
3. Die elektronische Leitfähigkeit von  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  im Gleichgewicht mit Schwefel unterscheidet sich deutlich von dem Wert im Gleichgewicht mit Silber [43, 54].
4. Das Silber-Untergitter wird als „geschmolzen“ (strukturell fehlgeordnet) angesehen [55].

Einige Defektmodelle wurden daraufhin erstellt, wobei das von Rau erstellte Modell besonders plausibel ist. Dieses Modell erlaubt drei Typen von möglichen Defekten:

- Zwischengitter-Silberionen
- Neutrale Schwefel-Leerstellen
- Einbau von Schwefel auf einem Silberplatz

Diese Defekte wurden dann mit Hilfe folgender Reaktionen eingeführt:



Das eingebaute Silber ionisiert in ein Silberion ( $\text{Ag}_i^+$ ) und ein degeneriertes Elektron ( $e^-$ ). Auf Grund der Tatsache, dass die Konzentration der Silberionen im geschmolzenen Silberuntergitter viel kleiner ist als die Anzahl der möglichen besetzbaren Positionen, ist das chemische Potential des Zwischengittersilberions nahezu unabhängig von dessen Konzentration.

$$\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{e}^-} \quad (2.39)$$

$$d\mu_{\text{Ag}} = d\mu_{\text{e}^-} \quad (2.40)$$

Lediglich das chemische Potential der Elektronen (Konzentrationsänderung der freien Elektronen) trägt zum chemischen Potential und dem thermodynamischen Verhalten der Zwischengitter-Silberatome im Silbersulfid bei. Aus diesen Reaktionsgleichungen lassen sich die folgenden, vereinfachten Massenwirkungsgleichungen herleiten. Für den ersten Fall, Gl. 2.36, gilt folgende Massenwirkungsgleichung:

$$K_1 = \frac{1}{f(\text{S}_2)^{\frac{1}{4}} \cdot n \cdot \gamma(n)} \quad (2.41)$$

$f$  beschreibt hierbei die Fugazität des Schwefels,  $n$  die Konzentration der freien Elektronen und  $\gamma(n)$  einen Aktivitätskoeffizienten der Elektronen, der die Möglichkeit der Entartung enthält. Dieser Faktor wurde durch Rosenberg et al. [56] über die Konzentration der Elektronen und deren effektive Masse berechnet.

Für die beiden anderen Massenwirkungsgleichungen, siehe Gl. 2.38 und Gl. 2.39 gelten folgende Zusammenhänge:

$$K_2 = \frac{[\text{S}_{\text{Ag}}]}{f(\text{S}_2)^{\frac{3}{4}}} \quad (2.42)$$

und

$$K_3 = \frac{1}{f(\text{S}_2)^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{V}_{\text{S}}]} \quad (2.43)$$

Bei  $[\text{S}_{\text{Ag}}]$  und  $[\text{V}_{\text{S}}]$  handelt es sich um die Konzentrationen von Schwefel auf regulären Silberplätzen und neutralen Schwefel-Leerstellen. Das Defektmodell von  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  wird komplettiert durch die Bilanzgleichung:

$$\delta = [\text{Ag}_i] + 2[\text{V}_{\text{S}}] - 3[\text{S}_{\text{Ag}}] = n + 2[\text{V}_{\text{S}}] - 3[\text{S}_{\text{Ag}}] \quad (2.44)$$

Um dieses Modell an die experimentellen Ergebnisse anzupassen, musste noch angenommen werden, dass die effektive Masse der Elektronen in  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  unabhängig von der Temperatur ist und einen Wert von  $m^* = 0,222 \cdot m_0$  annimmt.

Eine Konsequenz dieser strukturellen Fehlordnung ist die mit  $6,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  sehr geringe Migrationsenthalpie ( $\Delta H_{\text{m}}$ ) und die mit  $\sigma_{\text{Ag}^+} = 4,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (bei  $\vartheta = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ungewöhnlich hohe ionische Leitfähigkeit [28, 38, 52, 57–62]. Deshalb ist es möglich,  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  in eine

Reihe mit  $\alpha\text{-AgI}$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  oder  $\text{Na-}\beta\text{-Aluminioxid}$  in die Klasse der Superionenleiter einzuordnen. Die über die stöchiometrische Zusammensetzung hinaus eingebauten Silberatome liegen vollständig ionisiert vor, wie experimentell durch Hall-Effekt-Messungen gezeigt werden konnte [59]. Die als Überschuss eingebrachten Silberionen besetzen noch freie Kationenlagen und die Elektronen nehmen Energiezustände im Leitungsband ein. Hieraus folgt die starke Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von der Stöchiometrieabweichung  $\delta$  (siehe Abb. 2.7). Im Gegensatz zur ionischen Leitfähigkeit, die auf Grund der strukturellen Fehlordnung schon nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung und der sehr großen Konzentration von beweglichen ionischen Ladungsträgern ( $\text{Ag}^+$ ) eine vernachlässigbar kleine Konzentrationsänderung beim Silbereinbau aufweist, die keinen nennenswerten Einfluss auf die ionischen Transporteigenschaften ausübt, ist die Leitfähigkeit für Elektronen  $\sigma_e$  in jedem Fall von der Nichtstöchiometrie  $\delta$  bzw. dem chemischen Potential des Silbers abhängig (vgl. Abb. 2.7).

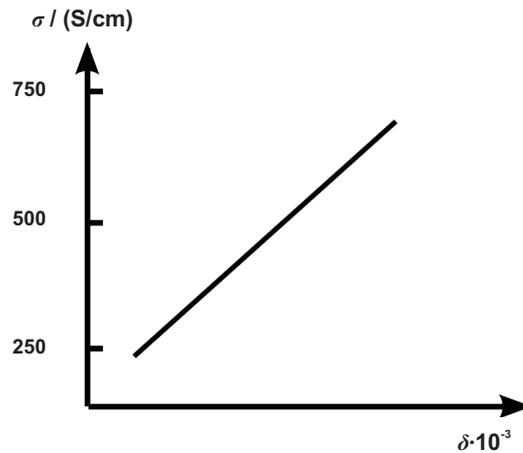


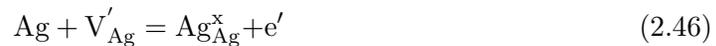
Abb. 2.7: Elektronische Leitfähigkeit von  $\beta$ -Silbersulfid in Abhängigkeit der Nichtstöchiometrie  $\delta$  [33].

$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  zeigt für einen Halbleiter bei  $\vartheta = 184\text{ °C}$  eine sehr hohe elektronische Leitfähigkeit von  $\sigma_{e^-} \approx 100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (im Gleichgewicht mit Schwefel ( $a_{\text{S}} = 1$ )) und im Gleichgewicht mit Silber ( $a_{\text{Ag}} = 1$ ) bis zu  $\sigma_{e^-} \approx 1100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [43, 59, 62]. In  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  ist die Elektronenkonzentration bereits so hoch, dass eine Entartung der Energiezustände auftritt und eine quasimetallische Leitfähigkeit mit einem negativen Temperaturkoeffizienten beobachtet werden kann. Auf Grund seiner hohen elektronischen und ionischen Leitfähigkeit sowie eines relativ großen thermodynamischen Faktors zeigt  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  einen außerordentlich hohen chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_{\text{Ag}}$ . Der chemische Diffusionskoeffizient von Silber in  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  erreicht in Abhängigkeit der Stöchiometrieabweichung und der Temperatur Werte für silberarmes  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  im Bereich von  $\tilde{D}_{\text{Ag}} = 0,37\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  und für silberreiches  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  im Bereich von  $\tilde{D}_{\text{Ag}} = 0,083\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (für  $200\text{ °C}$ , [58]). Daraus folgt, dass

chemische Diffusionsvorgänge innerhalb kürzester Zeit ablaufen und z.B. die Einstellung eines Konzentrationsprofils rasch erfolgt [63].

### 2.3.2 Coulometrische Titration von $\beta$ -Silbersulfid

Prinzipiell können die Phasengrenzen von  $\beta$ -Silbersulfid analog zu denen der  $\alpha$ -Phase beschrieben werden. Der einzige, aber sehr wichtige Unterschied ist die Tatsache, dass auf Grund der höheren Phasenbreite die Elektronen als entartet betrachtet werden müssen. Daraus folgt, dass nicht mehr wie im Fall des  $\alpha$ -Silbersulfids die Boltzmann-Statistik für die Elektronen angenommen werden kann, sondern die Entartung der Elektronen mit der Fermi-Dirac-Statistik beschrieben werden muss. Es gilt, in Übereinstimmung mit experimentellen Daten (Leitfähigkeitsmessungen), dass für jedes zusätzlich eingebrachte Silberatom eine vollständige Dissoziation in ein Silberion und ein Elektron angenommen und wie in folgenden Gleichungen beschrieben werden kann [43, 45]:



Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass das chemische Potential des Silbers im Silbersulfid lediglich durch das chemische Potential der Elektronen beeinflusst und das chemische Potential der Silberionen als konstant angesehen wird. Es lässt sich dann für den Molenbruch der freien Elektronen im Leitungsband folgende Gleichung schreiben [45, 70]:

$$x_e = \frac{\pi (8m^*kT)^{\frac{3}{2}} V_M}{2h^3 N_L} F(\eta_e) \quad (2.47)$$

wobei  $\eta_e$  folgendermaßen gegeben ist:

$$\eta_e = \frac{\mu_e}{RT} \quad (2.48)$$

Bei  $F(\eta_e)$  handelt es sich um das Fermi-Dirac-Integral, das wie folgt definiert ist [71, 72]:

$$F(\eta_e) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{1 + e^{(x-\eta_e)}} dx \quad (2.49)$$

und bei  $m^*$  handelt es sich um die effektive Masse der Elektronen, deren Verhältnis zur normalen Masse des Elektrons wie folgt berechnet werden kann:

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{1}{8m_e kT} \left( \frac{2h^3 x_e N_L}{\pi V_M F(\eta_e)} \right) \quad (2.50)$$

Die Abhängigkeit von der Nichtstöchiometrie kann dann folgendermaßen dargestellt werden:

$$\delta = x_e^\# \left( \frac{F \left( \eta_e^\# + \ln \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}}^\#} \right)}{F(\eta_e^\#)} - \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}}^\#} \right) \quad (2.51)$$

oder durch die leichter zugängliche und direkt messbare Zellspannung ausgedrückt:

$$\delta = x_e^\# \left( \frac{F \left( \eta_e^\# - (U_Z - U_Z^\#) \right)}{F(\eta_e^\#)} - e^{(U_Z - U_Z^\#)} \right) \quad (2.52)$$

Die Auftragung der experimentell ermittelten Zellspannung  $U_Z$  gegen die Stöchiometrieabweichung  $\delta$  ergibt die Titrationskurve von Silbersulfid bei der vorgegebenen Temperatur (siehe Abb. 2.8 [38]).

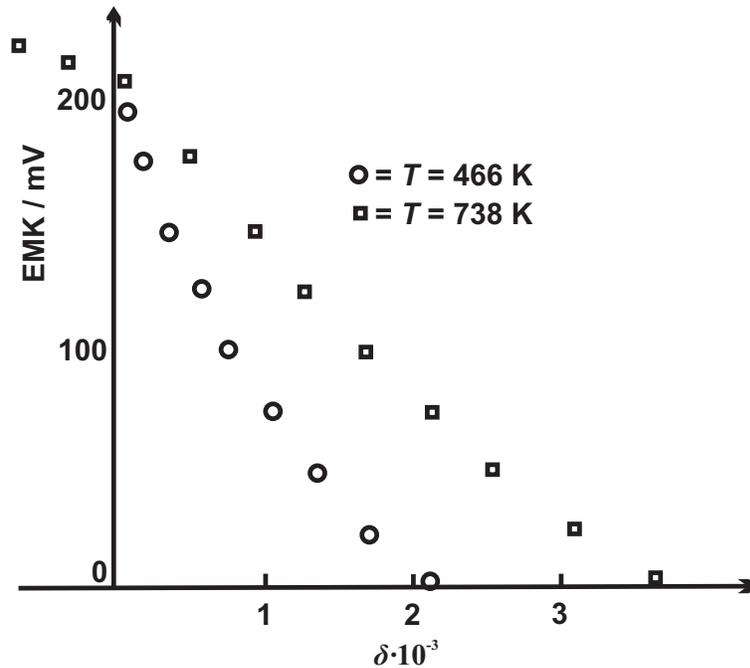


Abb. 2.8: Titrationskurve von  $\beta$ -Silbersulfid [45].

Es lässt sich erkennen, dass es auch hier mit Hilfe der coulometrischen Festphasen-Titration möglich ist, die gesamte Phasenbreite der homogenen Verbindung  $\beta$ -Silbersulfid zu durchlaufen. Die Zellspannung variiert von 0 mV (Gleichgewicht mit Silber) bis zur

Zersetzungsspannung der Verbindung bei der gegebenen Temperatur (Gleichgewicht mit Schwefel). Beim experimentellen Durchlaufen der Phasenbreite lässt diese sich exakt für jede Temperatur ermitteln. Es hat sich gezeigt, dass es zur genauen Auswertung der Titrationskurve im  $\beta$ -Silbersulfid von Bedeutung ist, auch die Konzentration der Defektelektronen als Funktion des chemischen Potentials bzw. der Zellspannung zu ermitteln. Da die Konzentration der Defektelektronen bei Metallüberschuss wesentlich kleiner ist als die der Elektronen, gilt dieser Ansatz für den Bereich im Gleichgewicht mit Schwefel, und es kann wieder die Boltzmann-Statistik als Näherung angenommen werden. Aus der Gleichgewichtsbedingung ergibt sich zwischen Elektronen und Defektelektronen folgender Ansatz [43]:

$$e + h = \text{null} \quad (2.53)$$

dann gilt für das chemische Potential:

$$\mu_h = -\mu_e \quad (2.54)$$

Unter Annahme des Boltzmann-Ansatzes ergibt sich dann für den Molenbruch der Defektelektronen:

$$x_h = x_h^\# e^{-\left(\frac{\mu_e - \mu_e^\#}{RT}\right)} \quad (2.55)$$

und über die Zellspannung ausgedrückt:

$$x_h = x_h^\# e^{\left(\frac{(U_Z - U_Z^\#)F}{RT}\right)} \quad (2.56)$$

Der Zusammenhang zur Phasenbreite  $\delta$  ist wie folgt gegeben:

$$\delta = (x_e - x_h) \quad (2.57)$$

Ein Vergleich der beiden Titrationskurven für die beiden Phasen zeigt, dass die Phasenbreite im  $\beta$ -Silbersulfid deutlich größer ist. Wenn man  $\alpha$ -Silbersulfid aufheizt, entsteht ein  $\beta$ -Silbersulfid, das sich praktisch im Gleichgewicht mit Schwefel befindet und nahezu ideale Stöchiometrie ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) besitzt (siehe Abb. 2.5 und Abb. 2.8).

### 2.3.3 Silberiodid

Von der Verbindung Silberiodid ( $\text{AgI}$ ) sind bei Normaldruck zwei Modifikationen isoliert worden. Zum einen handelt es sich hierbei um die Tieftemperaturmodifikation des  $\text{AgI}$ , die bis zu einer Temperatur von  $\vartheta = 146\text{ °C}$  stabil und als  $\beta\text{-AgI}$  bekannt ist. Bei der anderen Modifikation handelt es sich um die sogenannte  $\alpha$ -Phase, die bis zum Schmelzpunkt bei  $\vartheta = 558\text{ °C}$  stabil ist. Bedeutend für das Modellsystem ist die Homöotypie von  $\alpha\text{-AgI}$  und  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , was bedeutet, dass sich die Iodidionen auf den gleichen Gitterpositionen wie die Sulfidionen befinden. Der einzige Unterschied besteht nur in der Anzahl der Silberionen pro Elementarzelle. Beim Silberiodid sind statt der 4 Silberionen pro Elementarzelle lediglich zwei statistisch auf die zur Verfügung stehenden Gitterpositionen verteilt. Die erste der beiden wichtigsten Voraussetzungen, Silberiodid als festen Ionenleiter in einem Modellsystem einzusetzen, ist die extrem niedrige Phasenbreite des Silberiodids, die es ermöglicht, eine coulometrische Festphasen-Titration ohne störenden Einfluss auf die Phasenbreite des Silbersulfids durchzuführen. Ein konkreter Zahlenwert für die Nichtstöchiometrie  $\delta$  im  $\text{Ag}_{1+\delta}\text{I}$  konnte noch nicht bestimmt werden. Die zweite Voraussetzung ist die sehr gute Silberionenleitfähigkeit, die bei einer Temperatur von  $\vartheta = 177\text{ °C}$   $\sigma_{\text{Ag}^+} = 1,47\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  beträgt [66,67]. Schließlich beruht die elektronische Leitfähigkeit, in Abhängigkeit des  $\text{I}_2$ -Partialdrucks, auf einer Lochleitung [68] und beträgt lediglich  $\sigma_{e^-} = 1,7 \cdot 10^{-10}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [69], das einer elektronischen Überföhrungszahl von  $t_e = 10^{-10}$  entspricht und  $\alpha$ -Silberiodid zu einem besonders geeigneten Festelektrolyten macht. Des Weiteren ist, genauso wie im Silbersulfid, das chemische Potential der Silberionen von der Silberaktivität unabhängig. Eine weitere Gemeinsamkeit der beiden Verbindungen ist die Verkleinerung des Molvolumens bei der Phasenumwandlung, wobei der Volumenunterschied mit ca. 5 % ein wenig höher ausfällt als bei Silbersulfid [36]. Der einzige Nachteil des Silberiodids ist die hohe Lichtempfindlichkeit, die aufgrund einer partiellen Zersetzung zu Iod und elementarem Silber eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit zur Folge hat und den Einsatz als Festelektrolyt in einer elektrochemischen Festkörperkette unmöglich machen würde.

# 3 Physikalisch-chemische Grundlagen (Die Theorie)

## 3.1 Größeneffekte nichtstöchiometrischer Festkörper

Im Moment erlangt das Konzept der „Nanoionik“ eine immer größere Bedeutung, sowohl in wissenschaftlichen als auch in technischen Bereichen. Dies liegt hauptsächlich in der Vielfalt der denkbaren Anwendungen. Sie gehen von elektrochemischen Festkörperschaltern (solid-state electrochemical switching devices), elektrochemischen Sensormaterialien über elektrochemisch gesteuerte Katalysatoren und Energiespeichersysteme. Hier sind z. B. Festkörperbrennstoffzellen zu nennen, die in tiefen und mittleren Temperaturbereichen arbeiten können, ergänzend zu den gebräuchlichen Brennstoffzellen. Der Ausdruck „Nanoionik“ wurde schnell zu einem Begriff, der geprägt war durch eine neu aufkommende wissenschaftlichen Fragestellung und jetzt sehr allgemein gebräuchlich ist und Phänomene behandelt, die z.B. in nanostrukturierten Materialien eine veränderte Migration der Ionen zur Folge haben. Basierend auf einer sehr weit gefassten Definition von Nanoionik, versteht man hierunter Materialien, deren Kristallitgröße oder Schichtdicke im nm-Bereich liegen und ein außergewöhnliches Verhalten z.B. bei der Diffusion von Ionen an heterogenen Grenzflächen zeigen, entstanden durch eine gebildete Raumladungszone in einem gemischt- oder ionenleitenden Material. Diese können auch auf Grund von unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen, z. B. zwischen einem Metall und einem Halbleiter, gebildet werden, die auf einer Differenz der Austrittsarbeiten beruhen. In dem speziellen Fall der ionisch und gemischtleitenden Materialien spielen mobile Ionen oder Elektronen, die sich in der Grenzfläche an- oder abreichern, eine wichtige Rolle, um die Raumladungszone auszubilden, die vergleichbar ist mit der elektrochemischen Doppelschicht von Flüssigelektrolyt-Zellen. Dieser Sachverhalt kommt durch die regulierbaren Konzentrationen ionischer und elektronischer Defekte zustande, die beide einen Beitrag zur außergewöhnlichen ionischen und elektronischen Leitfähigkeit in der Raumladungszone und zur Ladungsdurchtrittskinetik in der Grenzfläche leisten. Des Weiteren wird vermutet, dass nanoionische Phänomene an der Grenzfläche einen Einfluss haben können. Unterhalb einer kritischen Schichtdicke führt die weitere Reduktion zu einer Erhöhung der Oberflächenladung, die einen Einfluss auf die Adsorption von Gasen auf der Oberfläche haben kann [73].

Deshalb soll dieses Kapitel die theoretischen Grundlagen der Nanoionik erläutern. Hierfür werden zu Beginn die ionischen und elektronischen Ladungsträger im Festkörper, sowohl

für die Volumenphase als auch für die Grenzflächen, diskutiert. Um das eigentliche Phänomen der Massespeicherung in Raumladungszonen und Extra-Speicherung an Grenzflächen zu erläutern, muss vorausgehend erst das Raumladungszonen-Modell behandelt werden. Abschließend werden noch zwei Beispiele, an dem in der Arbeit praktisch erforschten Silbersulfid, zur Erhöhung der Massespeicherung und der Ladungsträgermobilität dünner Silbsulfidschichten vorgestellt.

## 3.2 Ionische und elektronische Ladungsträger

Die tragende Rolle ionischer Ladungsträger ist keinesfalls geringer einzuschätzen als die der elektronischen Ladungsträger. Obwohl diese natürlich in Anwendungen des alltäglichen Lebens weiter verbreitet sind, spielen mittlerweile auch ionische Ladungsträger eine immer größere Rolle, wie z.B. in dem stark wachsenden Gebiet der Energieumwandlung und -speicherung. Die Chemie, Thermodynamik und Kinetik der ionischen Ladungsträger ist in der Literatur gut etabliert und eine Beschreibung des außergewöhnlichen Verhaltens der Materialien lässt sich in der einschlägigen Literatur finden [25, 74–89]. Deshalb soll zu Beginn dieses Kapitels eine Behandlung der ionischen und elektronischen Ladungsträger in Grenzflächen erfolgen.

### 3.2.1 Ionische und elektronische Ladungsträger in Grenzflächen

Um die Verhältnisse im Festkörper exakt zu beschreiben, müssen nun aber noch Grenzflächen in die Betrachtung einbezogen werden. Es gibt verschiedene Typen von Grenzflächen, im Sinne von Regionen mit einer gestörten Struktur. Diese kann zwischen zwei unterschiedlich orientierten Körnern oder unterschiedlichen Stoffen bzw. Phasen entstehen und ist charakterisiert durch eine eigene Defektchemie. In einigen Fällen ist die Mobilität der Ladungsträger innerhalb dieses Grenzflächengebiets beträchtlich, und es ist sogar möglich, dass die strukturelle Änderung der Grenzfläche in die Nachbarphasen hineinwirkt. Ein sehr allgemeines Phänomen ist die Auswirkung auf die räumliche Anordnung von Ionen und Elektronen, die ihren Ursprung in der strukturellen Änderung der Grenzfläche hat. Um ein vereinfachtes Model zu erstellen, kann zunächst das sogenannte abrupte Struktur-Variationsmodell [90] angenommen werden. Hier wird vorausgesetzt, dass die Volumenstruktur von  $x = 0$  bis  $x = \infty$  ausgedehnt ist und das Grenzflächengebiet als Koordinate mit  $x < 0$  beschrieben werden kann. Als Konsequenz resultiert eine ionische Umlagerung, verbunden mit der Bildung einer Raumladungszone, die im Festkörper von hoher Relevanz ist, da die Raumladungszone geprägt ist von einer veränderten Ladungsträgerkonzentration. Wobei in erster Näherung von einer gleichbleibenden Mobilität der Ladungsträger in Raumladungszonen ausgegangen werden kann, aber möglicherweise strukturelle Effekte die Mobilität beeinflussen. Unter der Annahme, dass das elektrochemische Potential wie folgt definiert ist:

$$\tilde{\mu}_d = \mu_d^0 + RT \ln a_d + z_d F \phi \quad (3.1)$$

und konstant gehalten wird, lässt sich folgendes räumliches Gleichgewicht formulieren:

$$M^\bullet(x < 0) \rightleftharpoons M^\bullet(x = 0) \rightleftharpoons M^\bullet(x > 0) \quad (3.2)$$

Das elektrochemische Potential von  $M^\bullet(x = 0)$  ist unterschiedlich zu dem der Volumenphase  $M^\bullet(x \gg 0)$ , um den Betrag der Potentialdifferenz, während es sich von  $M^\bullet(x < 0)$  um einen strukturellen Standardterm unterscheidet. Im Gleichgewicht gilt für jedes Ion und für jedes Bauelement, dass die elektrochemischen Potentiale annähernd konstant sein müssen, was zu einer Konzentrationsänderung und somit zu einer Variation des elektrischen Potentials  $\phi$  führt.

Raumladungszonen besitzen zum Teil stark veränderte positive Ladungsträgerkonzentration und können deshalb einen signifikanten Beitrag zur Leitfähigkeit leisten. Möchte man diese Spezies in der Probe akkumulieren, ist dieses in der Volumenphase nicht leicht realisierbar, weil auch die Anzahl der ausgleichenden negativen Ladungsträger in gleicher Weise erhöht wird. Eine Möglichkeit, das gewünschte Verhalten zu erreichen, ist das Dotieren, so dass aktiv eine große Anzahl extrinsischer Defekte generiert wird. Die erste Möglichkeit ist das homogene Dotieren, hier werden meistens höhervalente Fremdionen in das Kristallgitter eingebaut und dadurch Leerstellen bzw. Defekte erzeugt. Ein qualitativer Ausdruck für das homogene Dotieren lässt sich dann wie folgt ableiten [91]:

$$\frac{z_d \delta c_d}{z_c \delta C} < 0 \quad (3.3)$$

In der Gleichung stellt  $z_d$  die Ladungszahl des Defektes und  $z_c$  die des Dotierfehlers dar, bei  $c_d$  handelt es sich um die Ladungsträgerkonzentration der Umgebung und bei  $\delta c_d$  um die Änderung der Ladungsträgerkonzentration mit Veränderung des Dotiergrads. An der Grenzfläche ist es nun möglich, dass ein abweichendes Verhalten von der Volumenelektroneutralität beobachtet wird, das aber begrenzt ist durch die Abschirmungslänge. Wird eine definierte Ladung (Grenzflächenladungsdichte  $\Sigma$ ) in die Grenzfläche eingeführt oder eine Menge an Fremdteilchen, so ändert sich die Konzentration der Ladungsträger durch heterogenes Dotieren in der näheren Umgebung der Grenzfläche, um folgenden qualitativen Ausdruck [91]:

$$\frac{z_d \delta c_d}{\delta \Sigma} < 0 \quad (3.4)$$

Die Aussage von Gleichung 3.4 soll nun an einem Beispiel erläutert werden. In dicht gepackten Lithium-halogenid-Verbindungen kann nur eine signifikante Lithiumionenleitfähigkeit

erreicht werden, wenn genügend Lithium-Leerstellen vorhanden sind. Allgemein kann dies durch homogenes Dotieren, z. B. mit einem höhervalenten Dotierungsion ( $\text{Mg}^{2+}$ ), erreicht werden. Beispielsweise wird ein  $\text{Li}^+$ -Ion in Lithiumiodid ( $\text{LiI}$ ) durch  $\text{Mg}^{2+}$  substituiert. Auf Grund der geringen Löslichkeit des  $\text{Mg}^{2+}$ , wird in diesem Fall das  $\text{LiI}$  heterogen dotiert und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel zugesetzt [92]. Eine Zugabe solcher Partikel führt zu einer Anreicherung, durch Adsorption von Li-Ionen an der Oberfläche, genauer gesagt von Ladungsträgern an der Oxidoberfläche. Hierbei werden Leerstellen erzeugt, die nicht notwendigerweise durch das Volumen kompensiert werden. Es gibt eine Reihe möglicher heterogener Dotierungen (vgl. Abb. 3.1)

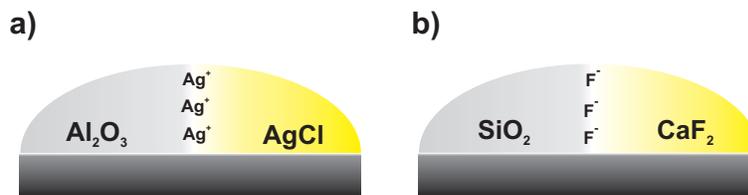


Abb. 3.1: Anreicherung von Ladungsträgern an der Grenzfläche zwischen dem Ionenleiter und dem zugesetzten Partikel.

In Abb. 3.1 ist im Fall a) die Kation-Adsorption an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen gezeigt. Hierbei werden auf Grund des negativen Oberflächenpotentials der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel Metallkationen adsorbiert, was zur Ausbildung einer Raumladungszone aus negativen Leerstellen führt. Diese beruht einerseits auf der Anreicherung der Kationen in der Grenzfläche, andererseits zur Erhöhung der Leerstellenleitfähigkeit auf Grund der vermehrten Bildung von Leerstellen. Im Fall b) wird die Anionen-Adsorption auf z. B.  $\text{SiO}_2$ -Partikeln gezeigt. Hier verhält sich die Leitfähigkeitserhöhung analog zu der Kationenleitfähigkeit bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln, nur dass aufgrund der positiven Oberflächenladung von  $\text{SiO}_2$  Anionen an der Grenzfläche adsorbiert werden [31, 32, 93–95].

In Abb. 3.2 ist eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration gezeigt. So ist es möglich, zwischen zwei Stoffen in verschiedenen Aggregatzuständen, z. B. fest/flüssig bzw. fest/gas, Kationen oder Anionen in den Grenzschichten zu akkumulieren. Im Fall a) ist die fest-flüssig-Grenzfläche zwischen einem nichtleitenden Partikel und einer Flüssigkeit gezeigt. Hier können in Abhängigkeit der Oberflächenladung des Partikels, entweder Anionen, wie im Beispiel Abb. 3.2 Fall a) gezeigt, oder Kationen adsorbiert

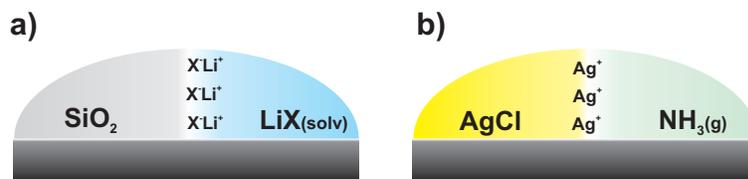


Abb. 3.2: Schema zur Anreicherung von Kationen und Anionen an einer Phasengrenze.

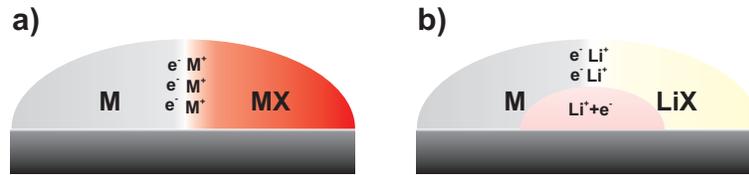


Abb. 3.3: Schema zur Anreicherung von Kationen und Anionen an einer Metall/Nichtmetall-Grenzfläche.

werden [96, 97]. Des Weiteren kommt es bei einer fest-gas-Grenzfläche zu einer Erhöhung der Konzentration der Ladungsträger in dieser Region, wie in Abb. 3.2 Bild b) gezeigt. Hier kommt es auf Grund der Adsorption eines polaren Gases auf der Festkörperoberfläche zu einer Polarisationsanreicherung von Silberionen (bei anderen Gasen auch von Anionen), an der Grenzfläche [98–100].

In Abb. 3.3 Fall a) ist die Grenzfläche zwischen einem Metall und einer ionischen Verbindung des Metalls gezeigt. Hier kann es ebenfalls zu einer Anreicherung von Metall in der Grenzfläche (auf der MX-Seite) kommen, was kompensiert wird durch den Aufbau einer Doppelschicht mit den zusätzlichen eingebrachten Elektronen, die Zustände im Leitungsband des Metalls besetzen. Im Fall b) ist die Erhöhung der Lithiumkonzentration, aus einem Lithiumreservoir, in der Grenzfläche zwischen einer ionischen Lithiumverbindung und einem Metall gezeigt. Hier kommt es wie im Fall a) zu einer Kationen-Anreicherung und Massenspeicherung in der Grenzflächenregion und von Elektronen im Leitungsband des Metalls. Handelt es sich im speziellen Fall der Massenspeicherung um eine elektronisch nichtleitende ionische Verbindung, so ist Speicherung nur möglich, wenn die Elektronen des zusätzlich eingebrachten Lithiums, Zustände im Leitungsband des Metalls einnehmen können [78, 101, 102].

In den meisten Fällen der Kompositmaterialien lässt sich die Leitfähigkeitserhöhung durch die Ausbildung von Perkulationspfaden erklären [103–106]. Diese lassen sich unter Beachtung der Grenzflächen-Parameter, wie z.B. der Grenzflächen-Defektkonzentration oder des Raumladungspotentials, berechnen. Die Konzentration in einem beobachteten Bereich ergibt sich unter Gleichgewichtsbedingungen und der Poisson-Gleichung für einen Gouy-Chapman Fall (Majoritätsladungsträger sind beide beweglich) zu nachstehender Gleichung:

$$c_d(x; P, T, C) = c_{d\infty}(P, T, C) \left( \frac{1 + \theta(T, P, C)e^{-\frac{x}{\lambda(T, P, C)}}}{1 - \theta(T, P, C)e^{-\frac{x}{\lambda(T, P, C)}}} \right)^2 \quad (3.5)$$

$\theta$  enthält Informationen über den Grenzflächeneffekt und bei  $\lambda$  handelt es sich um die Debye-Länge, bei  $C$  um den Dotierungsgrad und bei  $P$  um den Partialdruck. Ein Beispiel, das in der Literatur gut beschrieben ist, ist das Silberchlorid (AgCl)/Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-Kompositmaterial. Hier wurden die ionische und elektronische Leitfähigkeit be-

schrieben, in Abhängigkeit der Partikelgröße, des Volumenanteils, der Temperatur und der Silberaktivität [103, 106]. Aber systematische Studien zu relevanten, also industriell bedeutsamen, Ionenleitern stehen noch am Anfang.

### 3.3 Massespeicherung im Volumen

Bevor es um die Frage einer besonderen Massespeicherung in Grenzflächen gehen kann [25, 75–78, 102, 107], soll zunächst die Nichtstöchiometrie (homogener Ein- oder Ausbau einer Komponente in einer Verbindung) einer Volumenphase diskutiert werden [27, 109]. Dieses soll anhand eines gemischten Leiters  $M_{\delta+1}X$  mit vernachlässigbarer Fehlordnung im Anionengitter und einfacher Defektchemie erläutert werden. Bei den betrachteten Defekten handelt es sich um Zwischengitterkationen und Kationenleerstellen sowie Überschuss-Elektronen und Defektelektronen (in Kröger-Vink-Notation wie folgt abgekürzt:  $M_i^\bullet, V_M', e', h^\bullet$ ). Beschreibt man die molaren Konzentrationen der Defekte werden diese wie folgt abgekürzt ( $i, v, n, p$ ). Eine weiterführende Defektchemie, z.B. die Berücksichtigung von Anionen-Defekten, Assoziaten oder höher valenten Ionen, führt zu einem höheren mathematischen Aufwand, aber nicht zu einer konzeptionell anderen Situation, zumindest bei geringen Defektkonzentrationen. Deshalb wird hier nur das einfache Modell eines Stoffes mit Frenkel-Fehlordnung oder einer Kationen und elektronischer Fehlordnung erörtert. Die Nichtstöchiometrie  $\delta$  in  $M_{1+\delta}X$  ist dann gegeben durch [87, 108]:

$$\delta \cdot c^0 = i - v = n - p \quad (3.6)$$

Bei  $c^0$  handelt es sich um die Konzentration regulärer Metall-Gitterpositionen. Es ist möglich, drei verschiedene Fälle zu unterscheiden (Brouwer-Näherungen):

1.  $M_i^\bullet$  und  $V_M'$  sind die Majoritätsdefekte, so dass gilt:

$$i \simeq v \simeq K_F^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

2. Beide ionischen Defekte sind Minderheitsdefekte, so dass gilt:

$$n \simeq p \simeq K_B^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

3. Einer der ionischen ( $M_i$ ) und einer der elektronischen ( $e'$ ) Defekte sind die Mehrheitsdefekte, so dass gilt:

$$i \simeq n \quad \text{oder} \quad v \simeq p \quad (3.9)$$

Daraus folgt, dass eine Erhöhung der Konzentration der Metallkomponente begleitet wird durch die Erhöhung des chemischen Potentials des Metalls in der Verbindung und das chemische Potential somit von der Nichtstöchiometrie abhängig ist. Nachdem die drei Fälle definiert sind, lassen sich abschließend noch die Massenwirkungsgleichungen herleiten. Für den dritten Fall gilt folgender Ausdruck:

$$\delta \cdot c^0 \simeq i \simeq n \simeq K_M^{\frac{1}{2}} \cdot a_M^{\frac{1}{2}} = K_M^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{1}{2} \frac{\mu_M - \mu_M^0}{RT}} \quad (3.10)$$

Bei  $K_M$  handelt es sich um die Gleichgewichtskonstante des Metalleinbaus, der folgendermaßen definiert ist:



Der zweite Fall lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\delta \cdot c^0 = i - v = \left( \frac{K_M}{\sqrt{K_B}} a_M \right) - K_F \left( \frac{K_M}{\sqrt{K_B}} \right)^{-1} a_M^{-1} \quad (3.12)$$

$K_F$  und  $K_B$  stellen die Gleichgewichtskonstanten für die Frenkelreaktion und für die Band-Band-Reaktion dar. Ordnet man dem Defektbereich noch den intrinsischen Punkt (Symbol #) zu, an dem keine Abweichung von der idealen Stöchiometrie beobachtet wird, lässt sich folgender Verlauf für die Titrationskurve zeigen:

$$\delta \cdot c^0 = c_{i,v}^\# \left[ \left( \frac{a_M}{a_M^\#} \right) - \left( \frac{a_M}{a_M^\#} \right)^{-1} \right] = 2\sqrt{K_F} \sinh \left( \frac{\mu_M - \mu_M^\#}{RT} \right) \quad (3.13)$$

Abschließend soll noch der erste Fall behandelt werden, hier gilt die Näherung  $i \simeq v$  und das führt bei dem Ansatz  $\delta \cdot c^0 = i - v$  zu einem Wert von Null, also einem sehr kleinen Wert für die Nichtstöchiometrie  $\delta$ , die dann im Bereich der Konzentration der Minoritätsspezies liegt. Ein sinnvoller Lösungsansatz ist unter der Annahme  $i - v = n - p$  und der gleichen Vorgehensweise wie bei dem zweiten Fall möglich, und man erhält folgende Gleichung:

$$\delta \cdot c^0 = \left( \frac{K_M}{\sqrt{K_F}} \right) a_M - K_B \left( \frac{K_M}{\sqrt{K_F}} \right)^{-1} a_M^{-1} \quad (3.14)$$

bzw. unter Berücksichtigung der idealen Zusammensetzung:

$$\delta \cdot c^0 = c_{n,p}^\# \sinh \left( \frac{\mu_M - \mu_M^\#}{RT} \right) = 2\sqrt{K_B} \sinh \left( \frac{\mu_M - \mu_M^\#}{RT} \right) \quad (3.15)$$

### 3.4 Speicherung von Masse in Raumladungszonen

Wie in der Einleitung beschrieben, muss zu Beginn, um das Phänomen der Massespeicherung in Grenzflächen zu verstehen, zuerst das Konzept der Raumladungszone vorgestellt werden.

#### 3.4.1 Modell der Raumladungszone

Um das Modell der Raumladungszone, das in ganz vielen verschiedenen Systemen Bedeutung hat, korrekt charakterisieren zu können, muss zu Beginn eine Beschreibung der grundlegenden Defektthermodynamik und der Diffusionstheorie gegeben werden. Jeder Kristall der nicht am absoluten Temperaturnullpunkt ( $T = 0$  K) betrachtet wird, beinhaltet Punktdefekte, die thermodynamisch inhärent sind [110,111]. In einfachsten Fall, einem monoatomaren Kristall, sind die einfachsten Defekte eine Leerstelle oder ein Zwischengitteratom. Die Gleichgewichtskonzentration dieser Defekte ist thermisch kontrolliert und zeigt eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur. So ist z.B. die Konzentration der Leerstellen ( $x_v$ ) in einem monoatomaren Kristall, durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$x_v = e^{-\left(\frac{g_v}{kT}\right)} = e^{-\left(\frac{h_v}{kT}\right)} \quad (3.16)$$

$g_v$  ist die Freie Gibbsenergie für die Bildung einer solchen Leerstelle, ohne den Anteil der auf die Konfigurationsentropie entfällt, so dass in erster Näherung von der Enthalpie ausgegangen werden kann, siehe Gl. 3.16. Die Diffusion in einem Kristall tritt auf, wenn Atome sich durch Sprünge über diese Defekte hinweg in Bewegung setzen. Der Diffusionskoeffizient ( $D_i$ ) der Atome ist abhängig von der Wahrscheinlichkeit, ob ein Atom in Nachbarschaft zu einer Leerstelle steht, und der Wahrscheinlichkeit, ob dieses Atom genug Energie besitzt, um den Sprung über die Energiebarriere in die Leerstelle zu schaffen. Die erste dieser Wahrscheinlichkeiten ist direkt proportional zu  $x_v$  und die zweite ist abhängig von der Migrationsenergie ( $\Delta G_M$ ) des Atoms. Die Diffusion zeigt Arrhenius-Verhalten und ist gegeben durch:

$$D = D_0 e^{-\left(\frac{E_A}{kT}\right)} \quad (3.17)$$

Für den Fall der Diffusion über Leerstellen setzt sich die Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) wie folgt zusammen:

$$E_A = G_V + \Delta G_M \quad (3.18)$$

Sowohl die Defektthermodynamik als auch die Diffusionstheorie können auch auf ionische

Kristalle angewendet werden, unter Annahme einer wichtigen Bedingung. In Ionenkristallen muss die Elektroneutralität gewahrt sein. Aufgrund dieser Bedingung treten die Defekte immer in Paaren auf, Beispiele hierfür sind z. B. das Schottky-Paar, eine Kationenleerstelle und eine Anionenleerstelle, das Kationen-Frenkel-Paar, eine Kationen-Leerstelle und ein Zwischengitter-Kation, oder das Anionen-Frenkel-Paar, eine Anionen-Leerstelle und ein Zwischengitter-Anion. Da das Frenkelgleichgewicht schon im Fall des Silbersulfids behandelt wurde, soll folgend die Theorie für ein Schottky-Paar entwickelt werden. Hier gilt für das Schottky-Gleichgewicht einer MX-Verbindung, folgende Kröger-Vink-Notation:



und die Gleichgewichtskonstante des Schottky-Paares ist wie folgt zusammengesetzt:

$$x_+ \cdot x_- = K_S = e^{-\frac{G_S}{kT}} \quad (3.20)$$

Bei  $K_S$  handelt es sich um die Gleichgewichtskonstante der Bildung des Schottky-Paares. Im Volumen eines verunreinigungsfreien Kristalls gilt unter der Bedingung der elektrischen Neutralität, dass die Konzentration der intrinsischen Defekte als Paare exakt gleich ist, so dass gilt:

$$x_+ = x_- = K_S^{\frac{1}{2}} = e^{-\frac{G_S}{2kT}} \quad (3.21)$$

An der Oberfläche eines Kristalls ist die reale Situation ein wenig anders, hier gilt die elektrische Neutralität lokal nicht mehr so strikt. Die Freie Gibbs-Energie für die Bildung eines Schottky-Paares setzt sich wie folgt zusammen:

$$G_S = g_+ + g_- \quad (3.22)$$

Jetzt ist es aber meistens so, dass  $g_+$  nicht gleich  $g_-$  ist und einer der Defekte im Überschuss vorliegt. Dieses Modell, das in der Literatur als die Frenkel-Lehovec-Raumladungsschicht bekannt ist, hat die Bildung eines elektrischen Raumladungspotentials an der Kristalloberfläche zur Folge [29, 112]. Der Effekt verliert an Einfluss von der Oberfläche bis zum Volumen und kann theoretisch mit der klassischen Debye-Hückel-Theorie behandelt werden [32, 113, 114]. Als Maß wird die sogenannte Debye-Eindringtiefe  $\lambda_D$  eingeführt, die wie folgt definiert ist:

$$\lambda_D \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2q^2 c_b}} \quad (3.23)$$

Der qualitative Effekt auf die Ladungsträgerpaare ist in Abb. 3.4 dargestellt. Hier werden die beiden Defektkonzentrationen schematisch gegen die Korngröße und den stärker werdenden Einfluss der Debye-Länge gezeigt.

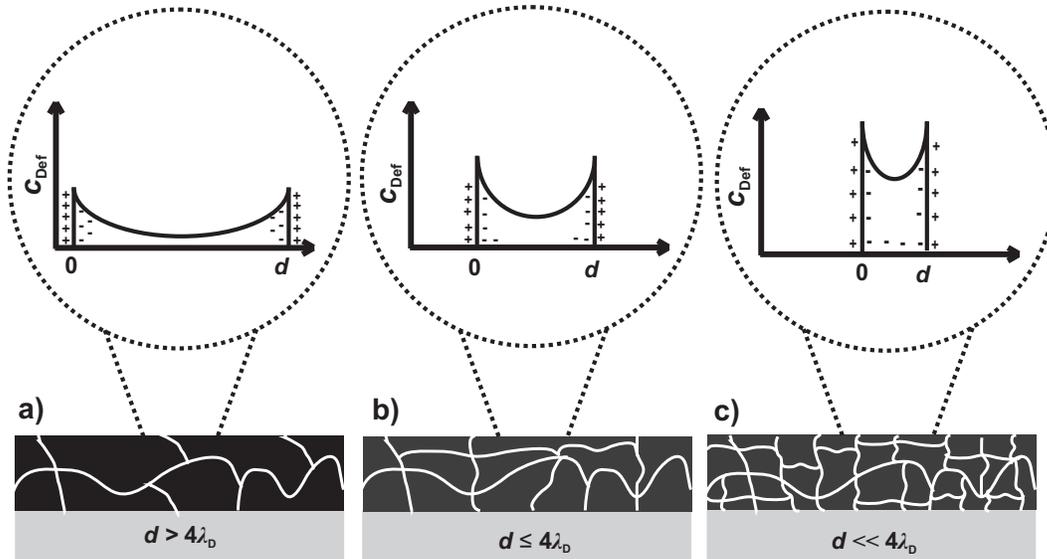


Abb. 3.4: Defekt-Profile der Ladungsträgeranreicherung in Abhängigkeit der Schichtdicke bzw. der Kristallitgröße [113].

In Abb. 3.4 Fall a) ist die Korngröße oder Schichtdicke deutlich größer als die vierfache Debyelänge. Hier ist noch kein außergewöhnliches Verhalten der Ladungsträger zu beobachten. Das erwartete Verhalten entspricht noch dem klassischen Volumenverhalten. Im Fall b) ist die Korngröße oder Schichtdicke gleich oder kleiner gleich der Debyelänge. Hier kann es bereits zu Erhöhungen der Leitfähigkeit oder der Nichtstöchiometrie kommen, aber das Verhalten wird noch hauptsächlich von der Volumenphase bestimmt. Beim Fall c) handelt es sich um den eigentlich interessanten. Hier liegt die Debyelänge im Bereich der Korngröße oder Schichtdicke. Es kann hier zu einer besonders starken Veränderung der Eigenschaften in Form von ionischen Leitfähigkeitserhöhungen, zudem Auftreten von elektronischen Leitfähigkeiten oder zu einer Erhöhung der Nichtstöchiometrie aufgrund struktureller Effekte in der Phasengrenze. Allgemein lässt sich eine Erhöhung der Defektkonzentration erwarten, wenn Raumladungszonen entstehen.

Natürlich führt die erhöhte Defektkonzentration zu einer Änderung der ionischen Diffusion und der Leitfähigkeit entlang der Raumladungszone. Um so kleiner die Körner sind, um so mehr gewinnen diese Raumladungszonen an Einfluss und dominieren den ionischen Transport in der Probe und können den Anteil der ionischen Volumenleitfähigkeit überwiegen. Die Raumladungszone wurde bis jetzt lediglich für Korngrenzen von 1-Komponenten-Systemen eingeführt. Es ist aber genau so möglich, Raumladungsschichten an der Grenz-

fläche zwischen ionischen Kristallen und anderen Materialien, wie z. B. anderen ionischen Kristallen, Isolatoren, Halbleitern oder Metallen zu beobachten. Wobei natürlich beachtet werden muss, dass es für jeden Fall immer spezielle Betrachtungsweisen gibt, da stets eine Differenz im elektrochemischen Potential der Ionen entlang der Grenzfläche vorliegt. Diese führt zu einem Nichtgleichgewicht der relativen Defektkonzentrationen an der Oberfläche des ionischen Kristalls und der Entstehung einer Raumladungsschicht. Anhand dieser Näherung lässt sich erfolgreich das Verhalten der hohen ionischen Leitfähigkeit in Komposit- oder heterogen verteilten Zweiphasen-Elektrolyten beschreiben [115–117]. Diese Systeme beinhalten neben dem ionenleitenden Elektrolyten fein verteilte, nichtleitende Partikel aus z.B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Titandioxid. Dieses heterogene Einbringen einer weiteren Komponente führt zu einer um zwei Größenordnungen höheren ionischen Leitfähigkeit als in der reinen Komponente. Diese Erhöhung resultiert lediglich aus der Erhöhung der ionischen Grenzflächenleitfähigkeit, die auf der Erhöhung der Ladungsträger der ionischen Komponente beruht. Auch die Kombination aus der Perkolationspfad-Theorie und dem Modell der Raumladungsschicht ist untersucht worden und führte zu einem Modell für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zusammensetzung, der Korngröße des nichtleitenden Partikels und der Temperatur [103].

### 3.4.2 Massenspeicherung in Raumladungszonen

In der Raumladungszone liegt nun ein anderes Verhalten vor [79]. Die Konzentrationen der beteiligten Spezies können entgegen der Elektroneutralität voneinander abweichen, beruhend auf elektrischen Feldern in den Grenzflächenzonen. Ausgeprägte Abweichungen von der idealen Stöchiometrie ( $M_1X_1$ ) führen zu  $(M_{1+\delta(x)}X)^{\gamma+}$ , mit der Konsequenz der lokalen Bildung einer Raumladungszone. Die Raumladungskonzentration ( $\gamma = \frac{\rho}{F}$ ) ist aber nicht nur von der Änderung des Metallgehaltes abhängig, sondern auch von der möglichen Konzentrationsänderung der elektronischen Ladungsträger. Doch zuerst soll die lokale Nichtstöchiometrie behandelt werden, für die gilt:

$$\delta(x)c^0 = i(x) - v(x) = n(x) - p(x) + \frac{\rho}{F} \quad (3.24)$$

Hierbei bezeichnet  $x$  die Entfernung von der Grenzfläche, und die Ladungsdichte  $\rho$  ist wie folgt durch die Poisson-Gleichung gegeben:

$$\rho = \frac{-\varepsilon d^2 \phi}{dx^2} = -\varepsilon \Delta \phi'' \quad (3.25)$$

Bei  $\varepsilon$  handelt es sich um die Permittivität ( $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ ) und bei  $\phi$  um das elektrostatische Potential. Da weiterhin die Konstanz des elektrochemischen Potentials aller mobilen

Defekte (i, v, n, p) garantiert ist und die Boltzmann-Verteilung angenommen wird, gilt:

$$\frac{i(x)}{i_\infty} = \frac{p(x)}{p_\infty} = \frac{v_\infty}{v(x)} = \frac{n_\infty}{n(x)} = e^{-\frac{F\Delta\phi(x)}{RT}} \equiv \alpha(x) \quad (3.26)$$

Der Ausdruck für die lokale Nichtstöchiometrie ergibt sich wie folgt:

$$\delta(x)c^0 = i_\infty\alpha(x) - \frac{v_\infty}{\alpha(x)} = \frac{n_\infty}{\alpha(x)} - p_\infty\alpha(x) - \frac{\varepsilon}{F}\Delta\phi'' \quad (3.27)$$

In dem Fall der Massespeicherung an Grenzflächen können wieder, analog zur Volumenphase, die gleichen Fallunterscheidungen betrachtet werden. Der dritte Fall ist bestimmt durch die An- und Abreicherung der ionischen Majoritätsdefekte, die die Phasenbreite bestimmen, und ist nachstehend definiert:

$$\delta(x)c^0 = \sqrt{K_M}\sqrt{a_M}\alpha(x) = \sqrt{K_M}e^{\left(\frac{\mu_M - \mu_M^0}{2RT}\right)} e^{-\frac{F\Delta\phi}{RT}} \quad (3.28)$$

Es ist für das Verständnis der Rolle von Grenzflächen von zentraler Bedeutung, das Ausmaß dieses Effekts zu erfassen. Auch wenn der Fall drei (siehe Gl. 3.9) stark der Beschreibung der Volumenphase ähnelt, so wird er doch um den Faktor  $\alpha(x)$  erweitert, der den Wert  $\sqrt{K_M} \cdot \sqrt{a_M}$  um mehrere Größenordnungen vergrößern kann. Der zweite Fall, in dem sowohl i als auch v als Minoritätsdefekte betrachtet wurden, ergibt sich zu:

$$\delta(x)c^0 = c_{i,v}^\# \left[ \left( \frac{a_M}{a_M^\#} \alpha \right) - \left( \frac{a_M}{a_M^\#} \alpha \right)^{-1} \right] = 2\sqrt{K_F} \sinh \left( \frac{\mu_M - \mu_M^\# - F\Delta\phi}{RT} \right) \quad (3.29)$$

Der erste Fall hingegen kann nicht analog der Herleitung in der Volumenphase behandelt werden, weil in der Grenzfläche folgende Bedingung vorliegt  $i - v = n - p$ . Verschieden von dem Volumenfall, in dem gilt  $i \simeq v$  und  $i - v \ll i$  und  $i - v \ll v$ , ist auch die Nichtstöchiometrie maßgeblich bestimmt durch den Feld-Effekt, so dass gilt:

$$\delta(x)c^0 = i(x) - v(x) \quad (3.30)$$

und direkt hieraus folgende Beziehung hergeleitet werden kann:

$$\delta(x)c^0 = c_{i,v\infty} \left[ \alpha(x) - \alpha^{-1}(x) \right] = 2\sqrt{K_F} \sinh \left( -\frac{F\Delta\phi}{RT} \right) \quad (3.31)$$

Auf Grund möglicher Änderungen der Ladungsträgerkonzentrationen in den Raumladungsregionen müssen neue Situationen betrachtet werden. Es können Fälle auftreten, in denen

mobile oder immobile Verunreinigungen (homogene Dotierungen) zu berücksichtigen sind. Gerade der letztgenannte Fall ist von Interesse, wenn z. B. in einem Mott-Schottky-Profil (immobile Majoritätsladungsträger) eine Ladungsträgerverunreinigung im immobilen Zustand vorliegt [118–120]. Wird angenommen, dass es sich hierbei um eine eingefrorene Verunreinigung  $N_M^\bullet$  handelt, die eine konstante Ladungsdichte generiert und dabei die Gegenladung (in unserem Fall  $V_M'$ ) an der Grenzfläche verarmt, so gilt:

$$\delta(x)c^0 = [N_M^\bullet] \left(1 - e^{\left(\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)}\right) \quad (3.32)$$

wobei folgende Voraussetzungen erfüllt sein müssen:

$$\Delta\phi < 0 \quad (3.33)$$

und

$$\delta c^0 \equiv i - v + [N_M^\bullet] \simeq [N_M^\bullet] - v \quad (3.34)$$

Um nicht das Hauptaugenmerk, gerichtet auf die Überschusstöchiometrie, zu verlieren, soll abschließend noch einmal kurz auf die Abhängigkeit von der Ortsvariable  $x$  hingewiesen werden. Diese ist in Guoy-Chapman- [121, 122] oder Mott-Schottky-Profilen [118–120] von großer Bedeutung und dient der Auswertung von Grenzflächenkonzentrationen oder chemischen Potentialen der Metallkomponenten.

### 3.4.3 Nichtstöchiometrie in dünnen Schichten

Befindet sich zumindest eine Dimension einer leitfähigen Phase im Bereich, bei der Grenzflächeneffekte eine Rolle spielen, so wie es bei dünner werdenden Schichten der Fall ist, muss die allgemeine Nichtstöchiometrie  $\delta$  durch das arithmetische Mittel  $\delta_m$  ( $M_{1+\delta_m}X$ ) ersetzt werden [79]. Für die Beurteilung von Grenzflächeneffekten lässt sich  $\delta_m$  aufteilen in die Volumennichtstöchiometrie ( $\delta_\infty$ ) und die Abweichung vom arithmetisches Mittel ( $\Delta\delta_m$ ). Daraus ergibt sich folgende Summenformel  $M_{1+\delta_\infty+\Delta\delta_m}X$  und der Wert für  $\Delta\delta_m$  beruht auf der Schichtdicke des Systems  $MX$ , wenn der Grenzflächenwert gegen einen Volumenwert strebt. Deshalb wird als weitere Größe die effektive Schichtdicke  $l$  eingeführt, damit nicht nur die Gesamtschichtdicke ( $L$ ) des Systems in die Berechnung eingeht, siehe Abb. 3.5.

Für den allgemeinen Nichtstöchiometrie Wert ( $\delta$ ) wird die Größe  $\langle\delta\rangle_l$  und für die Überschusstöchiometrie ( $\Delta\delta_m$ ) wird  $\langle\Delta\delta\rangle_l$  eingeführt.  $\langle\Delta\delta\rangle_l$  setzt sich wie folgt zusammen:

$$\langle\Delta\delta\rangle_l = \frac{L}{l} \Delta\delta_m \quad (3.35)$$

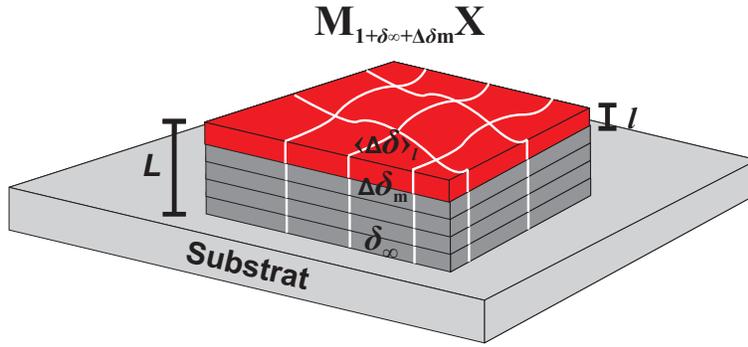


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der einzelnen Nichtstöchiometriewerte.

Betrachtet man nun quasi-eindimensionale Systeme, lässt sich eine Anzahl von verschiedenen Fällen, bei Unterscheidung von Gouy-Chapman- und Mott-Schottky-Fällen, behandeln [87, 103, 123–126]. Einige relevante Fälle sollen hier nur exemplarisch gezeigt werden, und zwar solche, die ein hohes Raumladungspotential und eine Möglichkeit zur Konzentrationsvariation besitzen. Zu Beginn ist es sinnvoll, sich auf die maximale Anreicherung an der Grenzfläche ( $\vartheta_j$ ) zu beziehen, die für ein gegebenes Raumladungspotential an dem Ort  $x = 0$  erhalten wird [32, 113], also der ersten Schicht von MX an der Grenzfläche entspricht. Diese Anreicherung ist über Gleichung 3.36 definiert:

$$\zeta_{j0} \equiv \frac{c_j(x=0)}{c_{j\infty}} \quad (3.36)$$

oder über den Art des Einflusses, der von  $-1 \leq \vartheta \leq 1$  ( $-1 =$  Abreicherung,  $0 =$  keinen Einfluss und  $+1 =$  Anreicherung) reicht:

$$\vartheta_j \equiv \frac{\sqrt{\zeta_{j0}} - 1}{\sqrt{\zeta_{j0}} + 1} \quad (3.37)$$

Bezieht man sich auf die mittlere Abweichung der Volumenstöchiometrie, so ergibt sich daraus:

$$\Delta\delta_m c^0 = \frac{1}{L} \left[ \int (c_i - c_{i\infty}) dx - (c_v - c_{v\infty}) dx \right] \quad (3.38)$$

Begegnen uns asymmetrische Grenzen an der Stelle  $x = 0$  und  $x = L$ , betrachten wir lediglich eine einfache Grenzfläche und integrieren von 0 bis  $L$  und die anderen Grenzefekte werden adäquat eingebracht. Um dies anzuzeigen, wird der Index 1 benutzt. Für symmetrisches Grenzverhalten, an den Stellen  $x = 0$  und  $x = L$ , gilt hingegen die einfache Annahme  $\Delta\delta_m = 2\Delta\delta_m^1$ . Für die Gouy-Chapmann-Annahme gilt dann wie folgt:

$$\Delta\delta_m^1 c^0 = \frac{2(2\lambda_L)}{L} \left[ \frac{\vartheta_i i_\infty}{1 - \vartheta_i} - \frac{\vartheta_v v_\infty}{1 - \vartheta_v} \right] = \frac{(2\lambda_L)}{L} \vartheta_i \left[ \frac{2i_\infty}{1 - \vartheta_i} + \frac{2v_\infty}{1 + \vartheta_i} \right] \quad (3.39)$$

Ohne den Verlust der Allgemeingültigkeit soll der Fall einer Anreicherung von  $M_1^\bullet$  an der Grenzfläche betrachtet werden. Folgende Fälle müssen unterschieden werden. Falls beide, Zwischengitterplätze und Leerstellen, Hauptladungsträger in der Volumenphase sind, gilt für den ersten Term in Gl. 3.39, dass  $\vartheta \rightarrow 1$  geht und daraus folgt:

$$\Delta\delta_m^1 c^0 = \left(\frac{2\lambda_L}{L}\right) \sqrt{(i_o i_\infty)} = \frac{\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_r RT i_0}}{qL} \quad (3.40)$$

was direkt abgeleitet werden kann aus dem entsprechend einfachen Profil, für das gilt,  $c \propto (\text{const} + x)^{-2}$  [87]. Sind beides Minderheitsträger, aber unter der Annahme,  $n_\infty \gg i_\infty > v_\infty$ , lässt sich die gleiche Beziehung verwenden, allerdings nur wenn vorausgesetzt werden kann, dass  $(\lambda_L)^{-1} \propto \sqrt{n_\infty} \neq \sqrt{i_\infty}$  ist. Es lässt sich folgender Ausdruck formulieren:

$$\Delta\delta_m^1 c^0 = \frac{(2\lambda_L)}{L} \sqrt{(i_o i_\infty)} = \frac{\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_r RT i_0} \sqrt{\frac{i_\infty}{n_\infty}}}{qL} \quad (3.41)$$

Falls Leerstellen, wenn auch abgereichert, in höherer Konzentration als Zwischengitterplätze vorliegen, folgt daraus:

$$\Delta\delta_m^1 c^0 = \frac{(2\lambda_L)}{L} (v_\infty - \sqrt{v_o v_\infty}) \quad (3.42)$$

und für den Fall, dass es sich bei  $V'_M$  um den Majoritätsladungsträger handelt, ergibt sich die Gleichung zu:

$$\Delta\delta_m^1 c^0 \simeq \frac{(2\lambda_L)}{L} v_\infty - \frac{\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_r RT v_\infty}}{qL} \quad (3.43)$$

und falls es sich nicht um den Majoritätsladungsträger handelt, schließlich zu:

$$\Delta\delta_m^1 c^0 \simeq \frac{(2\lambda_L)}{L} v_\infty - \frac{\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_r RT i_0} \sqrt{\frac{v_\infty}{n_\infty}}}{qL} \quad (3.44)$$

In Mott-Schottky-Fällen, in denen der Gegenladungsträger zur Dotierung (z.B.  $V'_M$ ) abgereichert ist, erscheinen auch ausgeprägte Nichtstöchiometrie-Effekte. Wie schon erwähnt wurde, liegen in den Mott-Schottky-Schichten die Dotierungen als immobile Spezies vor. Einfachheitshalber werden wieder nur Valenzen mit  $\pm 1$  betrachtet. Handelt es sich bei den Dotierungen um die mobile Spezies, kann wieder, in der Nähe der Grenze, der Gouy-Chapmann-Fall angenommen werden, und die Situation wäre sehr ähnlich der oben beschriebenen [123]. Aufgrund von  $\Delta\phi'' \propto \rho \propto m$ ,  $\Delta\phi'(x = \lambda^*) = 0$ ,  $\phi(x = 0) = \Delta\phi_0$  und

$\Delta\phi(x = \lambda^*) = 0$ , bildet sich ein parabolisches Profil zwischen  $x = 0$  und  $x = \lambda^*$  aus [124], wobei  $\lambda^*$  gegeben ist durch:

$$\lambda^* = 2\lambda\sqrt{\frac{q}{RT}}|\Delta\phi_0| \quad (3.45)$$

Falls die Konzentration der Metallionen auf Zwischengitterplätzen  $M_i^\bullet$  höher ist als die Konzentration der korrespondierenden Leerstellen  $V_M'$  in der Raumladungszone (aber geringer als die Konzentration der Dotierungen), ist die Nichtstöchiometrie durch  $i$  dominiert und ergibt sich annäherungsweise zu:

$$\Delta\delta_m^1 c^0 = \frac{1}{L} \frac{1}{\sqrt{v_\infty}} \frac{i_0}{\sqrt{\ln \frac{i_0}{i_\infty}}} = \frac{\left(\frac{\lambda_L^*}{L}\right) i_0}{2 \ln \left(\frac{i_0}{i_\infty}\right)} = \frac{\left(\frac{\lambda_L}{L}\right) i_0}{\sqrt{\ln \left(\frac{i_0}{i_\infty}\right)}} \quad (3.46)$$

Falls  $i$  niedriger sein sollte als  $v$  in der Raumladungszone, ergibt sich ein anderes Bild, und die Nichtstöchiometrie ist dominiert von einer Leerstellenabreicherung und lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\Delta\delta_m^1 c^0 = \left( \frac{\left(\frac{\lambda_L}{L}\right) m^2}{2v_0 \ln \left(\frac{v_\infty}{v_0}\right)} \right) = \frac{\lambda_L m^2}{L v_0} \frac{1}{\sqrt{\ln \left(\frac{v_\infty}{v_0}\right)}} \quad (3.47)$$

Wenn auf der einen Seite  $i$  so stark vergrößert ist, dass der Dotierungsgrad übertroffen wird, hat man es mit einer gemischten Situation zu tun, die auf Grund des steilen Profils, anhand einer Gouy-Chapman Lösung erklärt werden kann [123].

#### 3.4.4 Auswertung der Massepeicherung dünner Silbersulfidschichten

Um die Phasenbreite in Abhängigkeit der Schichtdicke zu bestimmen bzw. ein Verständnis zu erlangen, was für ein Ergebnis zu erwarten ist, lässt sich die Auswertung in der vorliegenden Arbeit nach folgendem Schema durchführen. Die mittlere Phasenbreite ( $\bar{\delta}$ ) der Silbersulfidschicht setzt sich aus einem Oberflächen- und einem Volumenanteil zusammen und lässt sich sowohl als die mögliche zu speichernde Gesamtstoffmenge an Silber ( $\Delta n_{\text{Ag}(\text{Ges})}$ ) angeben:

$$\Delta n_{\text{Ag}(\text{Ges})} = \Delta n_{\text{Ag}(\text{Volumen})} + \Delta n_{\text{Ag}(\text{Oberfläche})} \quad (3.48)$$

als auch über die Phasenbreiten ausdrücken:

$$\Delta n_{\text{Ag}(\text{Ges})} = \delta_{(\text{Volumen})} \frac{V_{\text{Volumen}}}{V_M} + \delta_{(\text{Oberfläche})} \frac{V_{\text{Oberfläche}}}{V_M} \quad (3.49)$$

Der Volumenteil selber setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen (Anteile der homogenen Speicherung, der Korngrenzspeicherung und der Speicherung in der Substrat/Silbersulfid Grenzfläche z.B.), die aber nicht gesondert aufgeführt werden sollen. Wird nun das Molvolumen des Silbersulfids ( $V_M$ ) ausgeklammert und das Volumen der einzelnen Beiträge durch die Dicke der jeweiligen Schichtanteile ( $d_{\text{Oberfläche}}$ ,  $d_{\text{Volumen}}$  und der Fläche ( $A$ ), siehe Abb. 3.6) ersetzt, lässt sich folgender Ausdruck finden:

$$\Delta n_{\text{Ag(Ges)}} = \frac{1}{V_M} (\delta_{(\text{Volumen})} \cdot A \cdot d_{(\text{Volumen})} + \delta_{(\text{Oberfläche})} \cdot A \cdot d_{(\text{Oberfläche})}) \quad (3.50)$$

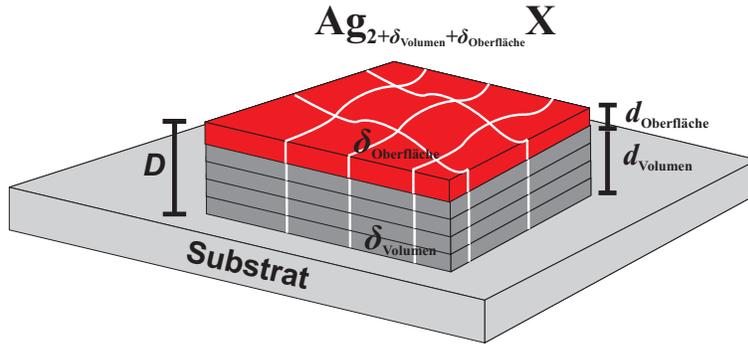


Abb. 3.6: Volumen- und Oberflächenanteile einer dünnen Silbersulfidschicht.

Durch umstellen und ersetzen der Volumenschichtdicke durch die Gesamtschichtdicke und die Oberflächenschichtdicke ergibt sich der Ausdruck zu:

$$\Delta n_{\text{Ag(Ges)}} = \frac{A}{V_M} [\delta_{(\text{Volumen})} \cdot (D - d_{(\text{Oberfläche})}) + \delta_{(\text{Oberfläche})} \cdot d_{(\text{Oberfläche})}] \quad (3.51)$$

Die mittlere Phasenbreite ist folgendermaßen definiert:

$$\bar{\delta} = \Delta n_{\text{Ag(Ges)}} \frac{V_{\text{Probe}}}{V_M} \quad (3.52)$$

und durch einsetzen von  $\Delta n_{\text{Ag(ges)}}$  in Gleichung 3.52, ergibt sich folgende Abhängigkeit der mittleren Phasenbreite:

$$\bar{\delta} = \left[ \frac{(\delta_{(\text{Oberfläche})} - \delta_{(\text{Volumen})}) \cdot d_{(\text{Oberfläche})}}{D} + \delta_{(\text{Volumen})} \right] \quad (3.53)$$

Hieraus ergibt sich eine Abhängigkeit der mittleren Phasenbreite zur Gesamtschichtdicke, der Oberflächenschichtdicke und den beiden Teilphasenbreiten. Die Abhängigkeit der mittleren Phasenbreite zur Gesamtschichtdicke lässt sich mit  $1/D$  angeben und daraus folgt,

dass die Kurve der mittleren Phasenbreite gegen die Gesamtschichtdicke den Verlauf einer Hyperbel annehmen sollte. Eine genaue Auswertung ist jedoch nicht möglich, da bis auf die Gesamtschichtdicke, alle anderen Größen der Gleichung nicht einfach zugänglich sind. Des Weiteren kann der Kurvenverlauf auch durch die nichtbeachteten Vergrößerungen der Phasenbreite beeinflusst werden, die eine exakte Auswertung der einzelnen Anteile unmöglich machen und den theoretisch zu erwartenden Verlauf der Kurve nicht bestätigen (bzw. höchstens einen ähnlichen Verlauf erwarten lassen).

### 3.4.5 Extra-Speicherung an heterogenen Grenzen

Es gibt eine Anzahl an Effekten, die zu einer erhöhten Massespeicherung führen können und die in der Literatur diskutiert werden [103]. Doch lassen sich alle Beispiele auf zwei Hauptfälle reduzieren, die in diesem Abschnitt kurz diskutiert werden sollen. Hierzu werden die Systeme AgCl/AgBr und AgCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> betrachtet [79].

Im ersten Fall beruht der Speichereffekt auf dem Silberionentransfer von der einen zur anderen Phase und beim zweiten handelt es sich um Speicherung durch Silberionenadsorption an der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche, siehe Abb. 3.7.

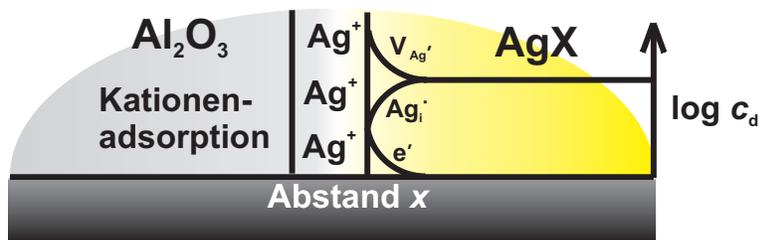


Abb. 3.7: Defektkonzentration an der Kontaktfläche eines Silberhalogenids zu einem silberkationenadsorbierenden Nichtleiter.

Für beide Fälle gilt, dass keine homogene Speicherung (z. B. auf Zwischengitterplätzen des Systems) vorliegt, falls versucht werden sollte, über die Überschuss Silberionenkonzentration, der zwei Schichten zu integrieren (lokale Nichtstöchiometrie):

$$\int \Delta \delta dx = 0 \quad (3.54)$$

Das bedeutet, dass die Menge an Metall, die in der einen Schicht fehlt, in der anderen gefunden werden kann. Dieses Verhalten variiert, wenn der Silberionenüberschuss kompensiert wird durch einen Ladungsträger in der Gegenphase. Von großem Interesse ist der Fall, wenn es sich bei dem Ladungsträger in der Gegenphase um ein Elektron handelt, weil dann eine elementare Nichtstöchiometrie resultiert, die direkt verbunden ist mit der Frage nach dem Einfluss der Ladungsträgerkonzentrationen auf das chemische Potential der betreffenden Komponenten [87, 127].

Die Speicherkapazität ist primär gegeben durch die chemische Kapazität ( $C_\delta$ ) [128, 129]. Eine adäquate differentielle Definition kann gegeben werden durch:

$$\frac{d\delta}{d\mu} \propto \left( \frac{d \ln \delta}{d \ln \mu} \right) \delta \quad (3.55)$$

wodurch der reziproke, in Klammer gesetzte Faktor in vielen Fällen ganzzahlig wird. Für praktische Zwecke ist die Ladungskapazität ( $\bar{C}_\delta$ ) wie folgt definiert:

$$\bar{C}_\delta = \frac{\int C_\delta d\mu}{\int d\mu} \quad (3.56)$$

In den meisten Fällen deckt  $\int d\mu$  einen konstanten Bereich ab und die chemische Kapazität ist gleichgesetzt mit der Nichtstöchiometrieabweichung selbst. Man erinnere sich, dass die EMK einer Silbersulfidzelle, vom chemischen Potential des Silbers im Silbersulfid abhängt und damit in direktem Zusammenhang zur chemischen Kapazität und der elektrischen Massenspeicherung steht.

Abschließend soll ein exemplarisches Beispiel, das in direktem Zusammenhang zum praktischen Teil dieser Arbeit steht, behandelt werden. Dieses Beispiel bezieht sich auf die Metallspeicherung in einem gemischten Leiter ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) mit einem isolierenden Kompositmaterial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). An diesem System kann hervorragend die Silberspeicherung an Grenzflächen gezeigt werden. Es ist in der Literatur wohl bekannt, dass die Oberfläche von Isolatoren aktiv die Leitfähigkeit von Ionenleitern verbessert [32, 92]. Typischerweise können in dem System  $\text{AgCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Silberionen an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche adsorbiert werden und somit in der Raumladungszone des  $\text{AgCl}$  angereichert werden. Dies darf aber nicht mit einer Silberionenüberschusskonzentration verwechselt werden, weil die Silberionenkonzentration an sich konstant bleibt, sondern lediglich neue Defekte, die als Ladungsträger dienen, generiert werden. Dieses Verhalten kann sich ändern, wenn eine signifikante Elektronenleitung auftritt. Dieses wurde am Beispiel des Silbersulfids demonstriert. Hierbei handelt es sich um einen gemischten Leiter, und in der Tat konnte von Petuskey [130], durch coulometrische Titrationsmessungen nachgewiesen werden, dass eine außergewöhnlich hohe Nichtstöchiometrie, bei Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln zum Silbersulfid beobachtet wird. Da übereinstimmend zur Volumendefektchemie die ionische Unordnung größer ist als die Erhöhung der Elektronenkonzentration, suggeriert das Ausmaß der beobachteten Nichtstöchiometrie eine thermodynamische Variation, die sich aufgrund von Interaktionen an der Grenzfläche ausbildet. In der Tat konnte anhand von DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass eine Silberionenschicht sich an der energetisch günstigsten, der sauerstoffterminierten,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche anlagert [131]. Wie erwartet findet eine Interaktion zwischen den Silberionen mit der Oberfläche statt, und überraschenderweise werden Elektronen in das Leitungsband des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angehoben. Aber nicht nur an heterogenen Oberflächen kann eine Erhöhung der Nichtstöchiometrie beobachtet werden, sondern auch an intrinsischen

Korngrenzen und Versetzungen, wie Stubican et al. zeigen konnten [132, 133].

### 3.5 Dünne Silbersulfidschichten

Die Präparation dünner Silbersulfidschichten kann durch mehrere Methoden erfolgen. So verwendeten Mangalam et al. Thioharnstoff in einem alkalischen Medium, um Silberionen als Silbersulfid auf Quarzsubstraten abzuscheiden [134]. Dhumure und Lokhande sowie Grozdanov berichteten von einer Methode, um Silbersulfidschichten aus Thiosulfat oder Thioacetamid in saurer Lösung mit Silber darzustellen [136, 137, 146]. Eine weitere Möglichkeit der Darstellung ist die Verwendung von Zinnsulfid und einer anschließenden Umwandlung in Gegenwart von Silber zu Silbersulfid (Lokhande et al.) [139]. Es ist aber auch die Abscheidung von reinen Silberschichten und der darauf folgenden Umwandlung in Natriumsulfid-Lösungen zu Silbersulfid bekannt [135]. Die einfachste Möglichkeit zur Darstellung von reinen Silbersulfidschichten ist die Gasphasenepitaxie, die von Karashanova et al. und weiteren Gruppen erfolgreich gezeigt werden konnte [140–142]. Im folgenden Abschnitt sollen kurz die elektronischen Eigenschaften durch Gasphasenepitaxie dargestellter, dünner Silbersulfidschichten besprochen werden, da diesen mittlerweile, beruhend auf durchgeführten Arbeiten, die eine verbesserte Oberflächenleitfähigkeit zeigen, ein erhöhtes Interesse entgegengebracht wird [143–147]. Ein weiterer Aspekt ist die veränderte Ladungsträgermobilität und Kinetik dünner Schicht und Multischichtsystemen. Hier konnten Korte et al. aufgrund von Leitfähigkeits- und Traceruntersuchungen Zunahmen als auch Abnahmen der Ladungsträgermobilität und des Diffusionskoeffizienten beobachten, die auf dilatativen und kompressiven Spannungen des Schichtsystems beruhen [156–158].

#### 3.5.1 Elektronische Eigenschaften dünner Silbersulfidschichten

In Abb. 3.8 ist die Auftragung der elektronischen Leitfähigkeit dünner Silbersulfidschichten in Abhängigkeit der Schichtdicke gezeigt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass die elektronische Leitfähigkeit von der Schichtdicke abhängt und dass offensichtlich die Silbersulfidoberfläche einen enormen Beitrag zur Leitfähigkeit hat, siehe Abb. 3.8 [148].

Dies deutet darauf hin, dass in der Nähe der Silbersulfidoberfläche eine Raumladungszone existiert, die einen Unterschied im elektrischen Potential zwischen der Oberfläche und Volumen zur Folge hat. Die Volumen-Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit ( $\Delta E_b^e$ ) zeigt zwei verschiedene Verläufe in Abhängigkeit der Temperatur und Schichtdicke und ergibt sich zu  $\Delta E_{b1}^e = 0,65$  eV und  $\Delta E_{b2}^e = 0,41$  eV. Der Übergang liegt bei  $\vartheta = 85$  °C. Die elektronische Aktivierungsenergie für die Oberfläche ergibt sich zu  $\Delta E_s^e = 0,33$  eV und ist somit deutlich geringer, als die Werte für das Volumen. Die ionische Leitfähigkeit von Silbersulfid verhält sich analog, siehe Abb. 3.9.

Der deutlich erhöhte Anstieg bei ca.  $\vartheta = 125$  °C erfolgt auf Grund der beginnenden Phasenumwandlung des Silberiodids, die eine erhöhte Leitfähigkeit zur Folge hat.

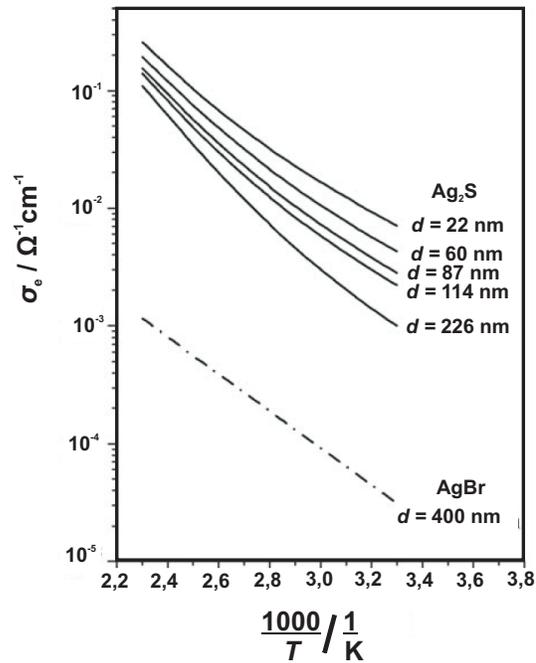


Abb. 3.8: Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von der Silbersulfidschichtdicke [148].

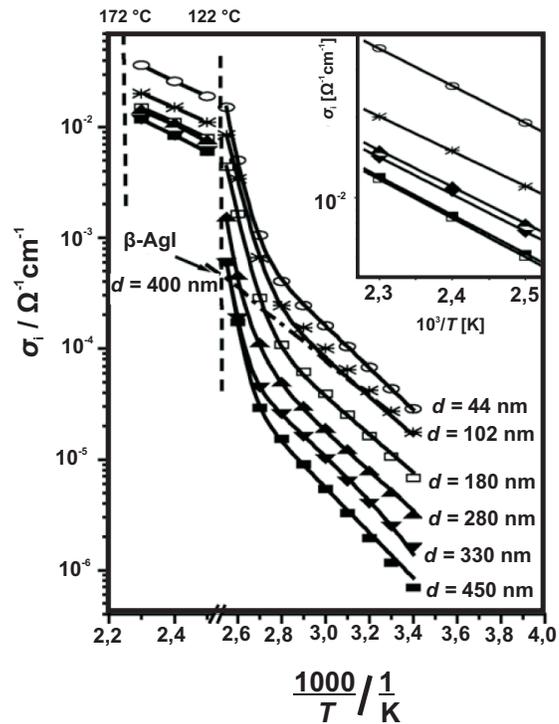


Abb. 3.9: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von der Silbersulfidschichtdicke [148].

Aber es lässt sich deutlich erkennen, dass in beiden Regionen vor der Phasenumwandlung des Silbersulfids eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit abnehmender Schichtdicke erfolgt, obwohl sie bei höheren Temperaturen schwächer abläuft. Die ermittelten Aktivierungsenergien für die ionische Leitfähigkeit ergeben sich für das Volumen zu  $\Delta E_{\text{b}}^{\text{i}} = 0,34$  eV und für die Oberfläche zu  $\Delta E_{\text{S}}^{\text{i}} = 0,28$  eV. Wie in Kapitel 2 erwähnt, handelt es sich bei  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S um einen n-Typ-Halbleiter (im silberreichen Gebiet). Die Hauptladungsträger sind Elektronen, und es ist möglich, die elektronische Konzentration und die Mobilität der Elektronen aus der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie zu berechnen. Aus der Literatur ist die Bandlücke ( $E_{\text{gap}}$ ) wohl bekannt und liegt im Bereich zwischen  $E_{\text{gap}} = 0,9$  eV und  $E_{\text{gap}} = 1,3$  eV [36, 145, 147, 149–151].

Die Berechnung der Elektronenkonzentration ( $n_{\text{b}}^{\text{e}}$ ) beruht auf folgender Gleichung:

$$n_{\text{b}}^{\text{e}} = A e^{\left(-\frac{E_{\text{gap}}}{2kT}\right)} \quad (3.57)$$

Für einen intrinsischen Halbleiter ist der präexponentielle Faktor wie folgt definiert:

$$A = 2 \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_{\text{e}} m_{\text{h}})^{\frac{3}{4}} \quad (3.58)$$

wobei es sich bei  $m_{\text{e}}$  und  $m_{\text{h}}$  um die effektive Masse der Elektronen und Löcher in einem Halbleiter handelt und bei  $h$  um das Planck'sche Wirkungsquantum. Die elektronische Leitfähigkeit kann, bei bekannter Mobilität, wie folgt berechnet werden:

$$\sigma_{\text{b}}^{\text{e}} = e \mu_{\text{b}}^{\text{e}} n_{\text{b}}^{\text{e}} \quad (3.59)$$

Setzt man ermittelte Werte für die Mobilität ( $\mu_{\text{b}}^{\text{e}}$ ) und die Elementarladung ( $e$ ) der Elektronen ein, so sind aus der Literatur Werte für die Konzentration der Elektronen zwischen  $n_{\text{b}}^{\text{e}} = (4,0 - 9,4) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bekannt. Analog zu Gleichung 3.59 ist es möglich, die Oberflächenleitfähigkeit ( $\sigma_{\text{S}}^{\text{e}}$ ) zu berechnen. Ist diese bekannt, lässt sich bei berechneter Driftmobilität die Konzentration der Elektronen ( $n_{\text{S}}^{\text{e}}$ ) in der oberflächennahen Region und daraus das Oberflächenpotential ( $F_{\text{S}}^{\text{e}}$ ) anhand folgender Beziehung ermitteln:

$$F_{\text{S}}^{\text{e}} = -\frac{kT}{e} \ln \frac{n_{\text{S}}^{\text{e}}}{n_{\text{b}}^{\text{e}}} \quad (3.60)$$

Bei  $n_{\text{bu}}^{\text{e}}$  handelt es sich um die Volumenkonzentration der Elektronen pro Fläche. Die Ausdehnung der elektronischen Raumladungsschicht ergibt sich aus der Debye-Länge der Elektronen ( $\lambda_{\text{S}}^{\text{e}}$ )

$$\lambda_{\text{S}}^{\text{e}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{r}} \varepsilon_0 kT}{e^2 n_{\text{bu}}^{\text{e}}}} \quad (3.61)$$

Die Größen  $\varepsilon_r$  und  $\varepsilon_0$  stellen die relativen Dielektrizitätszahl von Silbersulfid und die Dielektrizitätskonstante im Vakuum dar [152]. Die Werte für das elektrostatische Potential ( $\Phi$ ) und die Debye-Länge bestimmen die Konzentration der Oberflächenladung ( $n_c^e$ ), die durch Überschusselektronen in der Nähe der Oberfläche kompensiert wird und gegeben ist durch folgenden Zusammenhang:

$$n_c^e = \frac{\sqrt{8\varepsilon_r\varepsilon_0kT}}{e\lambda_S^e} \sinh\left(-\frac{e\Phi_S^e}{2kT}\right) \quad (3.62)$$

Die Herkunft dieser Oberflächenladung ist bisher noch nicht abschließend geklärt, aber es wäre möglich, dass durch die Oberflächenladung sogenannte Oberflächenzentren entstehen, die Elektronen in oberflächennahe Regionen einspeisen.

Es ist bereits gelungen, eine Raumladungsschicht für die Elektronen zu definieren, weshalb natürlich auch die Möglichkeit besteht, eine Raumladungszone für die ionische Komponente zu beschreiben. Auf Grund des erstellten Defektmodells für die Silberionen lässt sich ein genaueres Bild gewinnen. Für das Frenkel-Modell im Volumen gilt, dass die Defekte simultan und in gleicher Konzentration gebildet werden. An der freien Oberfläche ist es jedoch möglich, dass Silberzwischengitterplätze und Silberionenleerstellen separat voneinander entstehen, wenn die Bildungsenthalpien dieser beiden Spezies voneinander verschieden sind. Daraus folgt, dass derjenige Defekt im Überschuss gebildet wird und die Raumladungszone in der Nähe der Oberfläche bildet, der leichter generiert werden kann. Die kompensierende Gegenladung ist direkt an der Oberfläche lokalisiert. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Verteilung der Silberionen-Zwischengitterplätze und -Leerstellen, die eine bestimmte Distanz ( $x$ ) von der Oberfläche haben, für Zwischengitterplätze durch folgende Gleichung gegeben ist [153–155]:

$$n_i^i = 2Ne \left( -\frac{F_i + e\Phi^i(x) - e\Phi_S^i}{kT} \right) \quad (3.63)$$

und für die Leerstellen gilt:

$$n_v^i = 2Ne \left( -\frac{F_v - e\Phi^i(x) + e\Phi_S^i}{kT} \right) \quad (3.64)$$

Bei  $n_i^i$  und  $n_v^i$  handelt es sich um die Zwischengitter- oder Leerstellenkonzentrationen,  $N$  ist die Zahl der Kationen pro Einheit und  $\Phi^i(x)$  das elektrostatische Potential an der Stelle  $x$  und  $\Phi_S^i$ , das elektrostatische Potential an der Oberfläche. Im Volumen ( $x = \infty$ ) verschwindet die Ladungsüberschussdichte, und es gilt  $\Phi^i(x) = 0$ . Unter der Annahme, dass Verunreinigungen keinen Einfluss auf die Defektkonzentrationen  $n_v^i$  und  $n_i^i$  haben, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$-e\phi_S^i = \frac{F_v - F_i}{2} \quad (3.65)$$

Für die Bestimmung des elektrischen Oberflächenpotentials ist es notwendig, die Freie Bildungsenergie für eine Leerstelle  $F_v$  und einen Zwischengitterplatz  $F_i$  zu ermitteln. Diese können aus Oberflächen-Leitfähigkeitsdaten und der Freien Bildungsenergie des Frenkel-paars  $F_F = F_v + F_i$  berechnet werden. Im Silbersulfid sind Zwischengitterplätze die ionischen Hauptladungsträger, sowohl für die oberflächennahen Regionen als auch für das Volumen. Die Enthalpie für die Bildung eines Zwischengitterplatzes ( $H_i$ ) an der Oberfläche ist wie folgt definiert:

$$H_i = \Delta E_S^i - U_i \quad (3.66)$$

wobei  $\Delta E_S^i$  die Aktivierungsenergie der Oberflächenleitfähigkeit und  $U_i$  die Aktivierungsenergie des Hauptladungsträger darstellen. Ist die Defektbildungsenthalpie des Frenkel-paares  $H_F$  bekannt, wird das Oberflächenpotential wie folgt ermittelt:

$$\Phi_S^i = -\frac{H_v - H_i}{2e} \quad (3.67)$$

Weiterhin lässt sich eine ionische Debye-Länge bestimmen, die folgendermaßen beschrieben werden kann:

$$\lambda_S^i = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2Ne^2}} e^{\left(\frac{H_i - e\Phi_S^i}{kT}\right)} \quad (3.68)$$

Interessanterweise fällt auf, dass in der oberflächennahen Region des Silbersulfids zwei Raumladungsschichten koexistieren. Diese Tatsache ist nicht überraschend, auf Grund der unterschiedlichen Herkunft der Elektronen und Zwischengitterplätze in der Raumladungszone. Jeder dieser Defekte ist thermisch separat aktiviert und in Konzentrationen vertreten, die einen Einfluss auf das Gleichgewicht der ionischen Defekte und der freien Elektronen zwischen der Oberfläche und dem Volumen des Silbersulfids haben.

## 4 Grundlagen der verwendeten Methoden

### 4.1 Coulometrische Titration

Die coulometrische Titration hat C. Wagner mit Hilfe einer galvanischen Festkörperkette der in Abb. 4.1 dargestellten Art, für die Hochtemperaturphase des Silbersulfids ( $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ ), erstmals durchgeführt [28].

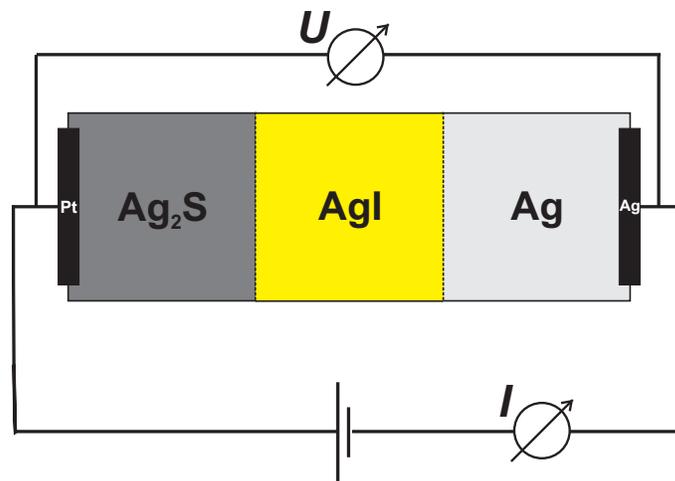


Abb. 4.1: Elektrochemische Festkörperkette zur Coulometrischen Titration  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Im ersten Teil wird die coulometrischen Titration für die  $\alpha$ -Phase behandelt. Mit dieser Methode konnte der Zusammenhang zwischen kleinen Abweichungen von der idealen Stöchiometrie und der damit verbundenen Änderung des chemischen Potentials des Silbers gemessen werden.  $\text{AgI}$  dient hier als reiner Ionenleiter für Silber, so dass bei dieser Anordnung von einer Konzentrationskette in Bezug auf Silber gesprochen werden kann. Auf der rechten Seite (siehe Abb. 4.1) liegt Silber im metallischen Zustand vor, d.h. das chemische Potential von Silber entspricht dem Standardpotential  $\mu_{\text{Ag}}^0$ , und die thermodynamische Aktivität von Silber  $a_{\text{Ag}}$  ist gleich 1. Silber kann im  $\alpha$ -Silbersulfid über die stöchiometrische Zusammensetzung hinaus homogen ein- oder ausgebaut werden. Im Phasendiagramm ist dies daran zu erkennen, dass  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  eine gewisse Phasenbreite aufweist (vgl. Abb. 4.2). Nun kann es zwei Möglichkeiten bei der Stöchiometrieabweichung geben: Wird sie kleiner als die minimal mögliche Stöchiometrieabweichung  $\delta_{\text{min}}$ , so befindet sich das System mit Schwefel im Gleichgewicht ( $a_{\text{S}} = 1$ ) und es kommt zu Schwefelausscheidungen. Wird die Stöchiometrieabweichung größer als die maximal mögliche  $\delta_{\text{max}}$ , befindet sich das System

im Gleichgewicht mit Silber ( $a_{\text{Ag}} = 1$ ), und es kommt zu einer Silberausscheidung. In beiden Fällen liegt dann ein zweiphasiges System vor. Außerdem sind  $\delta_{\text{max}}$  und  $\delta_{\text{min}}$  abhängig von der Temperatur (vgl. Abb. 4.2).

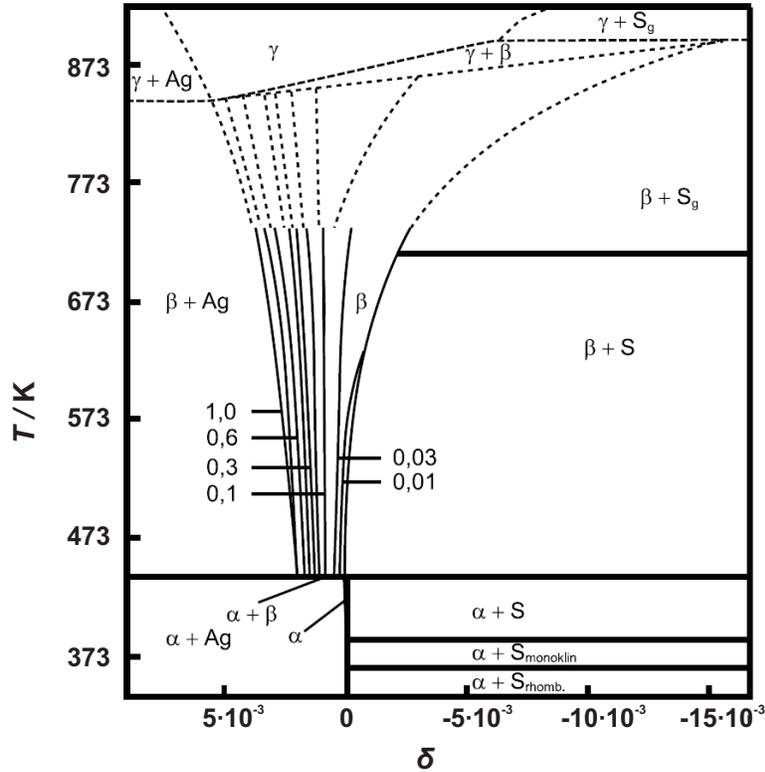


Abb. 4.2: Temperaturabhängigkeit der Phasenbreite am Beispiel des  $\beta$ -Silbersulfid [33].

Das innerhalb des Einphasengebiets zusätzlich eingebaute Silber besetzt als Ion einen Zwischengitterplatz, es entsteht dabei ein Elektron im Leitungsband (vgl. Gl. 2.14). Beim Ausbau des mobilen Silbers bildet ein Silberion von einem regulären Gitterplatz mit einem Valenzelektron ein Silberatom (wenn  $\delta < 0$ ). Daraus resultiert eine Leerstelle im regulären Gitter sowie ein Defektelektron im Valenzband (vgl. Gl. 2.13). Bei der coulometrischen Festphasen-Titration wird je nach Polung Silber in das  $\alpha$ -Silbersulfid ( $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ ) hinein- oder aus dem System heraustritriert. So lässt sich die Stöchiometrieabweichung  $\delta$  innerhalb des möglichen Einphasengebiets reversibel variieren.

In der Zelle dient das metallische Silber als Reservoir für Silberionen. Das Silberiodid, ein Silberionenleiter mit vernachlässigbarer elektronischer Leitfähigkeit, dient als Elektronenblocker. Die gemessene Zellspannung  $U_Z$  ergibt sich aus der im stromlosen Zustand gemessenen Potentialdifferenz zwischen der Platin- und Silberelektrode (siehe Abb. 4.3 und 4.4). Die Menge des ein- oder austitrierten Silbers, die einer Änderung der Stöchiometrieabweichung  $\Delta\delta$  entspricht, kann bei konstant gehaltenem Titrationsstrom ( $I_{\text{Tit}}$ ) und nach exakt bestimmter Titrationszeit ( $\Delta t$ ) mit Hilfe der Faradayschen Gesetze wie folgt

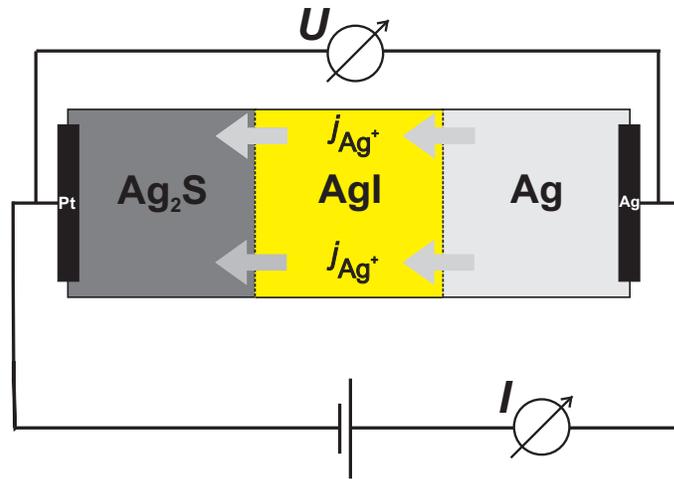


Abb. 4.3: Polung für den Silbereinbau in das Silbersulfid.

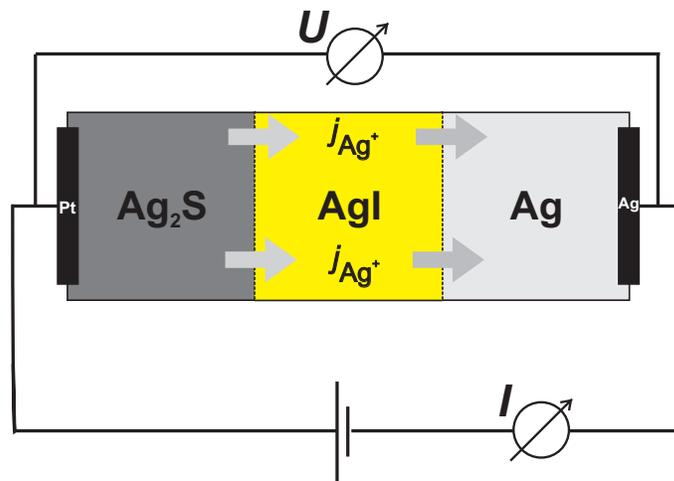


Abb. 4.4: Polung für den Silberausbau aus dem Silbersulfid.

berechnet werden:

$$\Delta\delta = \frac{V_m}{FV_{\text{Probe}}} \int I_{\text{Tit}} dt = \frac{V_m}{FV_{\text{Probe}}} I_{\text{Tit}} \Delta t \quad (4.1)$$

Hierbei sind  $V_{\text{Probe}}$  das Volumen und  $V_m$  das molare Volumen der verwendeten Silbersulfid-Probe. Im Experiment wird nach jedem Titrationsschritt im stromunbelasteten Zustand die Zellspannung gemessen. Sie ist eine Funktion der Silberaktivität ( $a_{\text{Ag}}$ ) bzw. des chemischen Potentials ( $\mu_{\text{Ag}}$ ) des Silbers im Silbersulfid und wird nach folgendem Zusammenhang bestimmt:

$$U_z = -\frac{RT \ln a_{\text{Ag}}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{S})}{F} = \frac{\mu_{\text{Ag}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{S})}{F} \quad (4.2)$$

Die Auswertung erfolgt graphisch aus der Auftragung der Titrationschritte (ist eine Titrationszeit) gegen die sich im stromlosen Zustand einstellenden Zellspannungen nach jedem Schritt. Hieraus wird die Titrationszeit bestimmt, die für das durchlaufen der Phasenbreite bei gegebener Stromstärke benötigt wird, in die Gleichung für die Phasenbreite (Gl. 4.1) eingesetzt und die Phasenbreite ermittelt.

## 4.2 Kontaktwinkelmessung

### 4.2.1 Theorie zur Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel spielt in der Kolloid- und Grenzflächenchemie eine wichtige Rolle zur Charakterisierung der Benetzbarkeit einer Probenoberfläche durch eine Flüssigkeit. Flüssigkeitsoberflächen sind bestrebt, Minimalflächen zu bilden und streben daher den Gleichgewichtszustand kleinster potentieller Energie an (idealerweise eine Kugel). Zur Vergrößerung einer Flüssigkeitsoberfläche auf einer festen Probenoberfläche müssen Moleküle aus dem Inneren an die Grenzfläche gebracht werden. Hierbei muss Arbeit verrichtet werden, die die potentielle Energie der Moleküle steigert. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  ergibt sich aus der Energie, die in einem isobaren und isothermen Prozeß aufgebracht werden muss, um eine Oberfläche neu zu erzeugen [159]:

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (4.3)$$

Die Oberflächenspannung  $\sigma$  ist ein Maß für den Energiebeitrag der Probenoberfläche. Bei Festkörpern spricht man, da Arbeit aufgewendet werden muss, um z.B. Bindungen zu brechen, die den Festkörper zusammenhalten, nicht von der Oberflächenspannung, sondern von der Oberflächenenergie. Diese stellt ein Energieäquivalent dar. Drei Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen müssen berücksichtigt werden, wenn eine Flüssigkeit mit einer festen Probenoberfläche in Kontakt steht (vgl. Abb. 4.5).

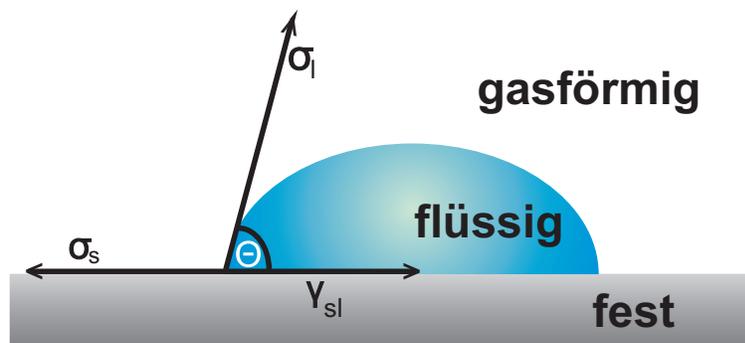


Abb. 4.5: Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche.

Im Gleichgewicht ergibt sich nach Young für die Oberflächenspannung  $\sigma_S$  eines Festkörpers [159]:

$$\sigma_S = \gamma_{ls} + \sigma_1 \cos \theta \quad (4.4)$$

Hier bedeuten  $\sigma_S$  und  $\sigma_1$  die Oberflächenspannungskomponenten der festen (s) sowie der flüssigen (l) Phase, und  $\gamma_{ls}$  bezeichnet die Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase.

Nach Owens und Rabel lässt sich die Oberflächenenergie bzw. -spannung jeder Phase immer in einen polaren und einen dispersiven Anteil aufspalten. Die Ursache für den polaren Anteil ( $\sigma_1^p$ ) liegt in den unterschiedlichen Elektronegativitäten der jeweiligen Atomsorten eines Moleküls oder Kristalls. Dabei entstehen permanente Dipole. Anders verhält es sich bei dem dispersiven Anteil ( $\sigma_1^d$ ), hier kommt es durch temporäre, unsymmetrische Ladungsverteilungen zu Wechselwirkungen zwischen allen Molekülen. Diese Aufspaltung führt zu [160, 161]:

$$\sigma_1 = \sigma_1^p + \sigma_1^d \quad (4.5)$$

und

$$\sigma_s = \sigma_s^p + \sigma_s^d \quad (4.6)$$

Die Indices p und d kennzeichnen die polare und dispersive Komponente. Der Kontaktwinkel  $\theta$  aus der Gleichung von Young (siehe Gl. 4.4) entspricht dem Winkel zwischen den Vektoren der Oberflächenenergie der flüssigen Phase  $\sigma_1$  und der Grenzflächenspannung  $\gamma_{ls}$ . In der Literatur wird  $\theta$  auch häufig als Rand-, Young- oder Benetzungswinkel bezeichnet. Der Kontaktwinkel kann theoretisch Werte zwischen  $0^\circ < \theta < 180^\circ$  annehmen. Wobei die Fälle der vollständigen Benetzung ( $\theta = 0^\circ$ ) und der vollständigen Nichtbenetzung ( $\theta = 180^\circ$ ) in natürlichen Systemen nicht beobachtet werden.

#### 4.2.2 Aufbau des Kontaktwinkelgoniometers

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem Kontaktwinkelgoniometer OCA 20 (der Firma Data Physics) durchgeführt. In Abb. 4.6 ist der Aufbau des Kontaktwinkelgoniometers schematisch dargestellt.

Die zu untersuchende Probe (4) befindet sich auf dem höhenverstellbaren Probentisch (5), auf dem die Probenoberfläche in die optische Achse des Systems justiert werden kann. Mit Hilfe der Kapillare (3) wird die Testflüssigkeit in Form kleiner Tropfen (2) abgesetzt. Die Beobachtung der Tropfenform erfolgt im Gegenlicht (1) über eine CCD-Kamera (6), die mit einem PC verbunden ist, über den die Bildaufnahme erfolgt.

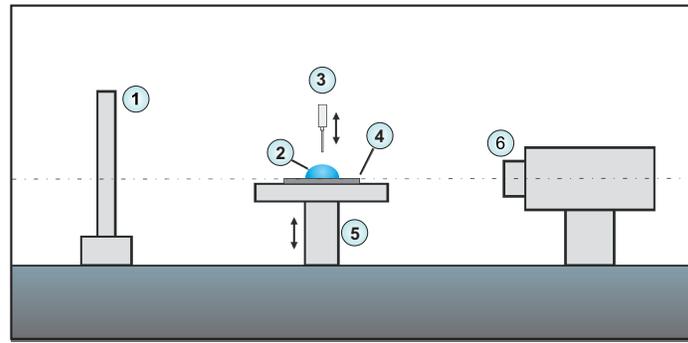


Abb. 4.6: Schematischer Aufbau eines Kontaktwinkelgoniometers.

### 4.3 Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Bei der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) handelt es sich um eine sehr leistungsfähige Methode zur Bestimmung von Elementen und Verbindungen sowohl anorganischer Cluster als auch organischer Moleküle und deren Fragmente, an Probenoberflächen. Besonders in den Materialwissenschaften spielt die Sekundärionenmassenspektrometrie auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit und ihrer lateralen Auflösung eine wichtige Rolle. Die Prozesse an der Probenoberfläche lassen sich kurz zusammengefasst wie folgt beschreiben (siehe Abb. 4.7). Die Probe wird mit einem gepulsten Primärionenstrahl (Bismut- oder Cäsiumionen) beschossen. Dabei lösen sich aus der Probenoberfläche nach einer Stoßkaskade Sekundäratome, -ionen oder -moleküle. Häufig wird nur ein kleiner Teil der ausgelösten Teilchen ionisiert, der dann durch ein elektrisches Feld zwischen Probe und Extraktor beschleunigt und detektiert werden kann. Die Primärionen besitzen abhängig von der angelegten Beschleunigungsspannung eine Eindringtiefe in die Probenoberfläche im Sub-Nanometer-Bereich. Dies führt zu einer Zerstörung der Probenoberfläche in den ersten drei Atomlagen. Es handelt sich somit um eine destruktive Analysemethode. Die analysierten Sekundärionen können in mehrfacher Weise abgebildet werden. So kann das normale Massenspektrum, ein Tiefenprofil oder eine Elementverteilung an der Oberfläche angezeigt werden. Verwendet wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Gerät der Firma Ion-TOF Münster vom Typ TOF-SIMS5 [162].

### 4.4 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die zu untersuchende Probenoberfläche mit einem scharf fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die beim Auftreffen der Elektronen auf die Probenoberfläche auftretenden Prozesse können für topologische Oberflächeninformationen und für Oberflächens Zusammensetzungen genutzt werden. Informationen zur Oberflächentopologie können aus Sekundär- oder Rückstreuelektronen gewonnen werden. Als Sekundärelektronen bezeichnet man angeregte Elektronen aus der Probe, die durch

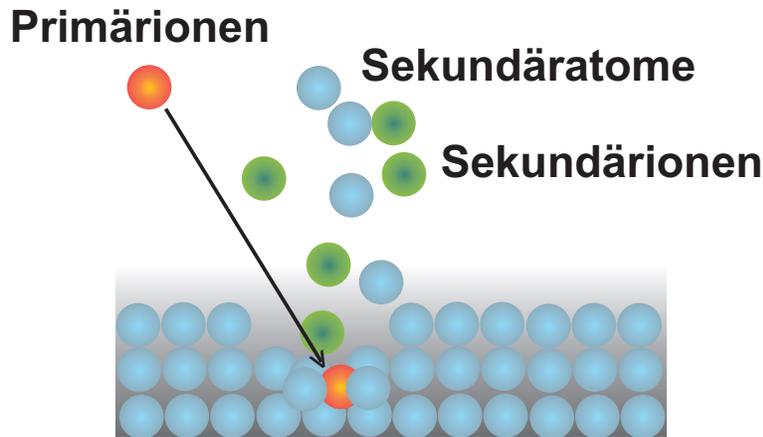


Abb. 4.7: Bildung der Sekundärionen bei der SIMS.

inelastische Streuung erzeugt wurden. Diese Elektronen entstehen dicht an der Probenoberfläche (Entstehungstiefe  $< 2$  nm), was zu einer guten Oberflächeninformation führt. Die Rückstreuelektronen entstehen hingegen aus elastischer Streuung der Primärelektronen mit den Atomkernen der Probe. Die Wahrscheinlichkeit der Rückstreuung hängt im Wesentlichen von der Kernladungszahl ab. Die Eindringtiefe der Elektronen beträgt ca. 100 nm, so dass genauere Informationen über Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche gewonnen werden können.

Bei der Bestrahlung der Oberfläche mit Elektronen werden Rumpfelektronen herausgeschlagen. Die erzeugten Löcher werden durch Elektronen aus höheren Energieniveaus wieder besetzt, die dabei frei werdende Energie kann in Form von Photonen emittiert werden. Die Wellenlänge dieser emittierten Photonen ist spezifisch für jedes Element, da sie abhängig von der Kernladungszahl ist:

$$f = f_{\text{R}}(Z - K)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4.7)$$

Hierbei ist  $f$  die Frequenz des emittierten Photons,  $f_{\text{R}}$  die Rydbergfrequenz,  $Z$  die Kernladungszahl,  $K$  die Abschirmungskonstante des Kerns gegenüber den Elektronen und  $n_1$  sowie  $n_2$  sind die Hauptquantenzahlen derjenigen Energieniveaus, von denen die Elektronen stammen.

Die Röntgenstrahlen werden von einem energiedispersivem Detektor registriert (lithiumdotierter Silizium-Halbleiter). Hierbei handelt es sich um die sogenannte EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) Detektion. Der Vorteil ist die schnelle Analyse, aber ein Problem besteht in der Detektierung leichter Elemente, da auf Grund des Berylliums-Fensters erst Elemente ab der Ordnungszahl 11 erfasst werden. Die verwendeten Geräte waren ein LEO Gemini 982 mit einem EDX-Detektor der Firma Oxford Instruments und für die Bilder der dünnen Silbersulfidschichten ein Merlin Zeiss.

## 4.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Um Kristalloberflächen hinsichtlich ihrer Kristallstruktur zu untersuchen, muss man Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände verwenden, also beispielsweise Röntgenstrahlung. Wegen des dreidimensional geordneten gitterartigen Aufbaus von Kristallen ist nur dann Interferenz zu erwarten. Bei der Röntgenbeugung wird die Strahlung am Kristallgitter durch Interferenz zu zahlreichen Reflexen gebeugt, die in verschiedenen Raumrichtungen beobachtbar sind. Nur dann, wenn die Beugung der Strahlung an den Netzebenen des Kristalls die Bragg'sche Bedingung erfüllt, sind auf dem Detektor Reflexe sichtbar (konstruktive Interferenz). Die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz sind in folgender Gleichung definiert:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.8)$$

Bei  $d$  handelt es sich um den Netzebenenabstand,  $\theta$  ist der Winkel der eintretenden Röntgenstrahlen,  $n$  steht für ein ganzzahliges Vielfaches des Gangunterschiedes und  $\lambda$  für die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Die Bragg'sche Gleichung ist die fundamentale Gleichung der Diffraktometrie. Sie beschreibt die Beziehung des Winkels des einfallenden zum ausfallenden Röntgenstrahl in Abhängigkeit der Wellenlänge und der Atomlagen (Netzebenen) des Kristalls. Es wird zwischen Einkristall- und Pulverstrukturanalysen unterschieden. Während Einkristallaufnahmen dreidimensional sind, gehen bei Pulveraufnahmen die räumlichen Informationen bei der Entstehung der Reflexe verloren, da symmetrieäquivalente Reflexe durch die statistische Verteilung der Kristalle auf dem Probenträger zusammenfallen. Durch die eindimensionale Auftragung treten Überlagerungen von Reflexen auf, die die Zuordnung zu bestimmten Netzebenen (hkl) und individuelle Intensitätsmessungen beeinträchtigen oder verhindern. Man erhält ein so genanntes Diffraktogramm, bei dem die Intensitäten gegen die  $2\theta$  - Werte (Beugungswinkel) aufgetragen sind. Der Atomformfaktor, der charakteristisch für jedes Atom ist, bestimmt die Intensitäten der einzelnen Reflexe. Die Lage der Reflexe wird durch den Abstand der Netzebenen im Molekül bestimmt. Somit ist ein Diffraktogramm charakteristisch für eine Substanz. Durch den Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit einem durch ein geeignetes Programm (z.B. Powdercell) berechnetes Diffraktogramm kann man die kristallographische Struktur charakterisieren und Verunreinigungen feststellen. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten XRD-Gerät handelte es sich um ein Diffraktometer D500 der Firma Siemens.

## 4.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Bedeutung der XPS als Oberflächenanalysetechnik beruht auf dem hohen Informationsgehalt, der sich aus dieser Methode erhalten lässt. Deshalb ist die XPS eine der wichtigsten Methoden, um Informationen über die Elementzusammensetzung, den chemischen Bindungszustand und die elektronische Struktur einer Festkörperoberfläche zu

erhalten. Das theoretische Prinzip der XPS beruht auf dem von A. Einstein gedeuteten lichtelektrischen Effekt [163], der bei Einstrahlung von monochromatischen Photonen auf eine Festkörperoberfläche auftritt. Hierbei werden, abhängig von der Wellenlänge der eingestrahlten Photonen, Elektronen aus der zu untersuchenden Probe, die sich im Ultrahochvakuum befindet, ausgelöst. Im Fall der XPS handelt es sich hierbei um ein Elektron aus Rumpforbitalen der Probe. Die den Emissionsprozess beschreibende Gleichung setzt sich wie folgt zusammen:

$$E_b = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (4.9)$$

Nach dieser Gleichung lässt sich in erster Näherung die Bindungsenergie ( $E_b$ ) aus der Differenz der eingestrahlten Photonenenergie und der ermittelten kinetischen Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) berechnen. Die Oberflächensensitivität dieser Methode beruht auf der sehr geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper, die auf 1 nm - 10 nm begrenzt ist, die Eindringtiefe der anregenden Röntgenphotonen ist hingegen sehr hoch. Bei zu untersuchenden nichtleitenden Proben tritt wegen des anhaltenden Verlustes von Elektronen eine statische Probenaufladung auf. Dieses Aufladungspotential muss dann zusätzlich aufgebracht werden, um die Elektronen zu emittieren, was zu einer Verringerung der kinetischen Energie und zu einer Verfälschung der Bindungsenergie führt. Bei dem verwendeten XPS-Gerät handelt es sich um ein Versa Probe 5000 der Firma Phi.



# 5 Experimentelles

## 5.1 Darstellung der Silbersulfid-Dünnschichtproben

### 5.1.1 Darstellung der Dünnschichtproben

In der Literatur sind viele Methoden zur Silbersulfid-Herstellung bekannt [134–137, 139–142, 146]. Um aber möglichst großflächige Abscheidungen zu erreichen, die eine coulometrische Festphasen-Titration erlauben, sowie eine zusätzliche Metallabscheidung und eine Analysefläche gewährleisten, wurde auf Grund fehlender Möglichkeit zur Gasphasenepitaxie eine nasschemische Silbersulfidabscheidung gewählt [134]. Die prinzipiell mögliche Abscheidung mittels PLD (Pulsed Laser Deposition) wurde auf Grund der zu geringen Abscheidungsfläche nicht verfolgt. Bei den nasschemischen Methoden sind in der Literatur einige Verfahren mit unterschiedlichen Reagenzien und Lösungsmitteln bekannt. Die Methode der Wahl in dieser Arbeit ist die Abscheidung nach Mangalam [134]. Diese Methode zeigte die besten Ergebnisse in Abscheidungsrate, Abscheidungsdauer und Eigenschaften der gebildeten Schicht. Diese nasschemische Abscheidungsmethode wird im Folgenden beschrieben.

Als Substrate dienten Natron-Kalk-Glas-Objektträger (Firma Marienfeld) mit den Abmessungen 48 mm x 28 mm oder 76 mm x 26 mm. Diese wurden zunächst entfettet und mit einem Adhäsionsverstärker beschichtet. Hierfür wurden die Substrate für 10 min in eine 0,1 %ige  $\text{SnCl}_2$ -Lösung eingelegt. Anschließend wurde das Substrat mit destilliertem Wasser abgespült, mit synthetischer Luft getrocknet und für 24 h bei 220 °C im Trockenschrank (Firma Heraeus) getrocknet. Hierbei bildet sich eine ca. 10 nm dicke  $\text{SnO}$ -Schicht [137], die sehr gute Adhäsionseigenschaften zeigt. Für die Beschichtung der Substrate wurde die Apparatur, wie in Abb. 5.1 gezeigt, aufgebaut. Für den Abscheidungsprozess wurden zu 50 mL destilliertem Wasser 10 mL einer 0,5 M Silbernitratlösung (Roth, Reinheit  $\geq 99,9$  %) gegeben. Anschließend wurden langsam, unter konstantem Rühren 25 mL einer 1,5 M Thioharnstofflösung (Roth, Reinheit  $\geq 99$  %) hinzugefügt und die Reaktionslösung auf  $\vartheta = 60$  °C erhitzt. Im letzten Schritt wurde die Mischung so lange mit 0,1 M Ammoniaklösung versetzt, bis eine deutliche Beschichtung von Silbersulfid am Becherglas erkennbar war. Dann erfolgte, bei einer Abscheidungsdauer von 60 min, unter konstantem Rühren und bei einer Reaktionstemperatur von  $\vartheta = 60$  °C, die Abscheidung auf dem Substrat. Nach der Entnahme der Substrate aus dem Reaktionsbad, wurden diese mit destilliertem Wasser vorsichtig gewaschen, mit synthetischer Luft und abschließend im Trockenschrank

bei  $\vartheta = 110\text{ °C}$  getrocknet. Um dickere Schichten darzustellen, wurde der Prozess dann mehrmals wiederholt, da mit jedem Abscheidungsschritt maximal ca. 60 nm - 80 nm  $\text{Ag}_2\text{S}$  abgeschieden werden konnten.

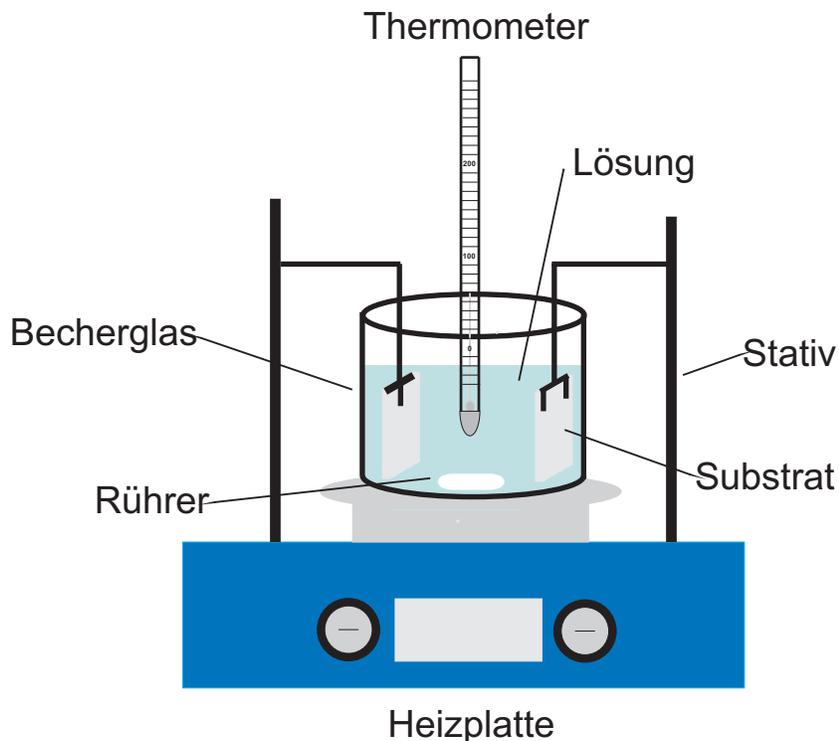


Abb. 5.1: Aufbau zur nasschemischen Abscheidung dünner Silbersulfidschichten.

### 5.1.2 Herstellung der Dünnschichtproben für die coulometrische Festphasen-Titration

Die Silbersulfidschichten wurden, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, dargestellt. Um eine geeignete Probe für die coulometrische Festphasen-Titration zu erhalten, wurden die Schichten anschließend mit einer Snow Jet  $\text{CO}_2$ -Pistole behandelt. Hierbei werden Partikel im  $\mu\text{m}$ -Bereich, die sich während der Abscheidung gebildet haben, von der Oberfläche entfernt. Danach wurden die Schichten in eine rechteckige Form gebracht und überflüssiges Silbersulfid mit Hilfe eines Skalpell entfernt. Dies muss erfolgen, damit die Phasenbreite quantitativ ermittelt werden kann. Anschließend wurde noch mit dem  $\alpha$ -Stepper (Firma KLA-Tensor) die Schichtdicke bestimmt. Eine Übersicht über die dargestellten und in der Arbeit vermessenen Proben für die coulometrische Festphasen-Titration (siehe Tab. 5.1) sowie für reine Silbersulfidschichten (siehe Tab. 5.2) und die Messmethoden sind nachfolgend gezeigt.

**Tab. 5.1:** Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ag<sub>2</sub>S-Proben.

Probe	$h_{\text{Schicht}} / \text{nm}$	$V_{\text{Schicht}} / \text{cm}^3$	Untersuchungsmethoden
Ag <sub>2</sub> S_21 nm	20,6	$1,61 \cdot 10^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_31 nm	31,2	$2,71 \cdot 10^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_37 nm	37,3	$2,84 \cdot 10^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_39 nm	39,4	$2,83 \cdot 10^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_43 nm	43,3	$3,0610^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_44 nm	44,1	$2,53 \cdot 10^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_53 nm	52,8	$4,55 \cdot 10^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_60 nm	60,1	$4,49 \cdot 10^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_88 nm	88,2	$7,47 \cdot 10^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_100 nm	100,4	$7,81 \cdot 10^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_160 nm	160,5	$5,33 \cdot 10^{-5}$	Coulometrische Titration
Ag <sub>2</sub> S_204 nm	204,3	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Coulometrische Titration

**Tab. 5.2:** Dargestellte Silbersulfidschichten und die verwendeten Messmethoden.

Probe	$h_{\text{Schicht}} / \text{nm}$	Untersuchungsmethoden
Ag <sub>2</sub> S_a	50	XRD, Kontaktwinkel, AFM, REM
Ag <sub>2</sub> S_b	120	XRD, Kontaktwinkel, AFM, REM
Ag <sub>2</sub> S_c	200	$\alpha$ -Stepper
Ag <sub>2</sub> S_d	120	2-Sondenmessung

### 5.1.3 Aufbau der coulometrische Festphasen-Titration

Der Aufbau der coulometrischen Festphasen-Titration ist in Abb. 5.2 und Abb. 5.3 gezeigt.

Die Silber|Silberiodid|Silbersulfid-Elektrode wurde zwischen zwei Teflonplatten gespannt. Als Stromableiter diente ein Silberdraht, der durch Anpressen mit der Teflonplatte mit den Schrauben fixiert wurde. Als Stromableiter auf der reinen Silbersulfid-Elektrode wurde ein Platindraht gewählt, der mit Hilfe von zwei Teflonstäben durch Schrauben an die Elektrode gepresst wurde. Anschließend wurde in einer Heizkammer der Firma Data Physics (Tec 400) die coulometrische Festphasen-Titration unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Die Stromstärke, die für die Ermittlung der Phasenbreite der Dünnschichtproben wichtig ist, wurde mit einem Sourcemeter der Firma Keithley (Modell 2400) angelegt, das sowohl galvanostatisch als auch potentiostatisch betrieben werden und im nächsten Schritt stromlos die Zellspannung messen kann.

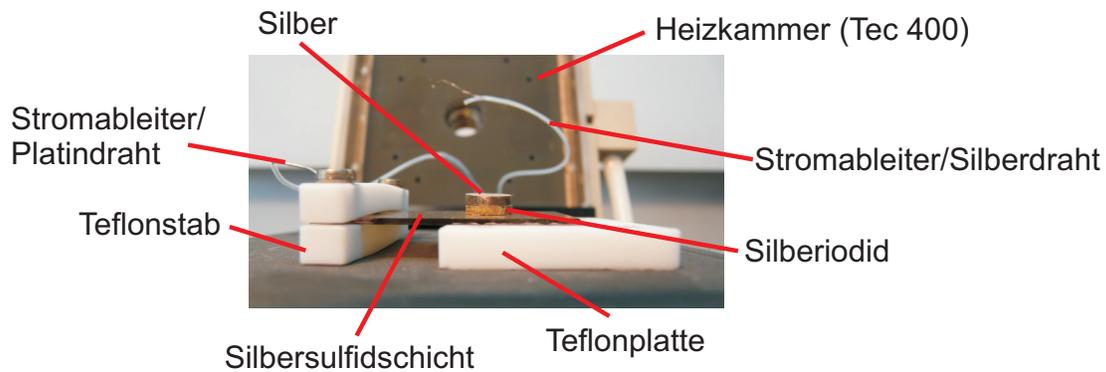


Abb. 5.2: Aufbau der elektrochemischen Zelle für die coulometrische Festphasen-Titration.

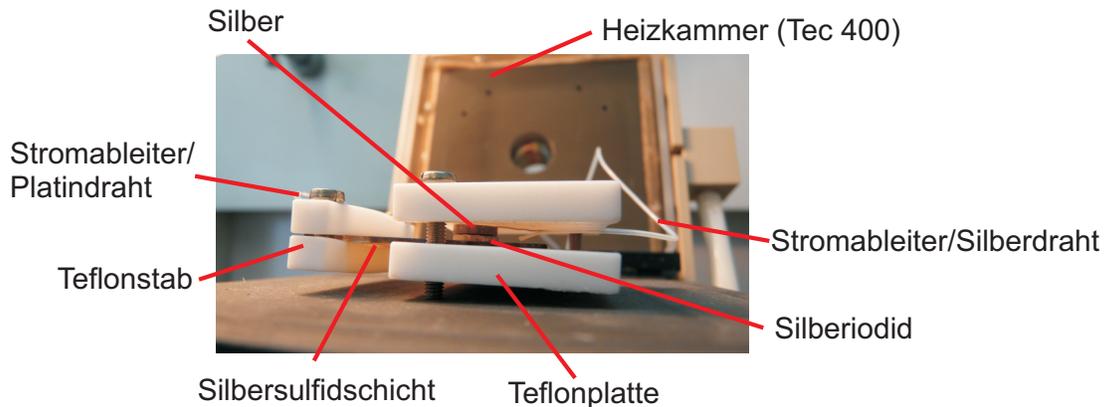


Abb. 5.3: Geschlossene elektrochemische Zelle für die coulometrischen Festphasen-Titration.

#### 5.1.4 Aufdampfen einer Goldschicht auf die Dünnschichtproben

Für die Experimente zur Untersuchung des Einflusses einer legierbaren Metallschicht auf die Phasenbreite wurden Dünnschichten, wie in Kap. 5.1.2 beschrieben, mit Gold bedampft. Diese Goldschicht wurde durch thermisches Verdampfen in einem Sputter Coater (der Firma Tectra) aufgebracht. Um gleichmäßige Flächen aufzubringen, wurde auf dem Substrathalter mit einer Maske gearbeitet, so dass bei jedem thermischen Verdampfen eine Fläche von 1 cm x 1 cm der Silbersulfiddünnschicht bedampft wurde. Die Schichtdicke wurde mit Hilfe einer integrierten Quarz-Mikrowaage verfolgt. Die so dargestellten Proben konnten auch für die Experimente zum elektrochemischen Legieren verwendet werden. Abschließend wird in diesem Unterkapitel noch eine Übersicht über die dargestellten und in dieser Arbeit vermessenen Proben zum Einfluss der Metallschicht auf die Phasenbreite und der Experimente für das elektrochemische Legieren gezeigt (vgl. Tab. 5.3 und Tab. 5.4).

**Tab. 5.3:** Dargestellte Proben und verwendete Methoden für das elektrochemische Legieren.

Probe	$h_{\text{Ag}_2\text{S}} / \text{nm}$	$h_{\text{Au}} / \text{nm}$	$A_{\text{Au}} / \text{cm}^2$	Untersuchungsmethoden
Ag <sub>2</sub> S_Au_a	120	100	1	XRD
Ag <sub>2</sub> S_Au_b	120	100	1	Lichtmikroskop, Mikromessstand
Ag <sub>2</sub> S_Au_c	120	100	1	EDX
Ag <sub>2</sub> S_Au_d	120	100	1	EDX
Ag <sub>2</sub> S_Au_e	120	100	1	Kontaktwinkel
Ag <sub>2</sub> S_Au_f	120	100	1	Kontaktwinkel
Ag <sub>2</sub> S_Au_g_tit	120	100	1	SIMS/XPS

**Tab. 5.4:** Proben zur Ermittlung des Einflusses einer Goldschicht auf die Phasenbreite.

Probe	$h_{\text{Ag}_2\text{S}} / \text{nm}$	$A_{\text{Au}} / \text{cm}^2$	$h_{\text{Au}} / \text{nm}$
Ag <sub>2</sub> S_1_0Au	120	0	0
Ag <sub>2</sub> S_1_1Au	120	1	50
Ag <sub>2</sub> S_1_2Au	120	2	50
Ag <sub>2</sub> S_2_1Au	120	1	50
Ag <sub>2</sub> S_2_2Au	120	2	50
Ag <sub>2</sub> S_2_3Au	120	3	50
Ag <sub>2</sub> S_Au_25 nm	120	1	25
Ag <sub>2</sub> S_2_1Au	120	1	50
Ag <sub>2</sub> S_Au_100 nm	120	1	100

### 5.1.5 Elektrochemisches Legieren

Die in Kap. 5.1.4 beschriebenen Proben wurden verwendet, um einerseits den Einfluss einer Goldschicht auf die Phasenbreite zu ermitteln, andererseits sollte die Möglichkeit untersucht werden, die Goldschicht reversibel mit Silber zu legieren. Für die Experimente der Ermittlung der Phasenbreite wurde, wie in Kap. 5.1.2 beschrieben, verfahren.

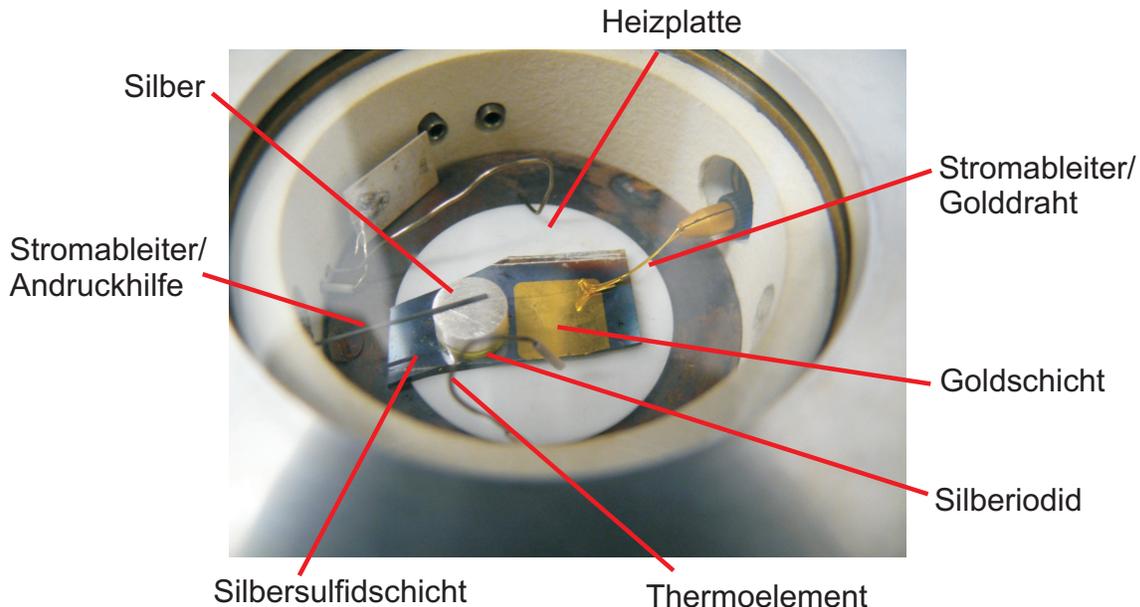


Abb. 5.4: Aufbau der coulometrischen Festphasen-Titration im Mikromessstand.

Für die Ex-situ-Methoden wurden die Proben, wie oben beschrieben, dargestellt und analog dem Aufbau der coulometrischen Festphasen-Titration aufgebaut. Anschließend wurde die Probe mit Silber übertitriert. Nach jedem Titrationsintervall wurden dann die Proben charakterisiert (XRD, Kontaktwinkel und Lichtmikroskop). Im Anschluss wurden die Proben dann rüctitriert, um die Möglichkeit der Reversibilität der Legierungsbildung zu untersuchen. Für die XPS- und SIMS-Messungen wurde die Probe im höchstübertitrierten Zustand vermessen, um die Homogenität der Legierungsbildung zu untersuchen. Des Weiteren bietet sich die elektrochemische Legierungsbildung zur in situ zu Untersuchung an. Hierzu konnte auf einen In-situ-Mikromessstand (Aufbau siehe Abb. 5.4) und die In-situ-EDX-Messung (Aufbau siehe Abb. 5.5) zurückgegriffen werden.

Hierbei wurde das Experiment analog zu der coulometrischen Festphasen-Titration aufgebaut, mit dem Unterschied, dass die Legierungsbildung in-situ verfolgt werden konnte.

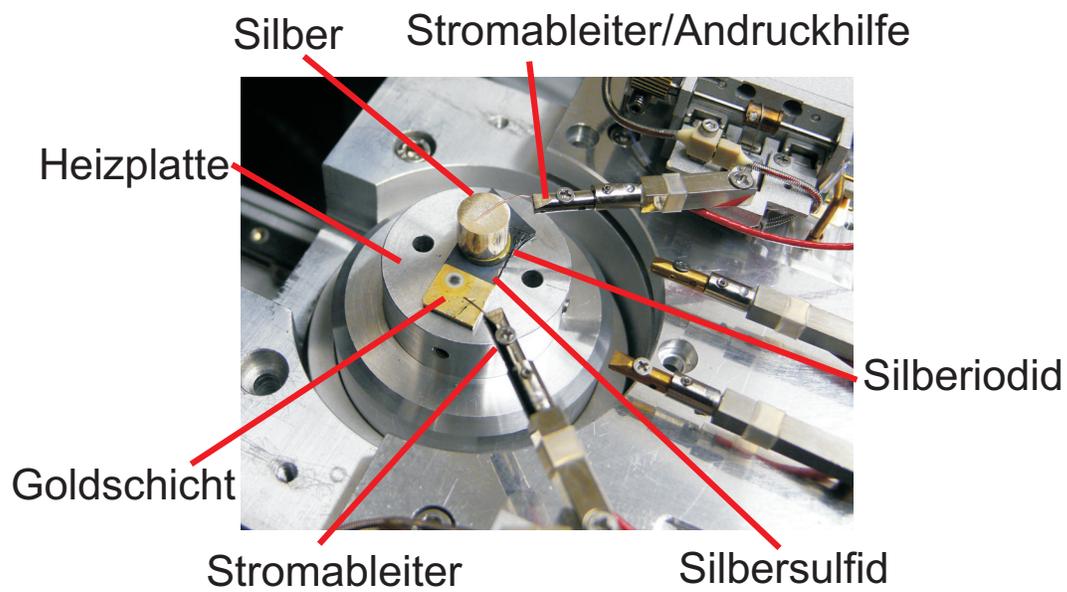


Abb. 5.5: Aufbau der coulometrischen Festphasen-Titration im Rasterelektronenmikroskop.



# 6 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente dargestellt. Das Ziel der Arbeit war es, einen genaueren Einblick in die Veränderung der Phasenbreite mit abnehmender Silbersulfid-Schichtdicke, die Veränderung der Phasenbreite einer Silbersulfid-Probe mit thermisch aufgedampfter Goldschicht und die Möglichkeit der reversiblen elektrochemischen Legierung einer Goldschicht mit Silber zu untersuchen. Auswertung und Analyse der Ergebnisse erfolgen im nächsten Kapitel.

## 6.1 Charakterisierung der Dünnschicht-Silbersulfidproben

Nach der nasschemischen Darstellung der Silbersulfidschichten (vgl. Kap. 5.1.1) wurden die Schichten per XRD, Rasterkraftmikroskopie, Kontaktwinkel-Messung, HREM und Oberflächenprofilierung (mittels  $\alpha$ -Stepper) charakterisiert.

### 6.1.1 Röntgendiffraktometrie

Die folgenden Diffraktogramme wurden mit einem Röntgendiffraktometer der Firma Siemens (D 500) vermessen. Es wurde mit einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  und einer Messzeit von 2 s pro Schritt gearbeitet. In Abb. 6.1 ist ein Diffraktogramm eines verwendeten Quarzglas-Substrats gezeigt. Auf diesen Substraten wurde dann die Abscheidung vorgenommen, es zeigte sich, dass die Dicke der Schicht von der Dauer und der Anzahl der Abscheidungen abhängt, siehe Abb. 6.2. Bild a) zeigt eine fehlgeschlagene Probendarstellung zu Beginn der Abscheidungsversuche. Hier konnte keine homogene Schicht erhalten werden. In Bild b) ist eine 50 nm dicke Silbersulfidschicht gezeigt ( $\text{Ag}_2\text{S}$ -a). Bei dieser Dicke erscheint die Schicht noch eher goldfarben und lässt sich durch einen Abscheidungsschritt darstellen. In Bild c) ist eine 120 nm dicke Silbersulfidschicht ( $\text{Ag}_2\text{S}$ -b) gezeigt (2 Abscheidungsschritte), hier lässt sich schon die typische grauschwarze und metallische Färbung der Silbersulfidschicht erkennen. Ein Diffraktogramm der in Bild b), Abb. 6.2, gezeigten Probe ist in Abb. 6.3 wiedergegeben. In Abb. 6.4 ist abschließend das Diffraktogramm der in Abb. 6.2, Bild c) dargestellten Probe gezeigt.

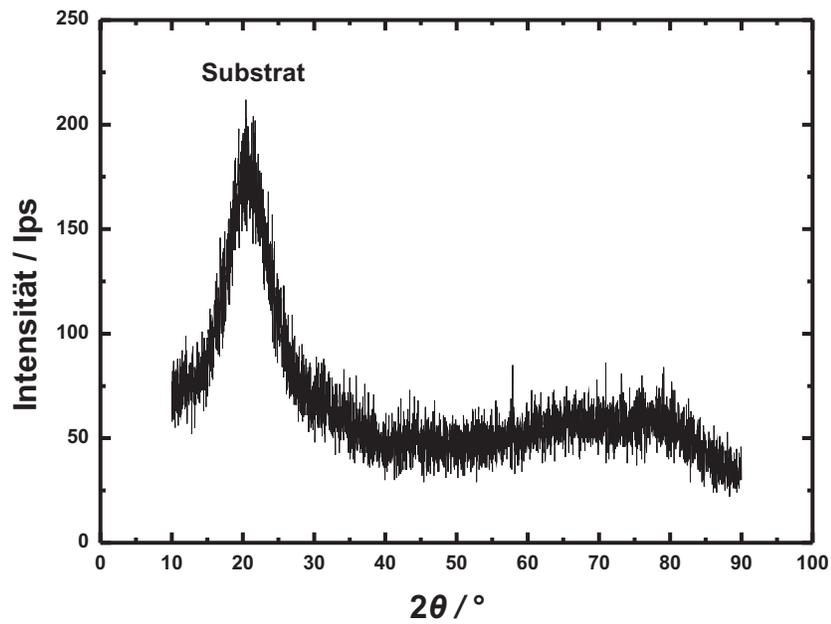


Abb. 6.1: Diffraktogramm eines Quarz-Substrates bei Raumtemperatur.

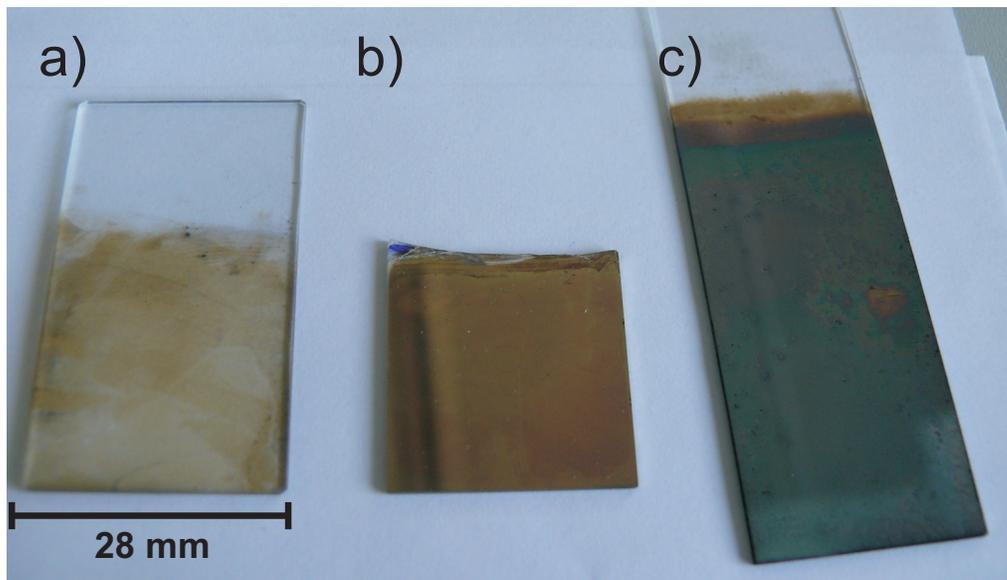


Abb. 6.2: Optische Darstellung der abgeschiedenen Silbersulfidproben, bei a) handelt es sich um eine fehlgeschlagene Abscheidung, bei b) um eine 50 nm dicke und bei c) um eine 120 nm dicke Silbersulfidschicht.

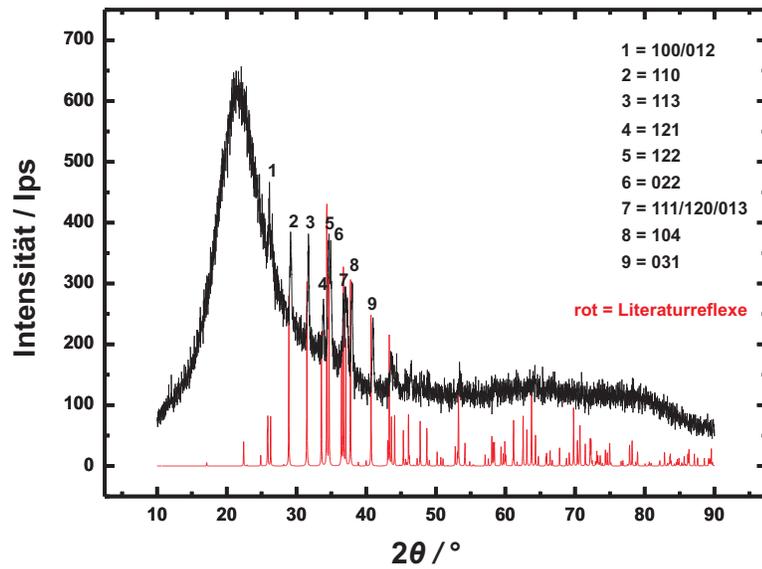


Abb. 6.3: Diffraktogramm einer 50 nm dicken Silbersulfidschicht auf einem Quarz-Substrat.

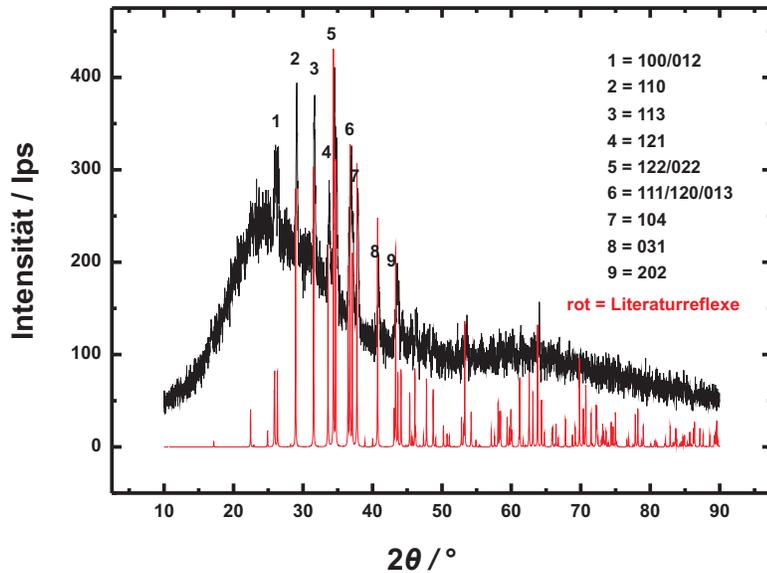


Abb. 6.4: Diffraktogramm einer 120 nm dicken Silbersulfidschicht auf einem Quarz-Substrat.

### 6.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Anschließend zur Charakterisierung mittels XRD wurden die Proben oberflächentopographisch im Rasterkraftmikroskop untersucht. Hierfür stand ein AFM-Mikroskop der Firma Quesant (Q-Scope) zur Verfügung. Eine AFM-Aufnahme des vorbehandelten Quarzsubstrats ist in Abb. 6.5 gezeigt.

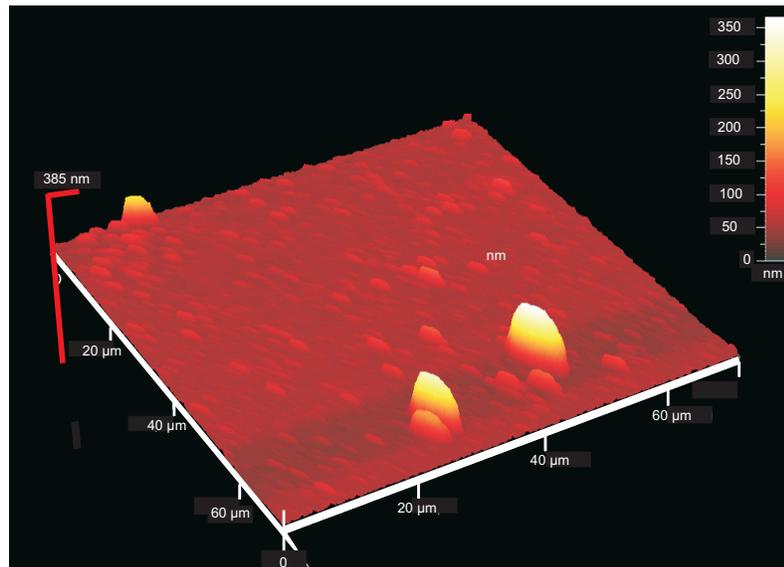


Abb. 6.5: AFM-Aufnahme eines vorbehandelten Quarz-Substrates.

Eine AFM-Aufnahme der 50 nm dicken Silbersulfidschicht ist in Abb. 6.6 gezeigt.

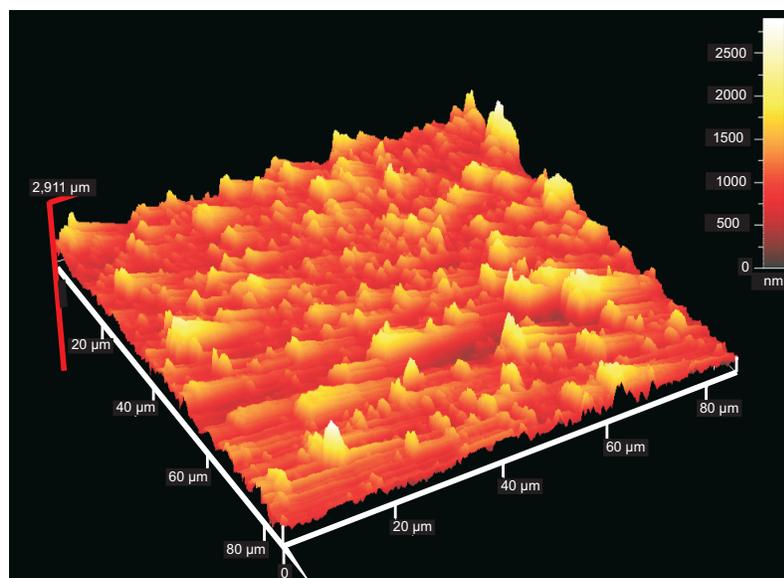


Abb. 6.6: AFM-Aufnahme einer 50 nm dicken Silbersulfidschicht.

Abb. 6.7 stellt die AFM-Aufnahme einer 120 nm dicken Silbersulfidschicht dar.

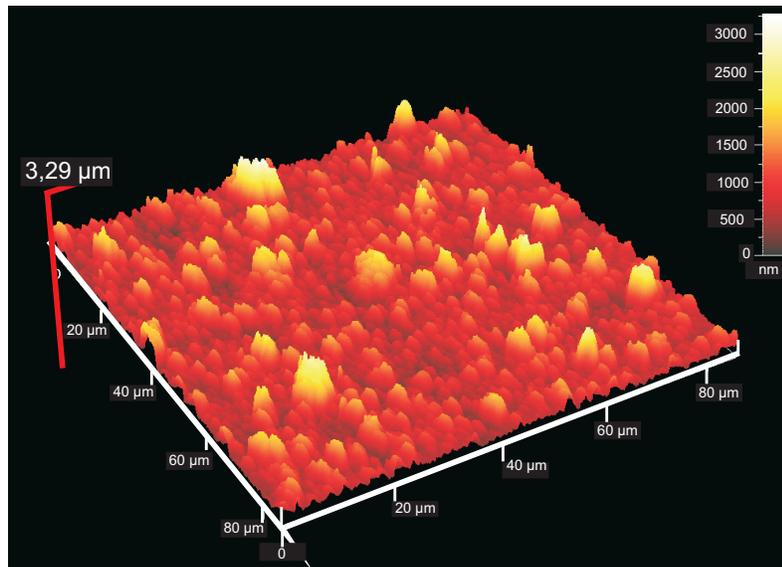


Abb. 6.7: AFM-Aufnahme einer 120 nm dicken Silbersulfidschicht.

### 6.1.3 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM)

Die beiden in Abb. 6.8 gezeigten Silbersulfidproben wurden zudem mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (HREM der Firma Zeiss (Merlin)) untersucht, um die oberflächentopographischen Informationen aus den Rasterkraftaufnahmen zu bestätigen. Bei der Untersuchung der Silbersulfidschichten gibt es aber einen Nachteil. In Abhängigkeit der Intensität des Elektronenstrahls wird die Probe reduziert, und es entstehen Silberausscheidungen, oder es kommt sogar zu Rissen in der Schicht; hier gezeigt für die 50 nm dicke Silbersulfidschicht ( $\text{Ag}_2\text{S-a}$ ) (siehe Abb. 6.8).

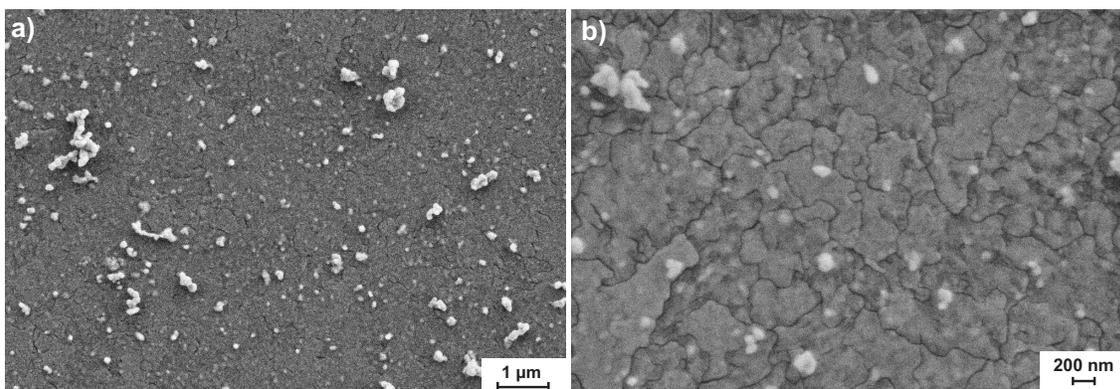


Abb. 6.8: HREM-Aufnahme einer 50 nm dicken Silbersulfidschicht.

Die 120 nm dicke Silbersulfidschicht ( $\text{Ag}_2\text{S}$ -b) zeigte ein ähnliches Verhalten. Auch hier konnte eine Rissbildung durch den Elektronenstrahl beobachtet werden, siehe Abb. 6.9.

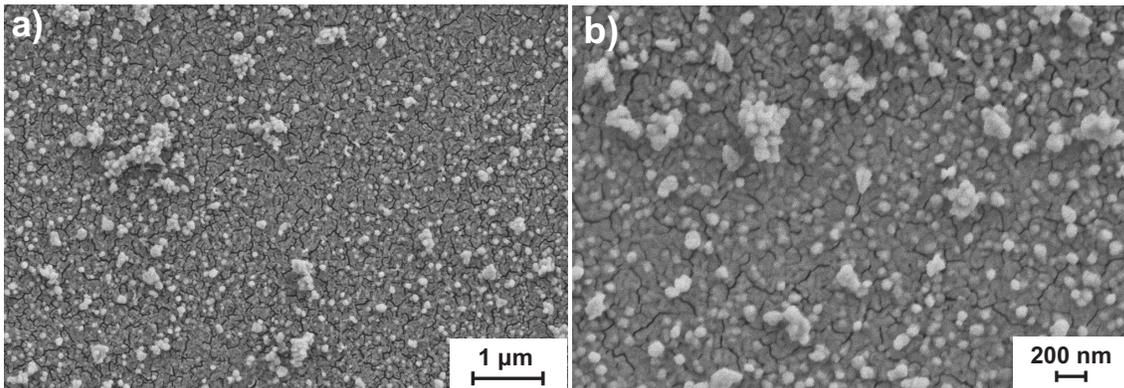


Abb. 6.9: HREM-Aufnahme einer 120 nm dicken Silbersulfidschicht.

#### 6.1.4 Schichtdicke und Oberflächentopographie mittels Profilometer

Die Schichtdicke der Silbersulfidschichten wurde an einer Kante mittels Profilometer ermittelt, das Höhenprofil wurde mit einem  $\alpha$ -Stepper der Firma KLA Tencor (Alpha-Step IQ Surface Profiler) durchgeführt, siehe Abb. 6.10.

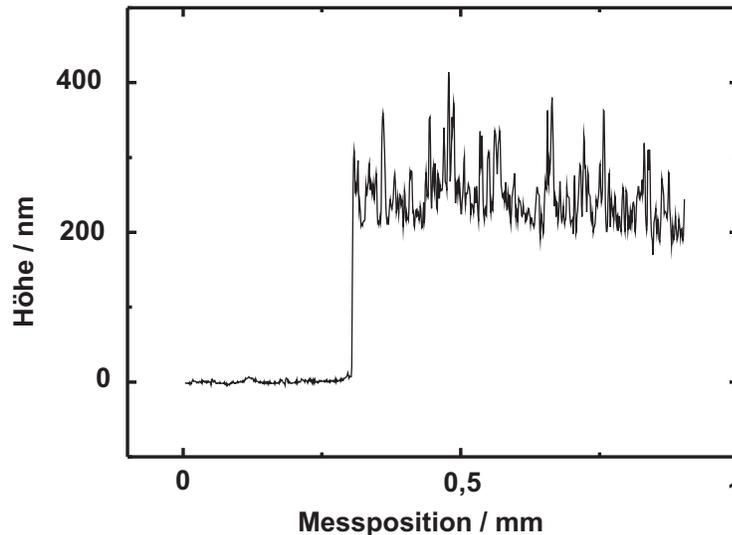


Abb. 6.10: Ermittlung der Schichtdicke der Silbersulfidschicht mittels Profilometer.

Um möglichst reproduzierbare Oberflächen zu erhalten, wurde mittels einer  $\text{CO}_2$ -Snow

Jet Pistole die Oberfläche der Schichten von Silbersulfidpartikeln (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-c}$ ), die sich bei der nasschemischen Abscheidung gebildet haben, befreit. Diese Aufarbeitung wurde mittels Oberflächenprofilierung charakterisiert. Die beiden Ergebnisse sind, um den direkten Vergleich zu ermöglichen, zusammen in einer Grafik aufgetragen, siehe Abb. 6.11 ( $\text{Ag}_2\text{S-c}$ ). In Abbildung 6.11 wird die Silbersulfidoberfläche vor und nach der Behandlung mit der  $\text{CO}_2$ -Snow Jet Pistole gezeigt. Es ist eine deutliche Glättung der Silbersulfidoberfläche zu erkennen da größere Silbersulfidpartikel entfernt wurden.

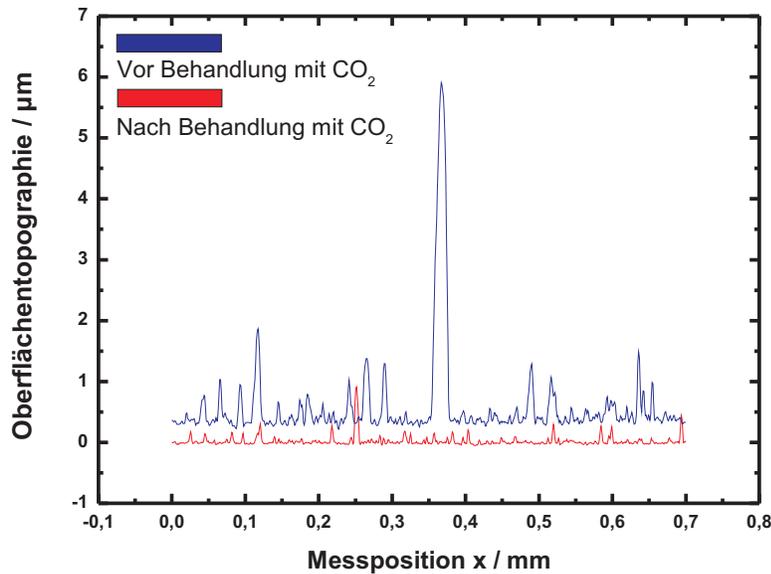


Abb. 6.11: Oberflächenprofile einer mit  $\text{CO}_2$ -Snow Jet Pistole behandelten und unbehandelten Silbersulfidprobe (Schichtdicke 200 nm).

### 6.1.5 Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem Kontaktwinkelgoniometer der Firma Data Physics (OCA 20) durchgeführt. Um gut vergleichbare Messungen zu gewährleisten, wurden stets folgende Parameter für die Kontaktwinkelmessungen gewählt, siehe Tab. 6.1.

Der mittlere Kontaktwinkel des Quarzglas-Substrates ist in Abb. 6.12 dargestellt und beträgt  $\theta = 50,7^\circ$ ; eine Fehlerrechnung der Kontaktwinkelergebnisse ist im Anhang, Kapitel Fehlerrechnung, gezeigt.

Die in Abb. 6.13 dargestellte Probe zeigte einen mittleren Kontaktwinkel von  $\theta = 73,9^\circ$ . Für die 120 nm dicke Silbersulfidprobe, siehe Abb. 6.14, ergab sich ein höherer mittlerer Kontaktwinkel von  $\theta = 81,9^\circ$ .

**Tab. 6.1:** Tabelle der gewählten Parameter für die Kontaktwinkelmessung.

<b>Parameterübersicht der Kontaktwinkelmessung</b>	
<b>Probentemperatur</b>	<b>23 °C</b>
<b>Testflüssigkeit</b>	<b>dest. Wasser</b>
<b>Volumen des Tropfens</b>	<b>1 µL</b>
<b>Dosierrate</b>	<b>1 µL/s</b>

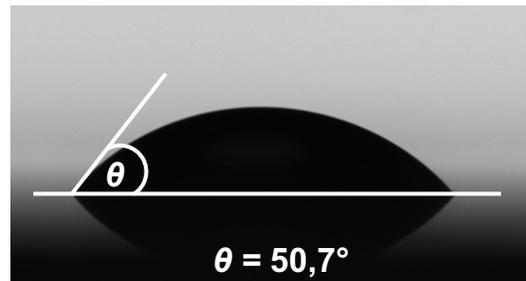


Abb. 6.12: Mittlerer Kontaktwinkel des Quarzglas-Substrates.

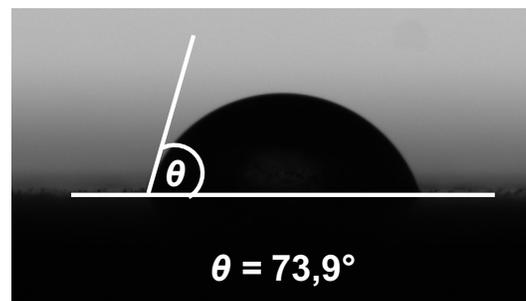


Abb. 6.13: Mittlerer Kontaktwinkel auf einer 50 nm dicken Silbersulfidschicht.

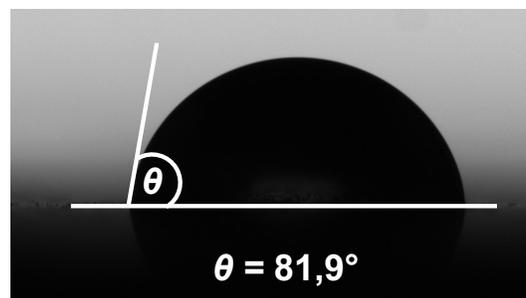


Abb. 6.14: Mittlerer Kontaktwinkel auf einer 120 nm dicken Silbersulfidschicht.

## 6.2 Coulometrische Festphasen-Titration der Silbersulfid-Dünnschichten

Eine einfache Methode zur Einstellung eines definierten Silbergehaltes in der Probe ist die coulometrische Festphasen-Titration. Um einen Überblick über den Silbergehalt zu erlangen, muss zunächst die Phasenbreite  $\delta$  einer Probe bestimmt werden. Dazu wird nach dem Aufbau, dem Aufheizen der Festkörper-Titrationszelle und nach Einstellung des Gleichgewichts im stromunbelasteten Zustand die Zellspannung gemessen. Anschließend wird die Titrationszelle kurzgeschlossen, um die Zelle in das Gleichgewicht mit Silber zu bringen. Beträgt die stromunbelastete Zellspannung dann 0 mV, kann mit der coulometrischen Festphasen-Titration begonnen werden. Hierzu wird eine bestimmte Zeit ( $t = 20$  s) mit konstantem Strom ( $I = 5 \mu\text{A}$ ) titriert und darauffolgend wieder stromunbelastet die Zellspannung gemessen. Die Zellspannung, die eine Funktion der Silberaktivität im Silbersulfid darstellt, wird aufgetragen gegen die Zeit oder die Phasenbreite (siehe Abb. 6.15).

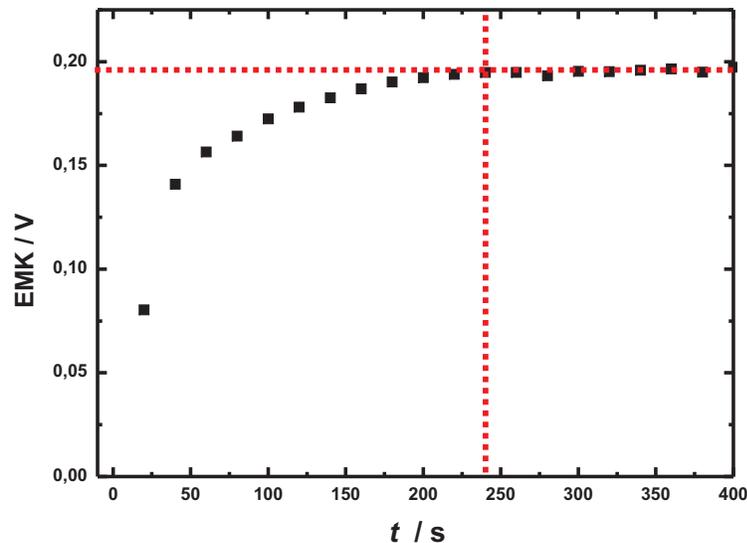


Abb. 6.15: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 31 nm dicke Silbersulfidschicht.

Die Messungen der coulometrischen Titration erfolgten bei einer Temperatur von  $\vartheta = 200$  °C. Die Phasenbreite  $\Delta\delta$  ergibt sich aus einer graphischen Auswertung dieser Auftragung.

Dazu wird die Titrationszeit bestimmt (siehe Abb. 6.15) und in die Gleichung für die Phasenbreite  $\Delta\delta$  eingesetzt (siehe Gl. 4.1):

$$\Delta\delta = \frac{V_m}{FV_{\text{Probe}}} \int I_{\text{Tit}} dt = \frac{V_m}{FV_{\text{Probe}}} I_{\text{Tit}} \Delta t$$

Das Molvolumen von Silbersulfid beträgt  $V_m = 34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , das Volumen der Probe betrug  $V = 2,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ , der Titrationsstrom  $I_{\text{Tit}} = 5 \text{ A}$  und die Titrationszeit  $t_{\text{Tit}} = 240 \text{ s}$ . Daraus ergibt sich für die Phasenbreite  $\Delta\delta$  folgendes Ergebnis:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 2,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 240 \text{ s} = 15,75 \cdot 10^{-3}$$

Da in dieser Arbeit die Abhängigkeit der Schichtdicke auf die Phasenbreite untersucht werden sollte, sind hier nun die Ergebnisse für die unterschiedlichen Schichtdicken gezeigt (siehe Abb. 6.16, 6.17, 6.18, 6.19, 6.20, 6.21, 6.22, 6.23, 6.24 und 6.25). Die Auswertung erfolgt analog zu der oben beschriebenen.

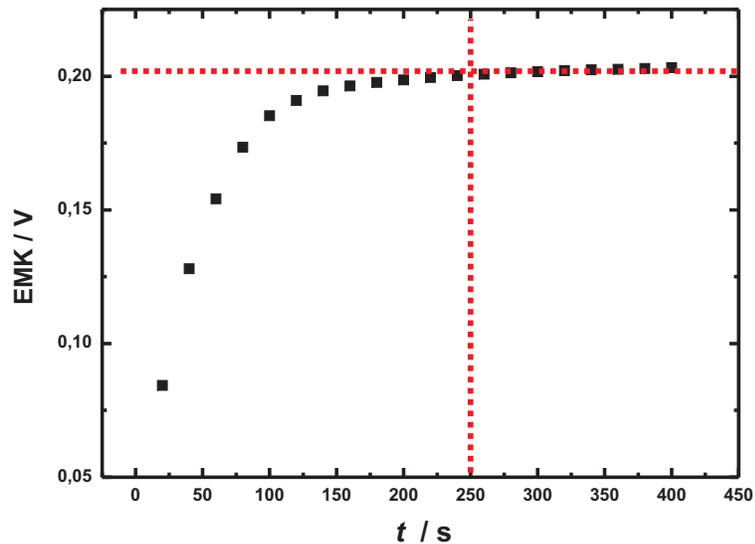


Abb. 6.16: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 37 nm dicke Silbersulfidschicht.

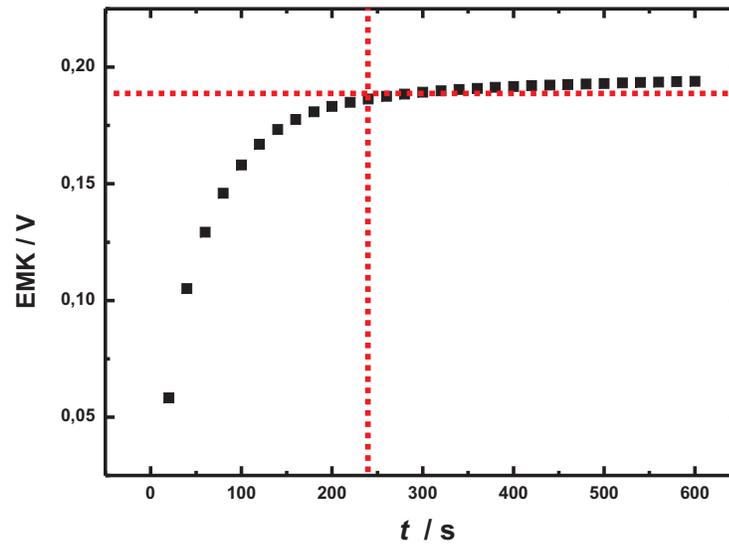


Abb. 6.17: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 39 nm dicke Silbersulfidschicht.

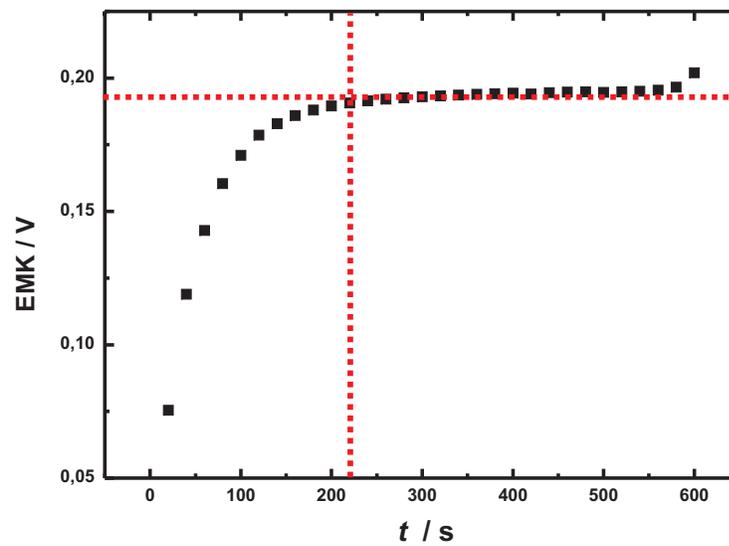


Abb. 6.18: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 43 nm dicke Silbersulfidschicht.

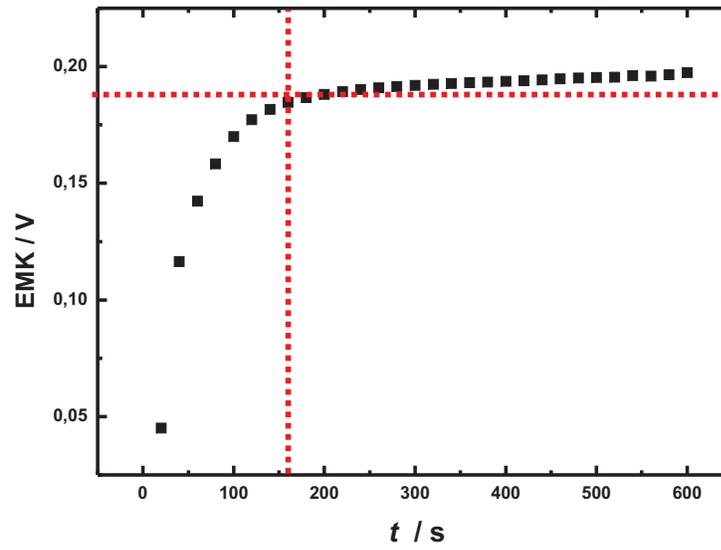


Abb. 6.19: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 44 nm dicke Silbersulfidschicht.

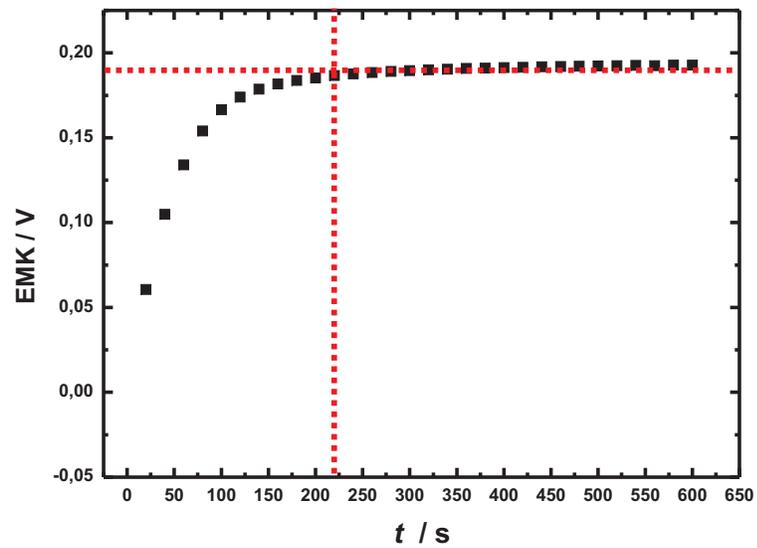


Abb. 6.20: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 53 nm dicke Silbersulfidschicht.

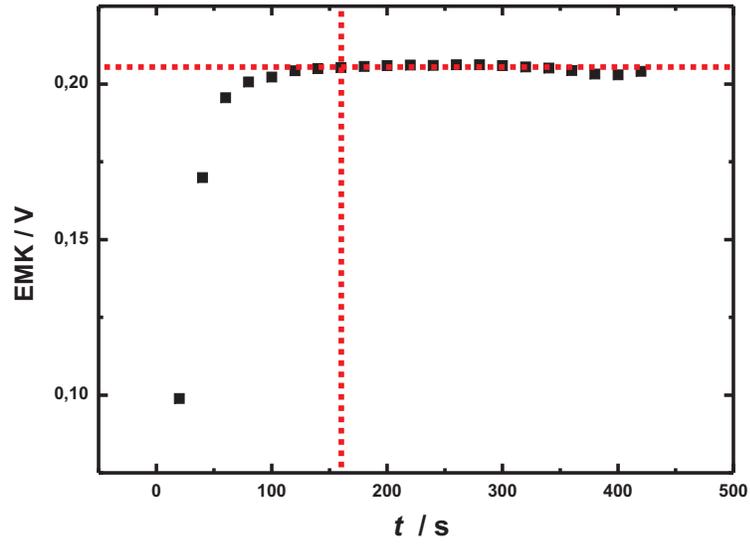


Abb. 6.21: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 60 nm dicke Silbersulfidschicht.

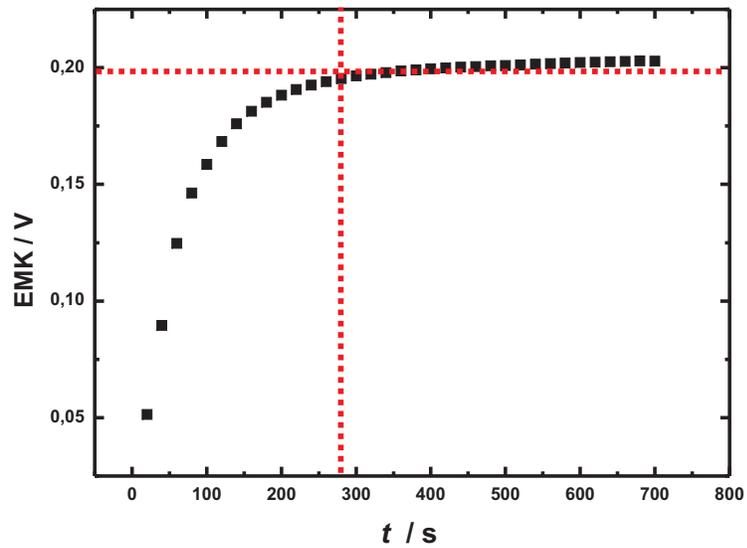


Abb. 6.22: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 88 nm dicke Silbersulfidschicht.

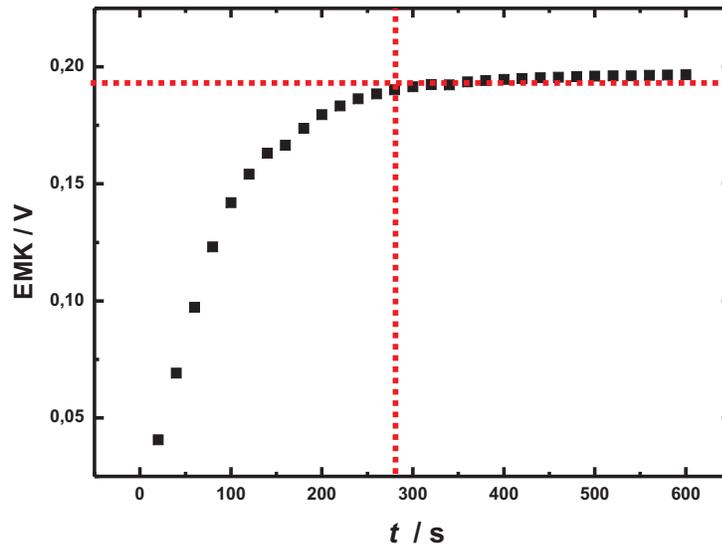


Abb. 6.23: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 100 nm dicke Silbersulfidschicht.

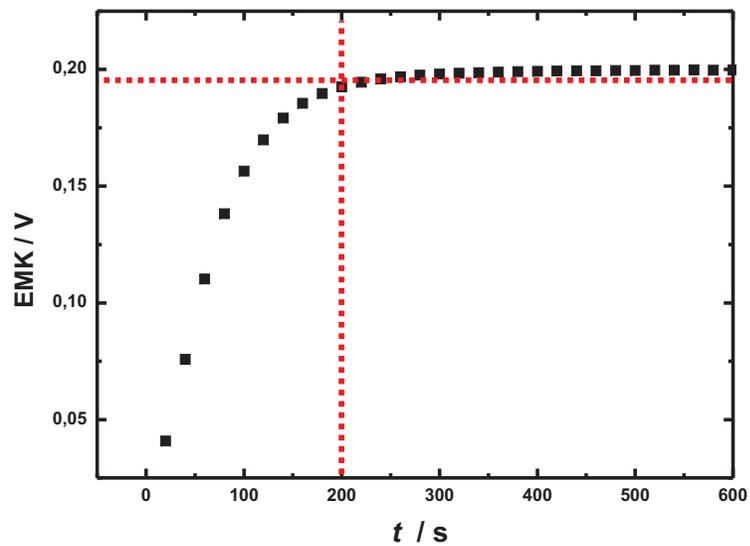


Abb. 6.24: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 160 nm dicke Silbersulfidschicht.

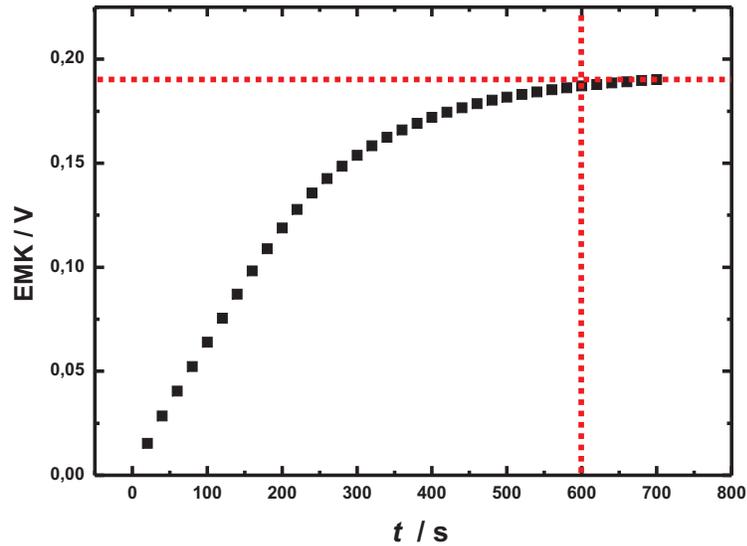


Abb. 6.25: EMK-Relaxation nach einem galvanostatischen Strompuls für eine 204 nm dicke Silbersulfidschicht.

In Tab. 6.2 sind alle Ergebnisse für die Phasenbreiten der verschiedenen Silbersulfid-Dünnschichten gezeigt.

**Tab. 6.2:** Ergebnisübersicht über die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Silbersulfid-Dünnschichten.

Probe	$h_{\text{Schicht}} / \text{nm}$	$V_{\text{Schicht}} / \text{cm}^3$	$t_{\text{Titration}} / \text{s}$	$I_{\text{Titration}} / \mu\text{A}$	$\Delta\delta / 10^{-3}$
Ag <sub>2</sub> S_31 nm	31	$2,71 \cdot 10^{-5}$	240	5	<b>15,75</b>
Ag <sub>2</sub> S_37 nm	37	$2,84 \cdot 10^{-5}$	250	5	<b>15,66</b>
Ag <sub>2</sub> S_39 nm	39	$2,83 \cdot 10^{-5}$	240	5	<b>15,06</b>
Ag <sub>2</sub> S_43 nm	43	$3,06 \cdot 10^{-5}$	220	5	<b>12,78</b>
Ag <sub>2</sub> S_44 nm	44	$2,53 \cdot 10^{-5}$	160	5	<b>11,24</b>
Ag <sub>2</sub> S_53 nm	53	$4,55 \cdot 10^{-5}$	240	5	<b>9,39</b>
Ag <sub>2</sub> S_60 nm	60	$4,49 \cdot 10^{-5}$	160	5	<b>6,33</b>
Ag <sub>2</sub> S_88 nm	88	$7,47 \cdot 10^{-5}$	280	5	<b>6,37</b>
Ag <sub>2</sub> S_100 nm	100	$7,81 \cdot 10^{-5}$	280	5	<b>6,37</b>
Ag <sub>2</sub> S_160 nm	160	$5,33 \cdot 10^{-5}$	200	5	<b>6,67</b>
Ag <sub>2</sub> S_204 nm	204	$1,7 \cdot 10^{-4}$	600	5	<b>6,25</b>

## 6.3 Weitere Methoden der elektrochemischen Charakterisierung

Um einen tieferen Einblick in die elektrochemischen Eigenschaften des Silbersulfid-Dünnschichtsystems zu erhalten, wurden folgende Messungen durchgeführt:

- Übersättigung der Silbersulfidschichten mit Silber (Übertitration)
- Abfall der EMK nach der Titration
- Aufheizphase des Systems bis  $\vartheta = 160\text{ °C}$
- Verlauf der EMK beim Phasenübergang des Silbersulfids
- Coulometrische Festphasen-Titration mit einer zusätzlichen Sonde

### 6.3.1 Übersättigung einer Silbersulfidschicht mit Silber

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Zelle mit Silber übersättigt (siehe Abb. 6.26, Probe  $\text{Ag}_2\text{S-d}$ ). Hierbei wird bei  $\vartheta = 200\text{ °C}$  weiterhin Silber mit einer Stromstärke von  $I = 5\text{ }\mu\text{A}$  in die Silbersulfidschicht (die mit Silber im Gleichgewicht steht) hineintitriert, bis es zu Silberausscheidungen kommt.

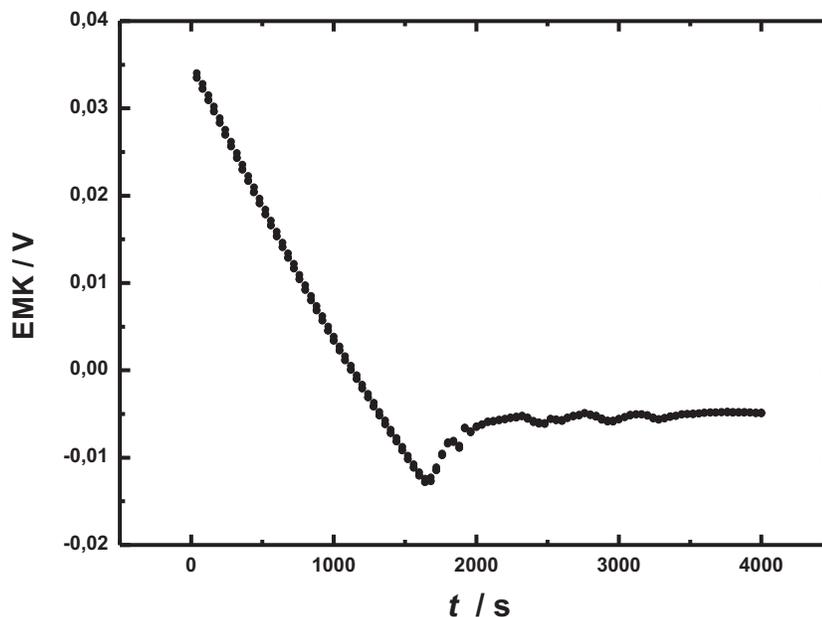


Abb. 6.26: Übersättigung einer Silbersulfidschicht mit Silber bei  $\vartheta = 200\text{ °C}$  und mit  $I_{\text{Tit}} = 5\text{ }\mu\text{A}$ .

Dargestellt ist hier der weitere Silbereinbau über den homogenen Phasenbereich hinaus in eine Silbersulfid-Dünnschicht-Titrationszelle. Es ist zu erkennen, dass die Zellspannung weiter sinkt als  $U_Z = 0$  mV, dann ein Minimum durchläuft und wieder ansteigt, bis eine Gleichgewichtszellspannung erreicht ist, die lediglich um die durch Temperaturdifferenzen verursachte Thermospannung vom theoretischen Wert 0 mV abweicht.

### 6.3.2 Abfall der EMK nach der coulometrischen Festphasen-Titration

Bei den dünnen Silbersulfidschichten fällt die EMK nach der coulometrischen Festphasen-Titration wieder ab und bleibt nicht wie bei Volumenproben konstant. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 6.27 exemplarisch für eine 53 nm dicke Silbersulfidschicht gezeigt.

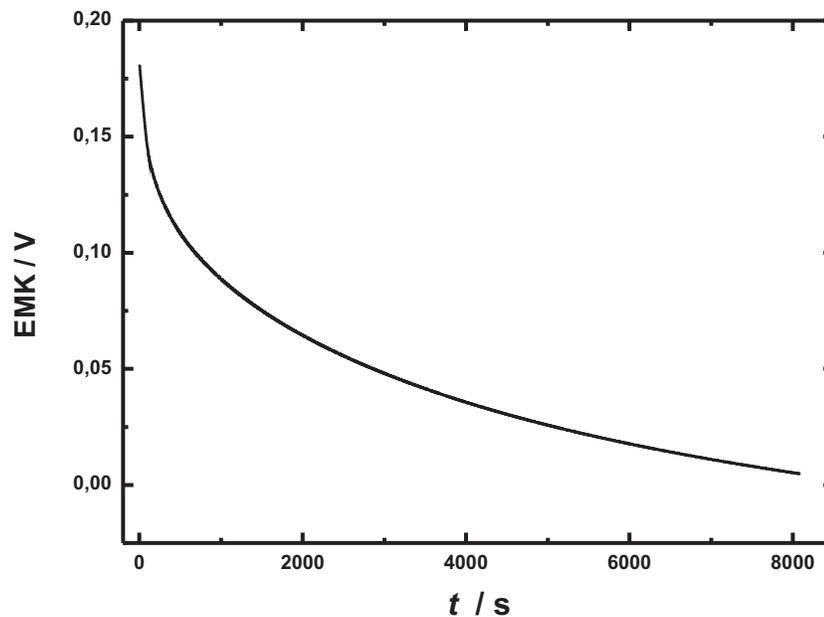


Abb. 6.27: Abfall der EMK nach der coulometrischen Festphasen-Titration an einer 53 nm dicken Silbersulfidschicht bei  $\vartheta = 200$  °C.

### 6.3.3 Verlauf der EMK während des Aufheizens

Der Verlauf der EMK beim Aufheizen (von  $\vartheta = 25\text{ °C}$  auf  $\vartheta = 160\text{ °C}$ ) ist interessant, um eine Aussage über die Ausgangsstöchiometrie in den Silbersulfid-Dünnschichten zu treffen. Die elektrochemische Charakterisierung der Nichtstöchiometrie ist die einzig aussagekräftige, da z.B. mit dem EDX diese kleinen Abweichungen der Stöchiometrie gar nicht detektiert werden können. Die durchgeführten Messungen zeigten einen schichtdickenabhängigen Trend, und es konnten mehrere Verläufe beobachtet werden (vgl. 6.28, 6.29 und 6.30).

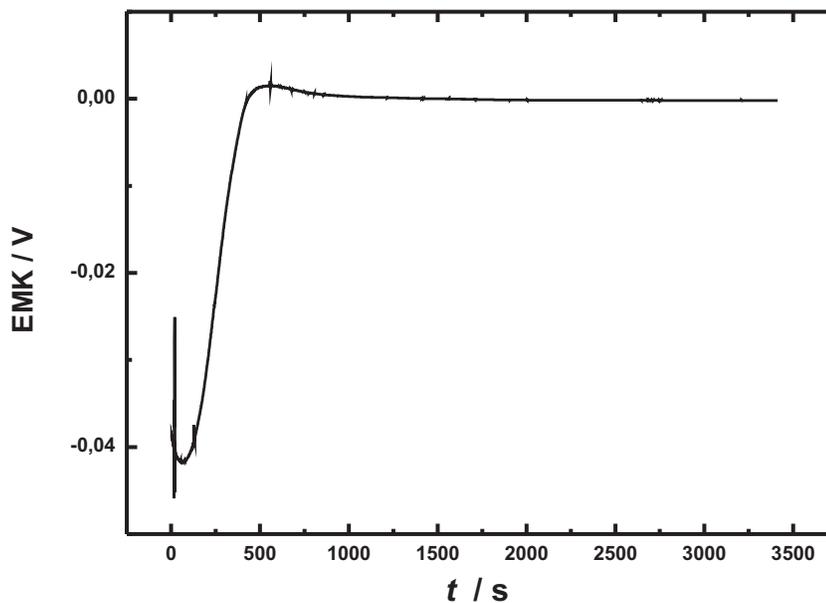


Abb. 6.28: Verlauf der EMK während der Aufheizphase einer 31 nm dicken Silbersulfid-schicht auf  $\vartheta = 160\text{ °C}$ .

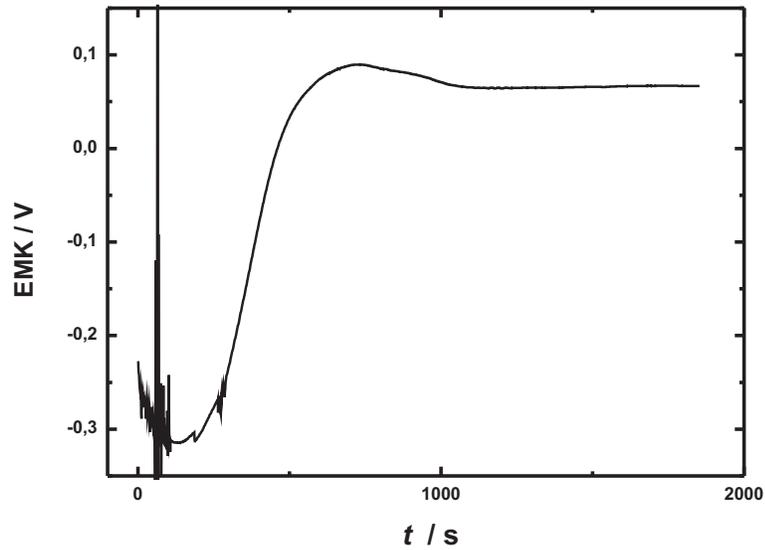


Abb. 6.29: Verlauf der EMK während der Aufheizphase einer 44 nm dicken Silbersulfidschicht auf  $\vartheta = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

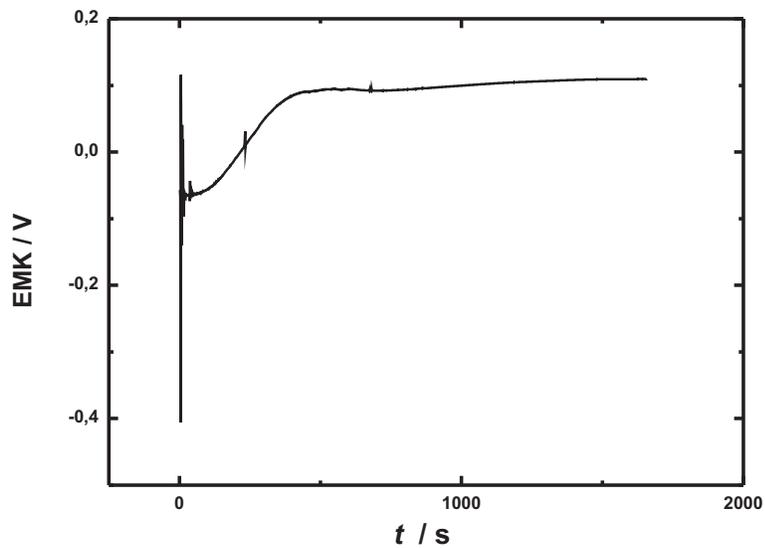


Abb. 6.30: Verlauf der EMK während der Aufheizphase einer 53 nm dicken Silbersulfidschicht auf  $\vartheta = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 6.3.4 Verlauf der EMK während der Phasenumwandlung

Aus dem Verlauf der EMK während der Phasenumwandlung von  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S zu  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S lässt sich eine Aussage über die Lage der Phasenbreite treffen. Da beobachtet werden kann, welche Silberaktivität sich, ausgehend von silberreichem  $\alpha$ -Silbersulfid ( $a_{\text{Ag}} = 1$ ), nach der Phasenumwandlung im  $\beta$ -Silbersulfid einstellt. Bei Volumenproben ergibt sich silberarmes  $\beta$ -Silbersulfid, siehe Abb. 6.31.

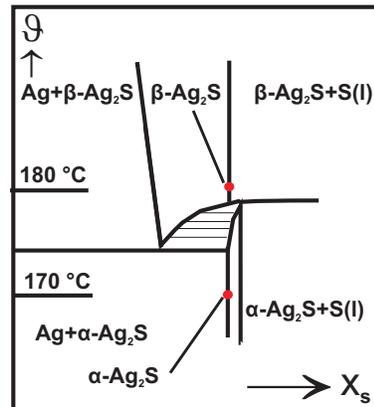


Abb. 6.31: Zusammensetzung der Silbersulfidphasen einer Volumenprobe während der Phasenumwandlung.

Deshalb ist es interessant, den Verlauf der EMK für verschiedene Schichtdicken aufzunehmen und das Verhalten zu vergleichen, siehe Abb. 6.32, Abb. 6.33 sowie Abb. 6.34.

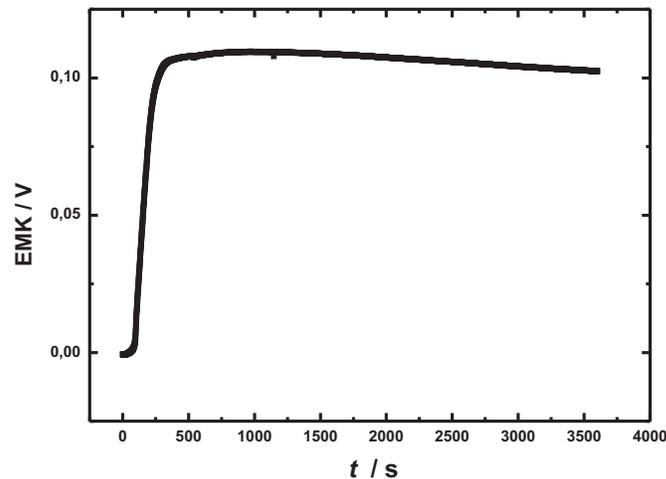


Abb. 6.32: Verlauf der EMK bei der Phasenumwandlung einer 160 nm dicken Silbersulfidschicht.

Hierbei wird die Temperatur einer silberreichen  $\alpha$ -Silbersulfid-Dünnschicht von  $\vartheta = 170\text{ °C}$  auf  $\vartheta = 180\text{ °C}$  erhöht und dabei die EMK aufgenommen. Ein Vergleich und eine Diskussion erfolgen im nächsten Kapitel.

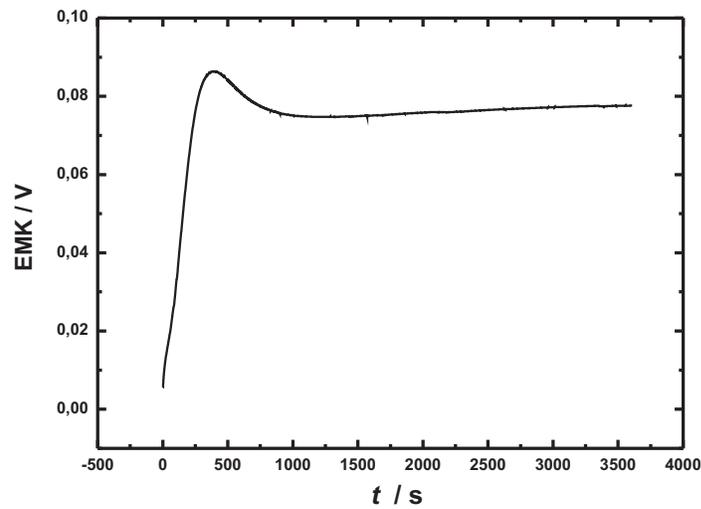


Abb. 6.33: Verlauf der EMK bei der Phasenumwandlung einer 88 nm dicken Silbersulfidschicht.

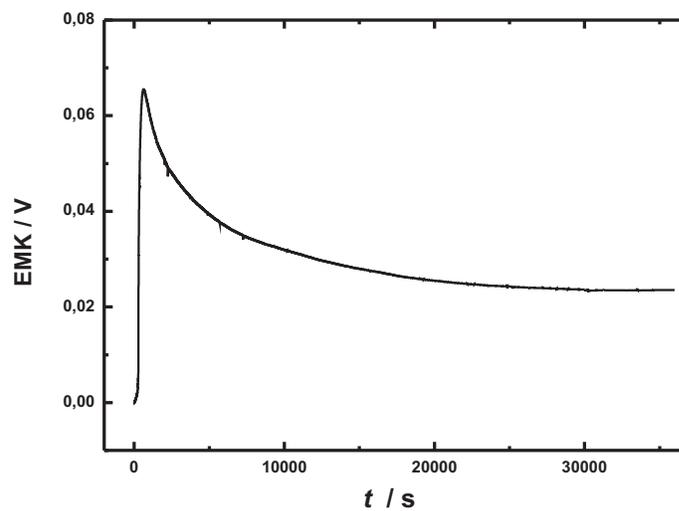


Abb. 6.34: Verlauf der EMK bei der Phasenumwandlung einer 37 nm dicken Silbersulfidschicht.

### 6.3.5 EMK-Messung mit einer weiteren Sonde

Der Aufbau der coulometrischen Festphasen-Titration mit einer weiteren EMK-Sonde, siehe Abb. 6.35, dient dem Verständnis der Diffusionsvorgänge in einer großflächigen Silbersulfidschicht.

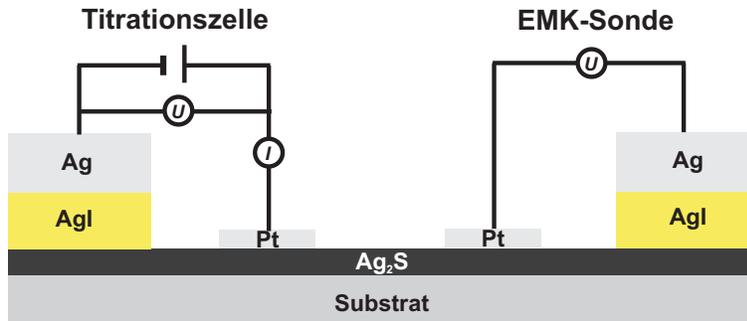


Abb. 6.35: Zellaufbau zur Untersuchung des Diffusionsverhalten einer großflächigen Silbersulfidschicht mit einer Dicke von 88 nm

Es sollte zu Beginn zunächst gezeigt werden, dass die ganze Silbersulfidschicht titriert wird und nicht nur der Bereich des Silbersulfids, der sich direkt unter der Titrationszelle befindet (Probe Ag<sub>2</sub>S-d). Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 6.36 gezeigt.

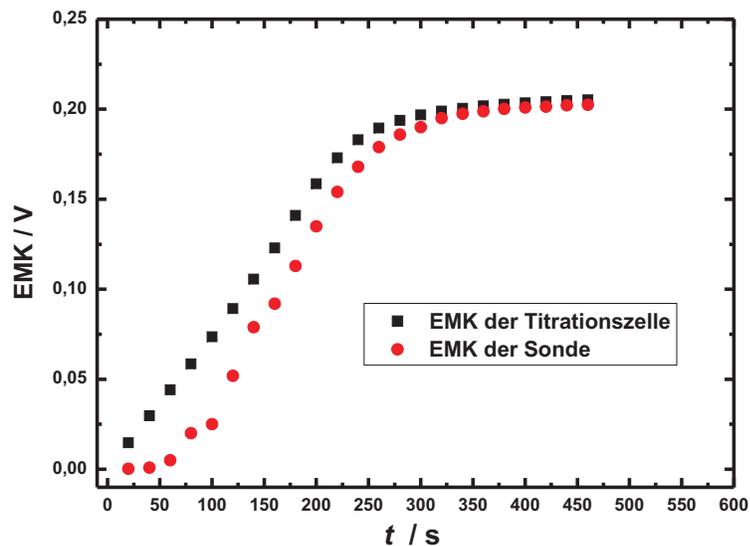


Abb. 6.36: Zeitlicher Verlauf der EMK während der Titration, der Zelle in Abb. 6.35, einer Titrationszelle und einer EMK-Sonde.

## 6.4 Coulometrische Festphasen-Titration von Silbersulfid mit einer aufgedampften Goldschicht

Um das Verhalten der Phasenbreite einer Silbersulfidschicht (Proben  $\text{Ag}_2\text{S}$ -1-0Au,  $\text{Ag}_2\text{S}$ -1-1Au,  $\text{Ag}_2\text{S}$ -1-2Au), die mit einer oder mehreren jeweils  $1 \text{ cm}^2$  großen Goldschichten bedampft wurde (Dicke der Goldschichten  $50 \text{ nm}$ ) zu untersuchen, wurde folgender Aufbau gewählt, siehe Abb. 6.37.

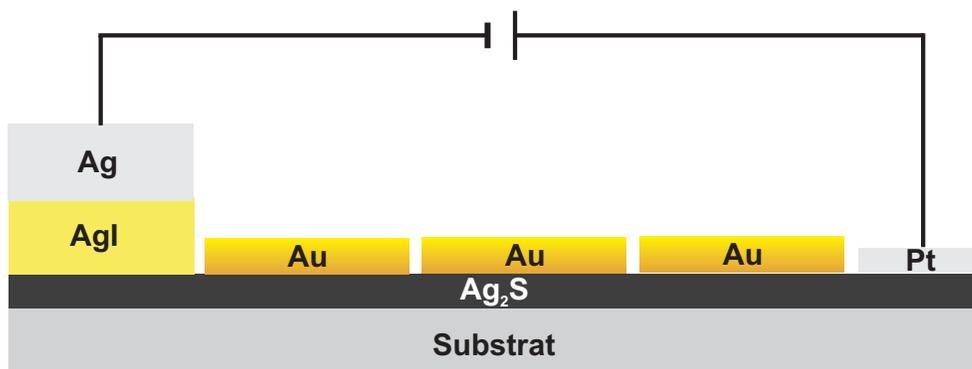


Abb. 6.37: Aufbau zur coulometrischen Festphasen-Titration einer Silbersulfidschicht (Dicke  $160 \text{ nm}$ , Fläche  $6,14 \text{ cm}^2$ ), bedampft mit einer oder bis zu drei jeweils  $1 \text{ cm}^2$  Goldschichten.

Zu Beginn wurde die Silbersulfidschicht ohne die Goldschicht vermessen, um als Referenzmessung gegenüber dem Verhalten mit aufgedampfter Goldschicht zu dienen. Als erstes wurde das Verhalten der EMK während dem Aufheizen, von  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $\vartheta = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  ohne Goldschicht beobachtet, siehe Abb. 6.38.

Anschließend wurde der Verlauf der Stromstärke nach dem Kurzschließen der Zelle bis zum Einstellen des Gleichgewichts mit Silber aufgenommen, siehe Abb. 6.39, um im nächsten Schritt die Phasenbreite der reinen Silbersulfidschicht bestimmen zu können. Des Weiteren lässt sich aus den Entladegrafiken qualitativ die Speicherkapazität zeigen, die quantitativ über die coulometrische Titration bestimmt wird. Abschließend wurde die Probe titriert, um die Phasenbreite ohne Goldschicht zu bestimmen, siehe Abb. 6.40.

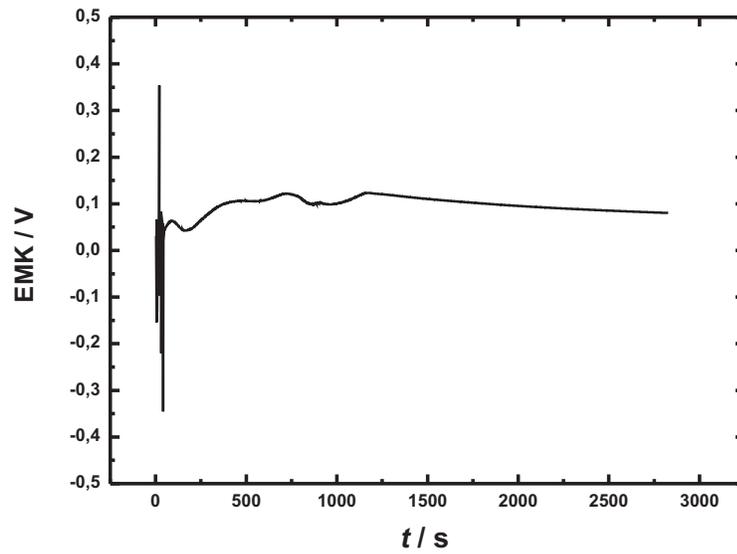


Abb. 6.38: Verlauf der EMK während des Aufheizens einer Silbersulfidschicht (Dicke 160 nm, Fläche 6,14 cm<sup>2</sup>).

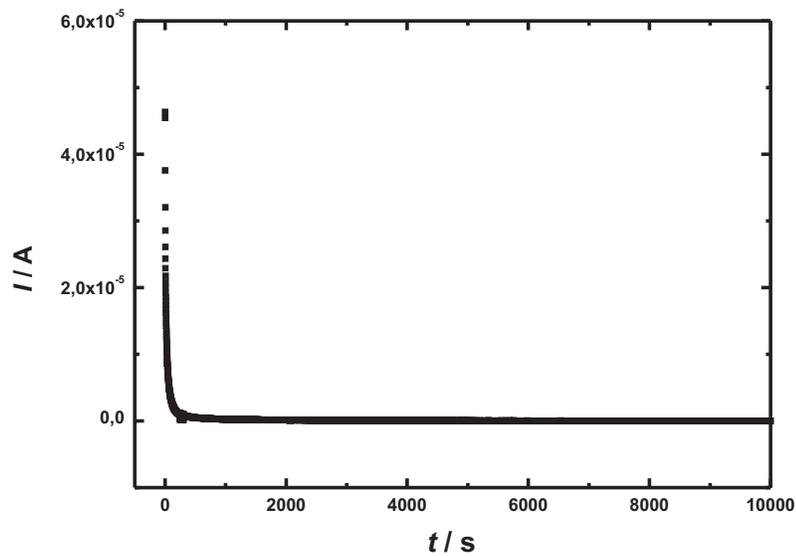


Abb. 6.39: Abfall der Stromstärke nach dem Aufheizen einer Silbersulfidschicht ohne Gold (Dicke 160 nm, Fläche 6,14 cm<sup>2</sup>).

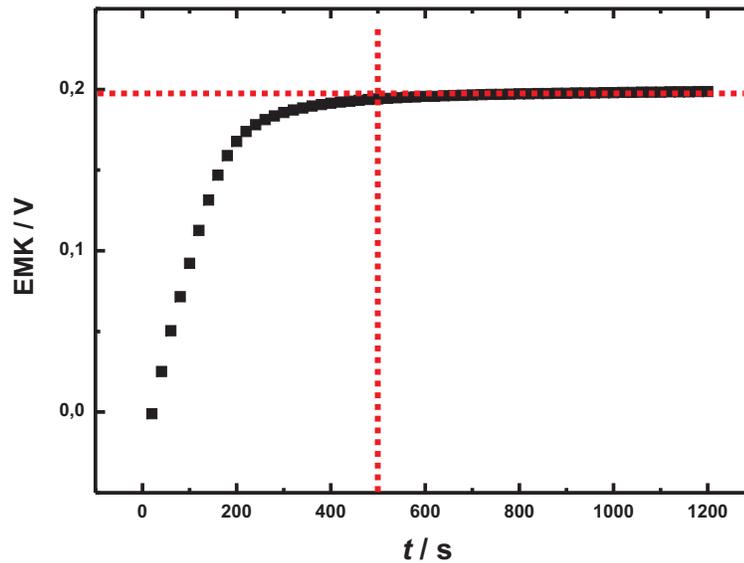


Abb. 6.40: Bestimmung der Phasenbreite einer Silbersulfidschicht ohne Gold (Dicke 160 nm, Fläche 6,14 cm<sup>2</sup>).

Daraus ergibt sich für die Phasenbreite  $\Delta\delta$  der reinen Silbersulfidschicht folgendes Ergebnis:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 9,83 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 500 \text{ s} = 9,03 \cdot 10^{-3}$$

Danach wurde die Probe ausgebaut und mit einer 1 cm<sup>2</sup> großen Goldschicht bedampft. Anschließend wurde die Probe eingebaut, aufgeheizt, und während des Aufheizens wurde wieder die EMK aufgenommen, siehe Abb. 6.41. Diese Aufheizkurven mit den zusätzlichen Goldschichten wurden aufgenommen, um den Einfluss dieser Schichten auf die Silberaktivität (Silbergehalt) im Silbersulfid zu untersuchen.

Anschließend wurde die Titrationszelle wieder kurzgeschlossen und der Verlauf der Stromstärke beim Entladen beobachtet, siehe Abb. 6.42. Als kein nennenswerter Strom mehr zu beobachten war, wurde die Silbersulfidschicht mit aufgedampfter Goldschicht titriert und die Phasenbreite bestimmt, siehe Abb. 6.43.

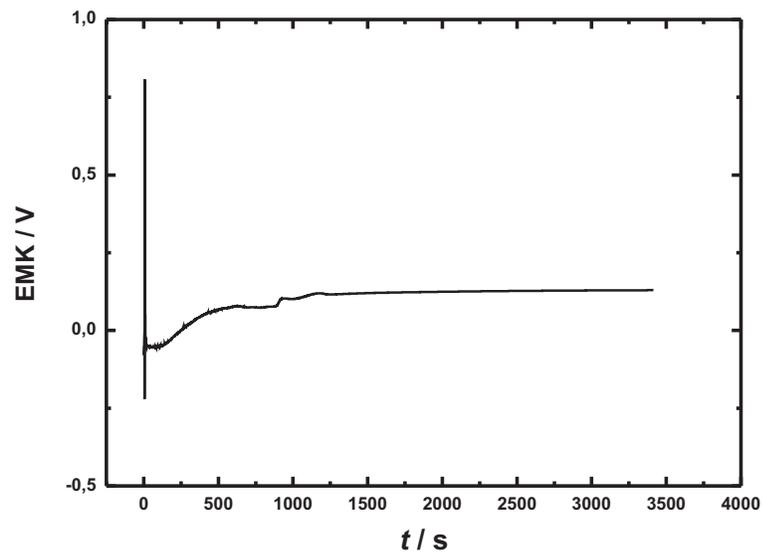


Abb. 6.41: Verlauf der EMK während des Aufheizvorgangs einer mit Gold bedampften Silbersulfidschicht.

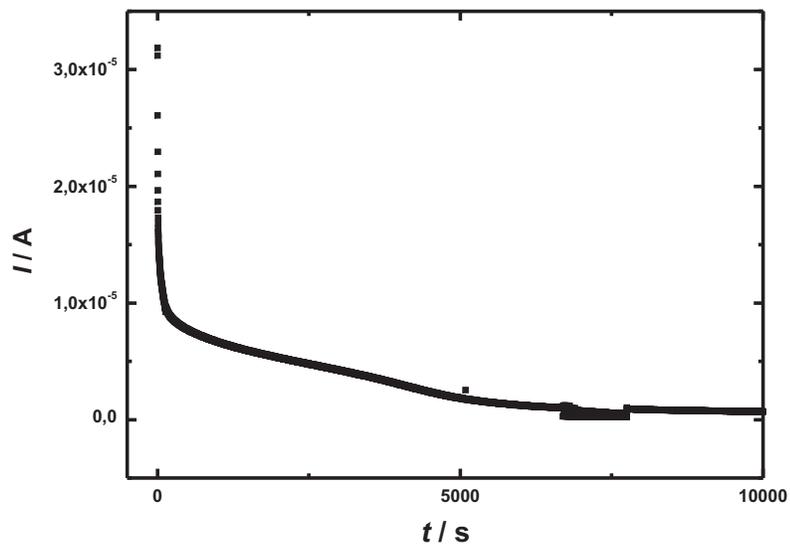


Abb. 6.42: Verlauf der Stromstärke nach dem Kurzschließen der Zelle (Silbersulfidschicht mit einer  $1 \text{ cm}^2$  großen Goldschicht bedampft).

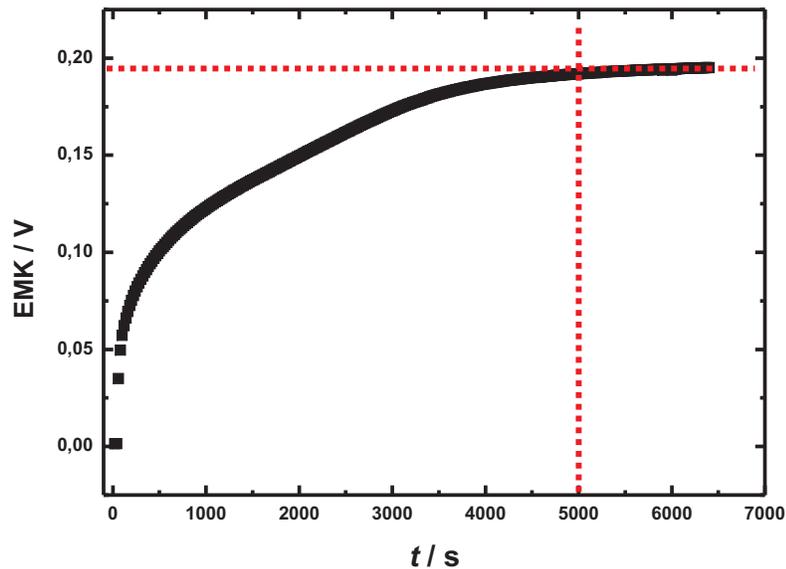


Abb. 6.43: Bestimmung der Phasenbreite einer Silbersulfidschicht mit  $1 \text{ cm}^2$  großer aufgedampfter Goldschicht.

Daraus ergibt sich für die Phasenbreiten  $\Delta\delta$  folgendes Ergebnis:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 9,83 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 5000 \text{ s} = 90,33 \cdot 10^{-3}$$

Abschließend wurde, nach der Abkühlphase, die Probe ausgebaut und zweites Mal mit Gold bedampft, so dass sich eine Gesamtgoldfläche von  $2 \text{ cm}^2$  ergab. Der Aufheizvorgang zeigte ein analoges Verhalten (vgl. 6.41) und wird deshalb hier nicht noch einmal gezeigt. Der Verlauf der Stromstärke nach dem Kurzschließen der Titrationszelle ist in Abb. 6.44 gezeigt.

Anschließend wurde wieder, als kein Stromfluss mehr zu beobachten war, die Phasenbreite anhand einer coulometrischen Festphasen-Titration der Silbersulfidschicht mit einer  $2 \text{ cm}^2$  großen Goldfläche bestimmt, siehe Abb. 6.45.

Daraus ergibt sich für die Phasenbreite  $\Delta\delta$ , für eine  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Schicht mit einer  $2 \text{ cm}^2$  großen Goldfläche, folgendes Ergebnis:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 9,83 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 10000 \text{ s} = 180,66 \cdot 10^{-3}$$

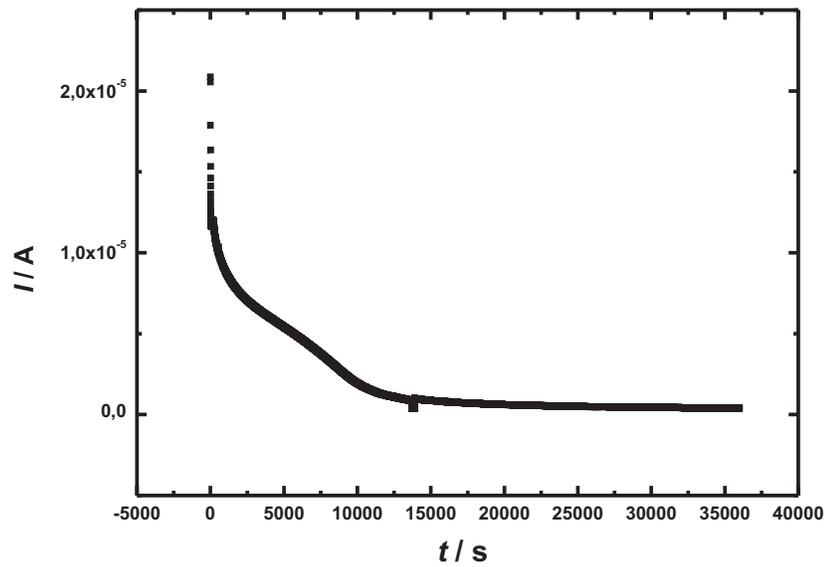


Abb. 6.44: Abfall der Stromstärke nach dem Kurzschließen der Titrationszelle mit einer  $2 \text{ cm}^2$  großen Goldschicht.

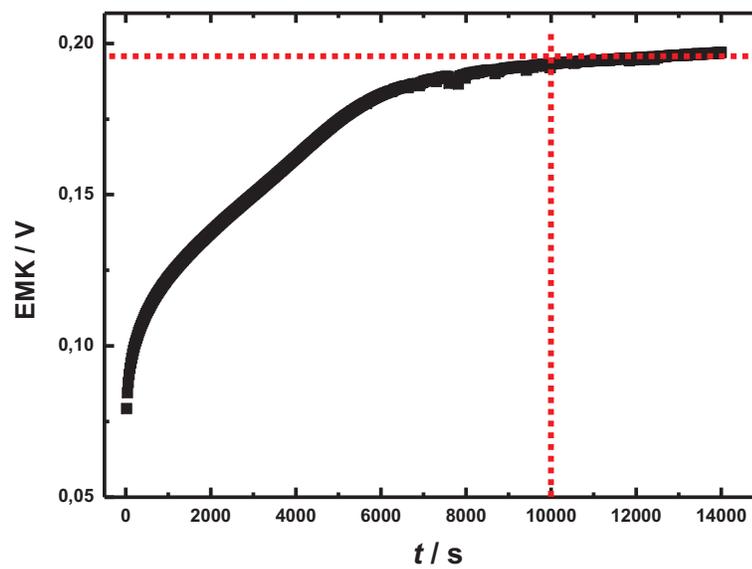


Abb. 6.45: Bestimmung der Phasenbreite einer  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Schicht mit  $2 \text{ cm}^2$  großer aufgedampfter Goldschicht.

Zur Bestätigung dieser Messreihen wurde noch eine Probe mit insgesamt drei Goldaufdampfungen durchgeführt, um das ermittelte Ergebniss zu reproduzieren (Probe Ag<sub>2</sub>S-2-1Au, Probe Ag<sub>2</sub>S-2-2Au, Probe Ag<sub>2</sub>S-2-3Au). Der Verlauf der EMK während des Aufheizvorganges und der Abfall der Stromstärke nach dem Kurzschließen sind analog zu den Messungen der Probe mit der 2 cm<sup>2</sup> großen Goldfläche. Deshalb wird nur die Bestimmung der Phasenbreiten gezeigt, siehe Abb. 6.46.

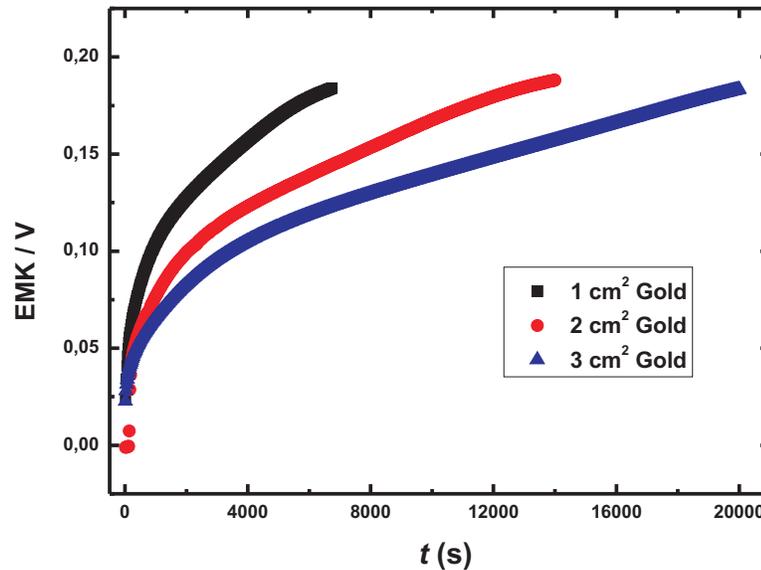


Abb. 6.46: Bestimmung der Phasenbreiten für eine Silbersulfidschicht (Dicke 160 nm, Fläche 5,1 cm<sup>2</sup>) mit einer 1 cm<sup>2</sup>, 2 cm<sup>2</sup> und 3 cm<sup>2</sup> großen Goldschicht (Dicke 50 nm).

Bei dieser Probe wurde nicht bis zur Zersetzung titriert, auf Grund der Tatsache, dass insgesamt drei Goldabscheidungen durchgeführt werden sollten und eine Zersetzung der Silbersulfidschicht nicht gewünscht war. Deshalb wurden bei dieser Messung die Zeitendwerte in die Gleichung für die Phasenbreite eingesetzt.

Daraus ergeben sich für die Phasenbreiten  $\Delta\delta$  der drei verschiedenen Goldflächen folgende Ergebnisse:

Für eine Fläche von 1 cm<sup>2</sup> Gold:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 8,16 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 7000 \text{ s} = 152,3 \cdot 10^{-3}$$

Für eine Fläche von 2 cm<sup>2</sup> Gold:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 8,16 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 14000 \text{ s} = 304,7 \cdot 10^{-3}$$

Für eine Fläche von  $3 \text{ cm}^2$  Gold:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 8,16 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 20000 \text{ s} = 435,28 \cdot 10^{-3}$$

#### 6.4.1 Abhängigkeit der Phasenbreite einer mit Gold bedampften Silbersulfidschicht von der Goldschichtdicke

Um das Phänomen der zusätzlichen Stoffspeicherung an einer legierbaren Metallschicht eingehender zu untersuchen, sollte abschließend noch geklärt werden, ob auch die Dicke bzw. das Volumen der Goldschicht eine Rolle spielt. Dazu wurde ein Experiment analog zu der vorherigen Versuchsreihe aufgebaut, und eine Probe mit jeweils  $1 \text{ cm}^2$  Gold bedampft, aber die Dicke der Goldschicht wurde variiert, siehe Abb. 6.47. Die gewählten Goldschichtdicken lagen bei 25 nm (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-Au-25 nm}$ ) und 100 nm (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-Au-100 nm}$ ).

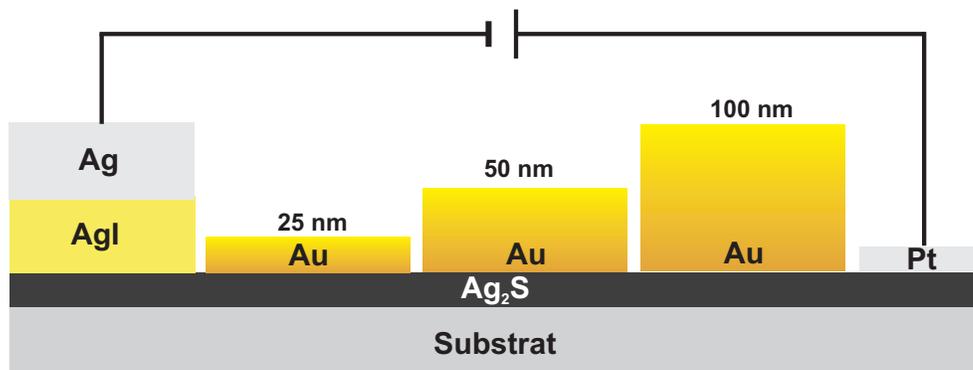


Abb. 6.47: Experiment zur Bestimmung der Phasenbreite in Abhängigkeit der Goldschichtdicke.

Zu Beginn wurde die Silbersulfidschicht mit einer 25 nm hohen Goldschicht untersucht. Hier wurde eine Titration der reinen Silbersulfidschicht und derjenigen mit 25 nm dicker Goldschicht durchgeführt, siehe Abb. 6.48.

Daraus ergeben sich für die Phasenbreiten  $\Delta\delta$  der zwei verschiedenen Schichtdicken folgende Ergebnisse:

Phasenbreite einer Probe ohne Goldschicht:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 6,88 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 400 \text{ s} = 10,33 \cdot 10^{-3}$$

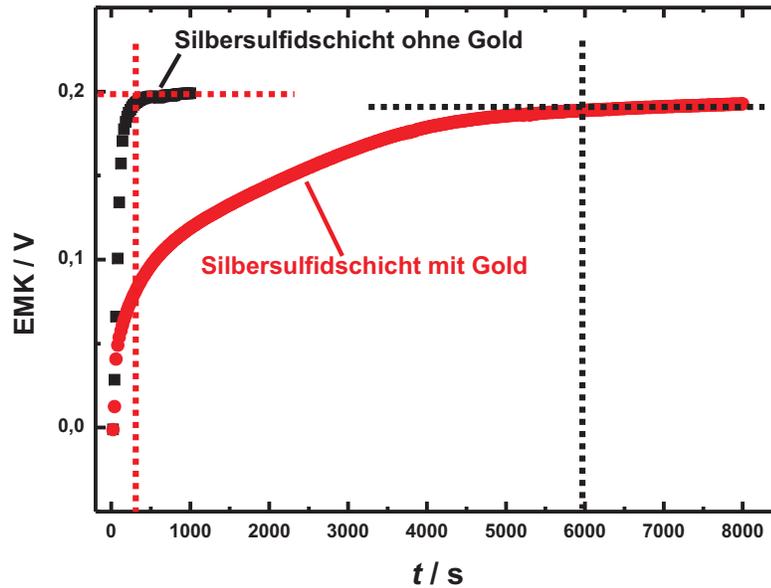


Abb. 6.48: Bestimmung der Phasenbreite einer Silbersulfidschicht (Dicke 160 nm, Fläche  $4,3 \text{ cm}^2$ ) mit einer 25 nm dicken Goldschicht ( $I_{\text{Tit}} = 5 \text{ }\mu\text{A}$ ).

Für eine Gold-Schichtdicke von 25 nm:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 6,88 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 6000 \text{ s} = 154,88 \cdot 10^{-3}$$

Anschließend wurde noch eine Silbersulfidschicht mit einer 100 nm dicken Goldschicht vermessen, siehe Abb. 6.49.

In diesem Fall ergeben sich für die Phasenbreiten  $\Delta\delta$  der zwei Proben mit verschiedenen Goldschichtdicken folgende Ergebnisse:

Für die  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Schicht ohne Goldschicht:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 7,26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 400 \text{ s} = 9,78 \cdot 10^{-3}$$

Für eine 100 nm dicke Goldschicht:

$$\Delta\delta = \frac{34,27 \text{ cm}^3/\text{mol}}{96485 \text{ C/mol} \cdot 7,26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 6000 \text{ s} = 146,77 \cdot 10^{-3}$$

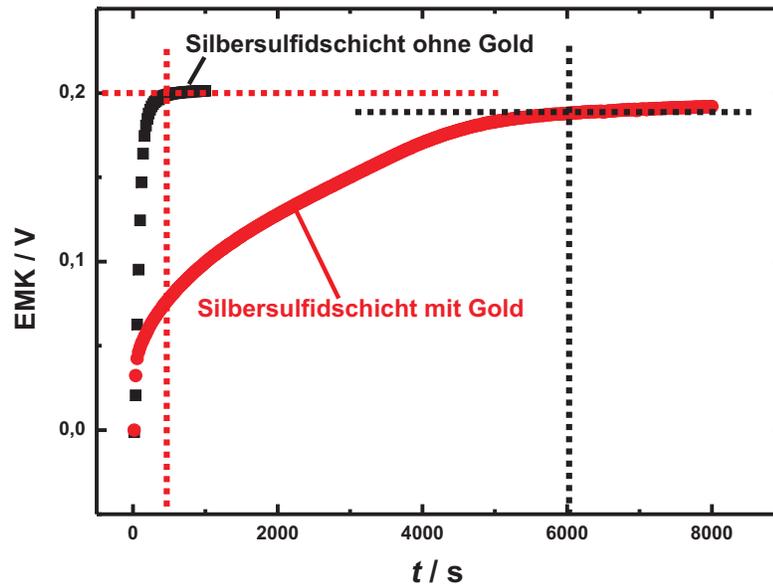


Abb. 6.49: Bestimmung der Phasenbreite einer Silbersulfidschicht (Dicke 160 nm, Fläche 4,54 cm<sup>2</sup>) mit einer 100 nm dicken Goldschicht ( $I_{\text{Tit}} = 5 \mu\text{A}$ ).

## 6.5 Elektrochemisches Legieren

Beim elektrochemischen Legieren wurden die Proben analog den Silbersulfidproben mit aufgedampfter Goldschicht dargestellt. Die Schichtdicke der Goldschicht aller Proben betrug 100 nm. Die Titrationsraten wurden individuell und den Experimenten angemessen eingestellt und werden in jedem Unterkapitel formuliert. Das Phänomen des elektrochemischen Legierens wurde anhand XRD-, Lichtmikroskop-, In-situ-Mikromessstand-, In-situ- EDX- und SIMS/XPS-Messungen charakterisiert.

### 6.5.1 Ergebnisse der XRD-Messungen

Die XRD-Messungen erfolgten ex situ, d. h. die Probe wurde nach dem beschriebenen Verfahren dargestellt und im XRD vermessen (Probe Ag<sub>2</sub>S-Au-a). Das gemessene Diffraktogramm ist in Abb. 6.50 gezeigt.

Anschließend wurde eine coulometrische Festphasen-Titration mit der Probe durchgeführt. Die Probe wurde 5000 Schritte (ein Schritt entspricht 20 s) mit 1  $\mu\text{A}$  übertitriert (Silber wurde in die Silbersulfidschicht hineintitriert). Nach dem Abkühlen und dem Ausbau der Probe wurde von der Schicht wieder ein Diffraktogramm aufgenommen, siehe Abb. 6.51.

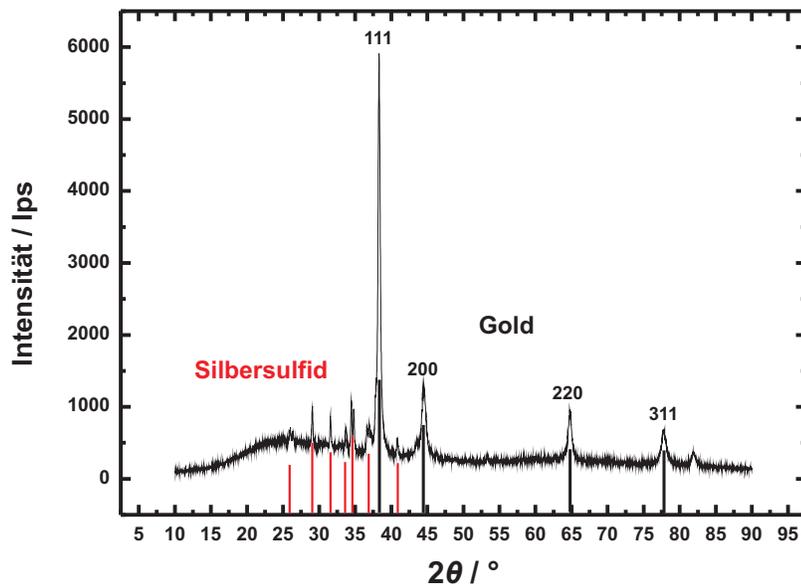


Abb. 6.50: Diffraktogramm einer untitrierten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Probe mit 100 nm dicker Goldschicht.

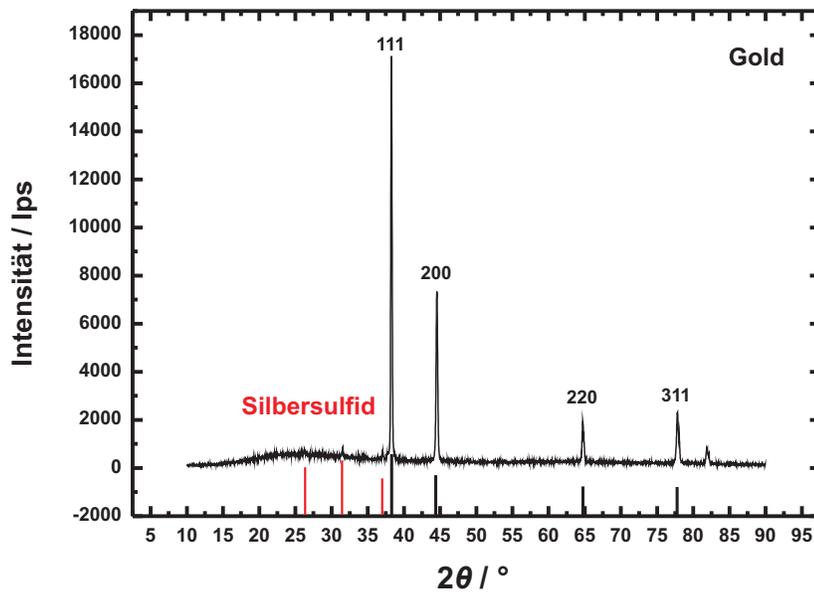


Abb. 6.51: Diffraktogramm einer elektrochemisch legierten Goldschicht.

Abschließend wurde die Probe wieder in der Apparatur zur coulometrischen Festphasen-Titration eingebaut und mit der gleichen Anzahl an Schritten und der gleichen Stromstärke, nur mit umgedrehtem Vorzeichen zurücktitriert (Silber wird aus der Silbersulfidschicht ausgebaut), siehe Abb. 6.52.

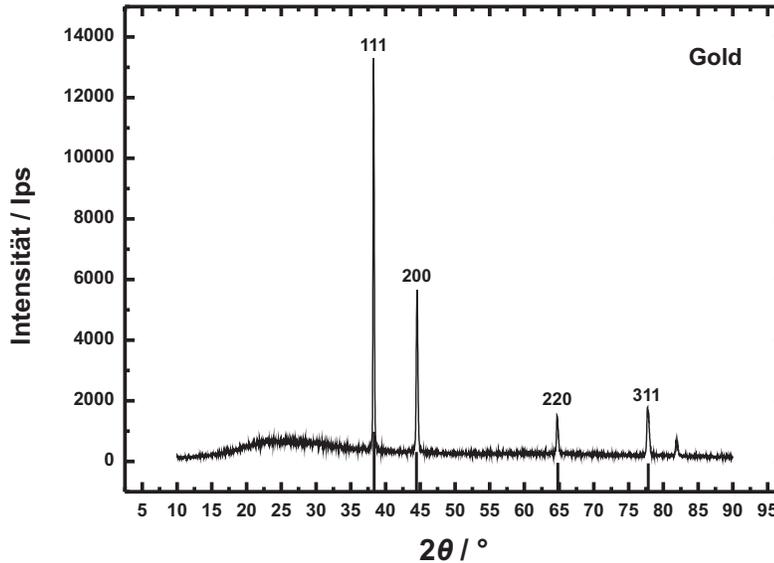


Abb. 6.52: Diffraktogramm einer rücktitrierten Goldschicht.

### 6.5.2 Ergebnisse der Messungen mit Lichtmikroskop und Mikromesstand

Die Mikromesstand-Messungen erfolgten *in situ*, d. h. die Probe wurde nach dem beschriebenen Verfahren dargestellt und im Mikromesstand titriert, die Lichtmikroskop-Messung erfolgte *ex situ*. Hierzu wurde die Probe vor dem ersten Einbau betrachtet und nach den Titrationszyklen jeweils wieder ein- und ausgebaut (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-Au-b}$ ). Die Lichtmikroskopbilder vor dem Legieren sind in Abb. 6.53 gezeigt.

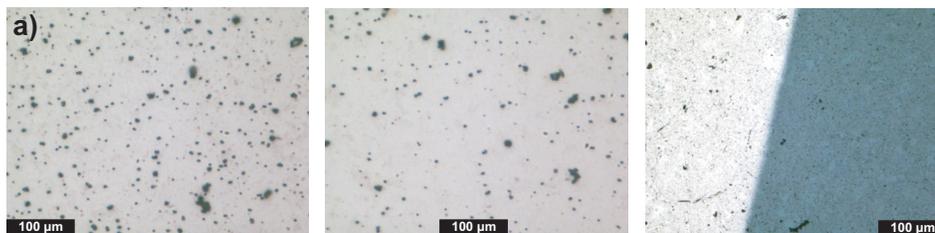


Abb. 6.53: Lichtmikroskop-Bilder einer untitrierten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Probe mit 100 nm dicker Goldschicht. Gezeigt sind drei verschiedene Positionen auf der Probe.

Im Mikromesstand konnte der Verlauf der Legierungsbildung auch in situ verfolgt werden, die untitrierte Probe ist in Abb. 6.54 gezeigt.

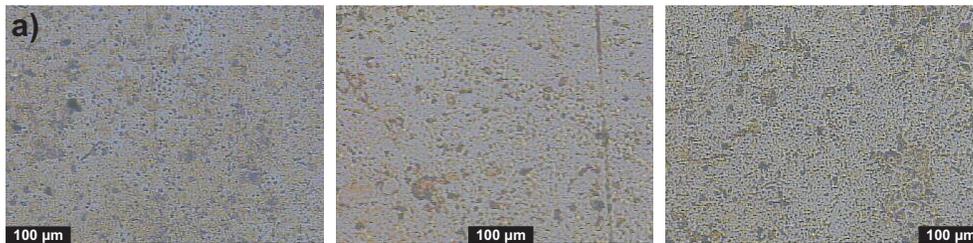


Abb. 6.54: Mikromesstandbilder einer untitrierten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Probe mit 100 nm dicker Goldschicht. Gezeigt sind drei verschiedene Positionen auf der Probe.

Anschließend wurde eine coulometrische Festphasen-Titration mit der Probe durchgeführt. Die Probe wurde 5000 Schritte (ein Schritt entspricht 20 s) mit  $1 \mu\text{A}$  über die homogene Phasenbreite hinaustitriert (Silber wurde in die Silbersulfidschicht hineintitriert). Der Vorgang der Legierungsbildung wurde in situ mit dem Mikromesstand verfolgt, siehe Abb. 6.55, und ex situ mit dem Lichtmikroskop, siehe Abb. 6.56.

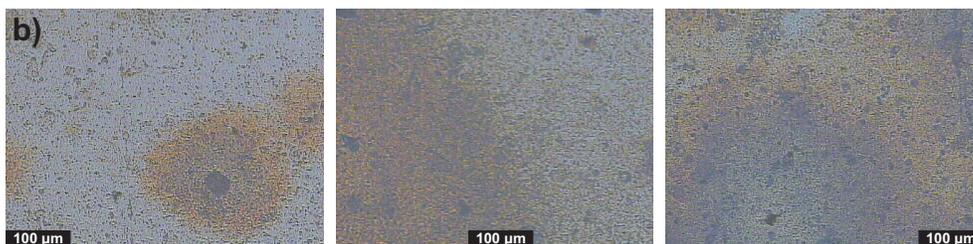


Abb. 6.55: Mikromesstandbilder einer titrierten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Probe mit 100 nm dicker Goldschicht. Gezeigt sind drei verschiedene Positionen auf der Probe.

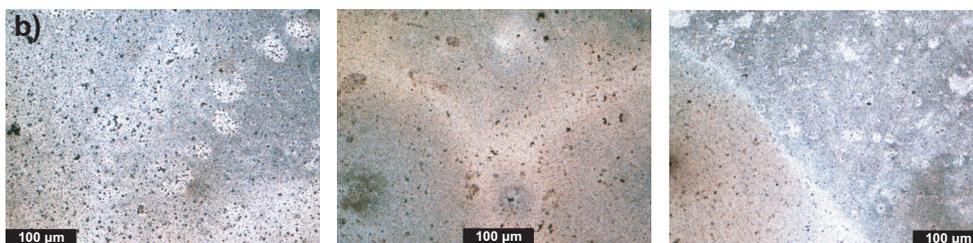


Abb. 6.56: Lichtmikroskopbilder einer titrierten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Probe mit 100 nm dicker Goldschicht. Gezeigt sind drei verschiedene Positionen auf der Probe.

Abschließend wurde die Probe wieder in die Apparatur zur coulometrischen Festphasen-Titration im Mikromesstand eingebaut und mit der gleichen Anzahl an Schritten und der gleichen Stromstärke, nur mit umgedrehter Stromrichtung zurücktitriert (Silber wird aus

der Silbersulfidschicht ausgebaut), siehe Abb. 6.57. Die die Ex-situ-Lichtmikroskopbilder sind in Abb. 6.58 gezeigt.

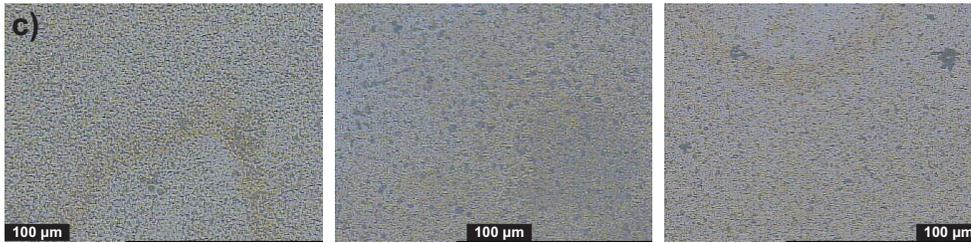


Abb. 6.57: Mikromessstandbilder einer rücktitrierten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Probe mit 100 nm dicker Goldschicht. Gezeigt sind drei verschiedene Positionen auf der Probe.

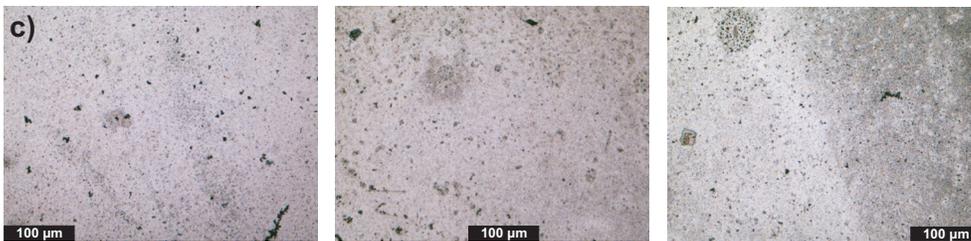


Abb. 6.58: Lichtmikroskopbilder einer rücktitrierten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Probe mit 100 nm dicker Goldschicht. Gezeigt sind drei verschiedene Positionen auf der Probe.

### 6.5.3 In-situ-EDX-Messungen

Um den Gehalt an Silber in der Goldschicht zu untersuchen, wurde eine EDX-Messung in situ durchgeführt. Dies wurde anhand von zwei Messreihen realisiert, die auf unterschiedlichen Vorgehensweisen beruhten. Die erste Messreihe wurde wie folgt durchgeführt: Das Experiment zur coulometrischen Festphasen-Titration wurde im REM aufgebaut und dann die Probe auf  $\vartheta = 250\text{ °C}$  erhitzt und 24 h gewartet (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-Au-c}$ ). Dann wurde eine Messstelle gesucht und von dieser ein EDX-Spektrum aufgenommen, siehe Abb. 6.59. Anschließend wurde mit der coulometrischen Festphasen-Titration mit einer Stromstärke von  $1\text{ }\mu\text{A}$  begonnen. In bestimmten Zeitabständen wurden dann weitere EDX-Spektren aufgenommen, um den Verlauf der Silberkonzentration in der Goldschicht zu verfolgen. Nach 48 h Titrieren wurde das EDX-Spektrum der silberreichsten Probe aufgenommen, siehe Abb. 6.60. Abschließend wurde 24 h Stunden lang mit umgekehrter Stromrichtung Silber aus der Goldschicht titriert und ein EDX-Spektrum aufgenommen, siehe Abb. 6.61. Während der gesamten Zeit wurden noch weitere EDX-Spektren aufgenommen, die hier aber nicht als Spektrum gezeigt werden sollen, sondern lediglich in einer Übersicht, siehe Abb. 6.62.

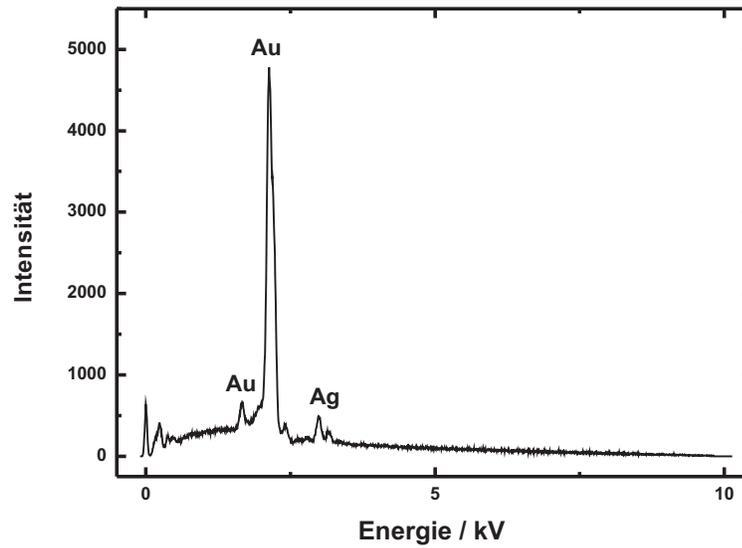


Abb. 6.59: EDX-Spektrum der Goldschicht nach dem Aufheizen und 24 h Wartezeit. Die Quantifizierung ergibt einen Silbergehalt von 16 At-%.

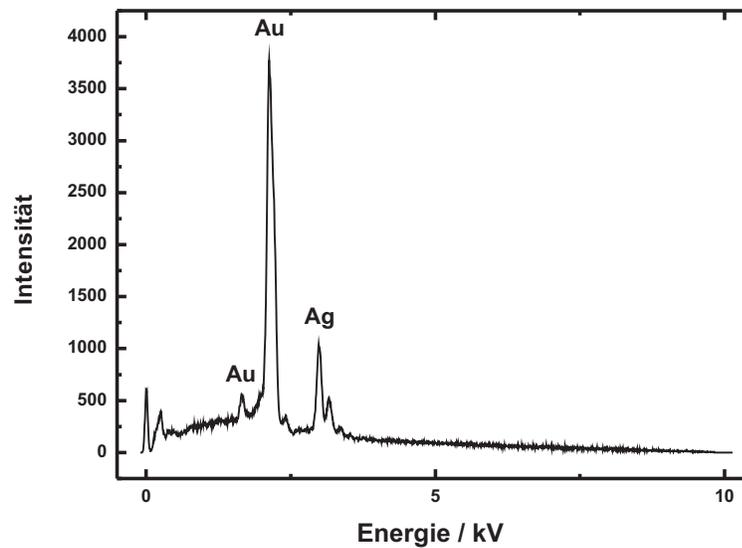


Abb. 6.60: EDX-Spektrum der silberreichsten Goldschicht nach 48 h titrieren. Die Quantifizierung ergibt einen Silbergehalt von 39 At-%.

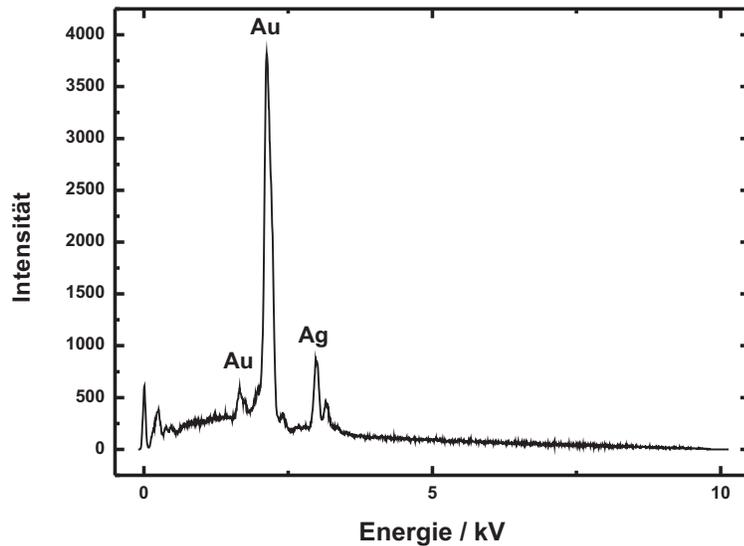


Abb. 6.61: EDX-Spektrum nach der Rücktitration. Die Quantifizierung ergibt einen Silbergehalt von 33 At-%.

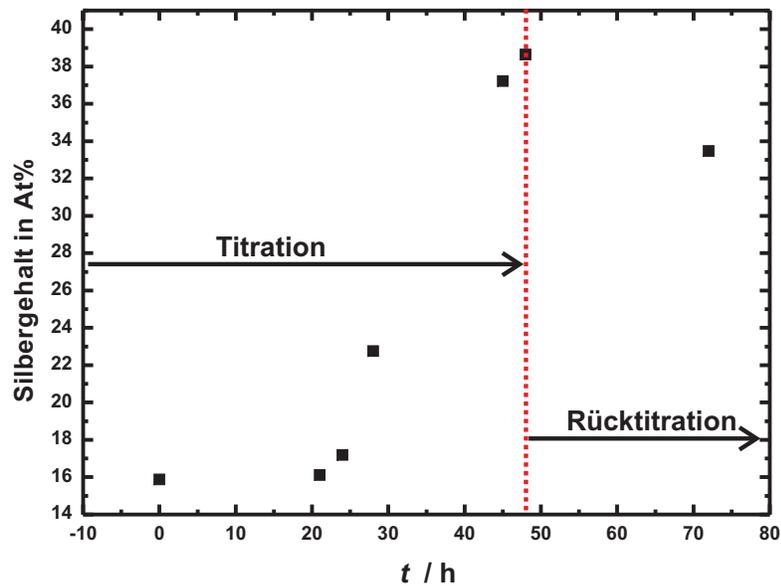


Abb. 6.62: Übersicht der Ergebnisse der aufgenommenen Spektren.

Nach den Erfahrungen der ersten Messreihe wurde die zweite vom Ablauf her ein wenig anders gestaltet. Der Aufbau der coulometrischen Festphasen-Titrationszelle erfolgte noch analog dem vorherigen Aufbau. Doch im Gegensatz zur ersten Messreihe wurde schon vor dem Aufheizen ein Spektrum aufgenommen (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-Au-d}$ ), siehe Abb. 6.63. Anschließend wurde im zweiten Schritt die Probe auf  $\vartheta = 250\text{ °C}$  aufgeheizt und ein EDX-Spektrum aufgenommen, siehe Abb. 6.64. Dann wurde mit der Titration begonnen, die Stromstärke betrug  $I = 1\text{ }\mu\text{A}$ , und nach 72 h wurde dann im dritten Schritt wieder ein EDX-Spektrum aufgenommen, siehe Abb. 6.64. Abschließend wurde mit der Rücktitration, mit umgekehrter Stromrichtung, begonnen, und im vierten Schritt wurde noch ein EDX-Spektrum nach 24 h titrieren aufgenommen, siehe Abb. 6.66. Nach weiteren 48 h wurde im sechsten Schritt die Titration beendet und ein EDX-Spektrum aufgenommen, siehe Abb. 6.65.

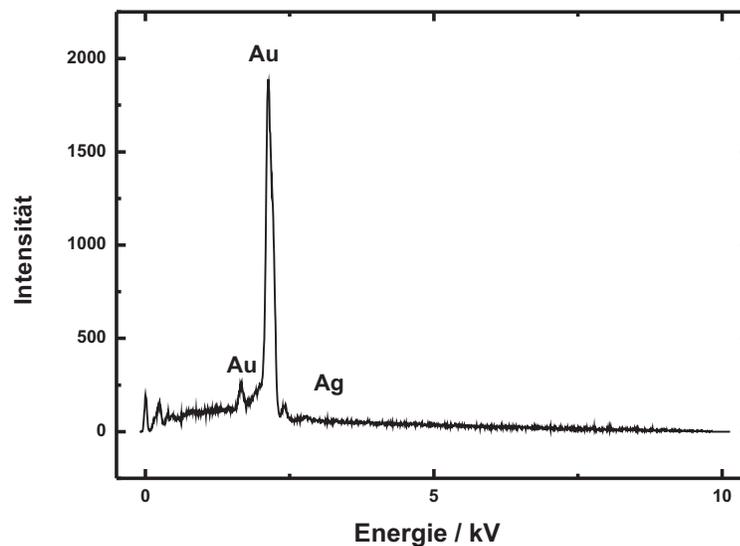


Abb. 6.63: EDX-Spektrum einer frisch eingebauten Probe. Die Quantifizierung ergibt einen Silbergehalt von 0 At-%.

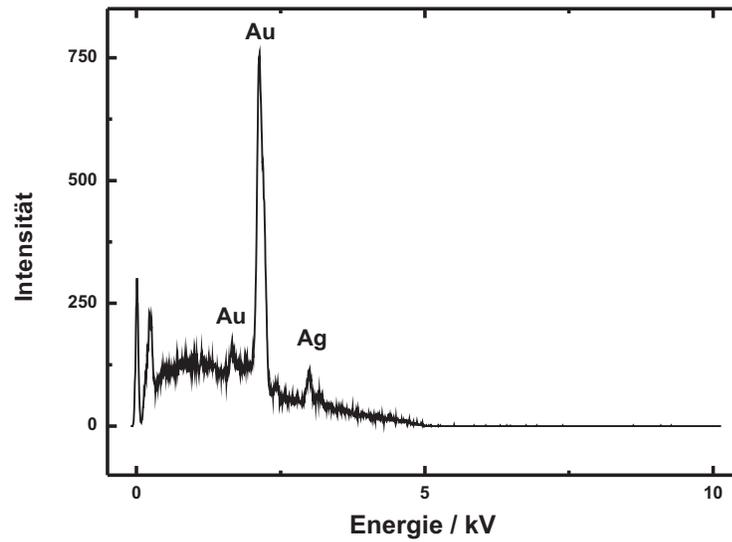


Abb. 6.64: EDX-Spektrum der silberreichsten Goldprobe. Die Quantifizierung ergibt einen Silbergehalt von 31 At-%.

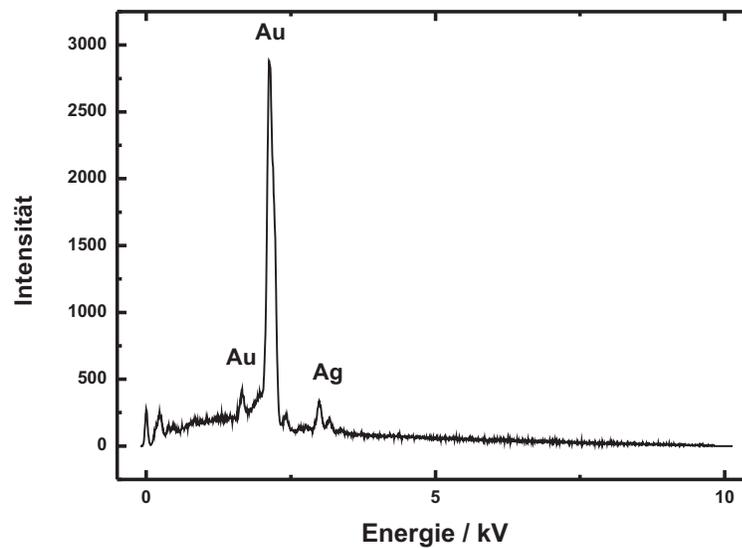


Abb. 6.65: EDX-Spektrum nach 72 h der Rücktitration. Die Quantifizierung ergibt einen Silbergehalt von 17 At-%.

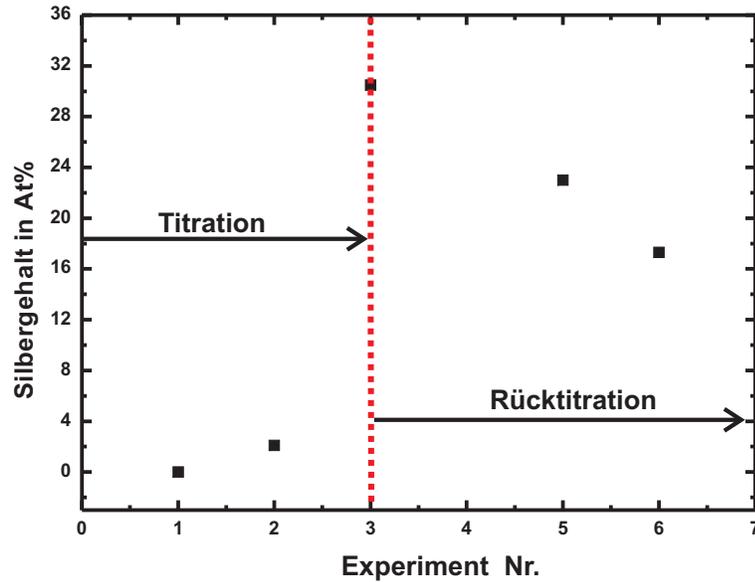


Abb. 6.66: Übersicht der aufgenommenen EDX-Spektren während der verschiedenen experimentellen Schritte. Bei den Schritten 1, 2 und 3 handelt es sich um die Titration über die homogene Phasenbreite hinaus mit Silber. Bei den Schritten 4, 5 und 6 um die Rücktitration der Probe.

#### 6.5.4 Kontaktwinkelmessung an den legierten Goldproben

Die Variation des Silbergehalts einer Goldschicht führt zu einer Veränderung der Eigenschaften dieser Goldschicht. In diesem Unterkapitel soll der Einfluss des Silbergehalts auf den Kontaktwinkel dargestellt werden. Dazu wurde eine Silbersulfidprobe mit aufgedampfter Goldschicht dargestellt. Um den Einfluss der temperaturabhängigen Kontaktwinkeländerung zu untersuchen, wurden die Proben 24 h Stunden bei bestimmten Temperaturen ausgelagert und dann auf den Kontaktwinkel hin untersucht. Anschließend wurden die Schichten mit Silber über die homogene Phasenbreite hinaus titriert und in gewählten Abständen der Kontaktwinkel ermittelt. Abschließend wurde die Probe rücktitriert und wiederum auf den Kontaktwinkel untersucht. Hier sollen die Ergebnisse von zwei Messreihen gezeigt werden. In Abb. 6.67 sind die Ergebnisse der ersten Messreihe (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-Au-e}$ ) gezeigt. In Bild a) ist der Kontaktwinkel der frischen Goldprobe direkt nach der Darstellung gezeigt. In Bild b) wurde die Goldschicht 48 h lang bei  $\vartheta = 150^\circ\text{C}$  ausgelagert und anschließend der Kontaktwinkel gemessen. Im dritten Schritt, der Bild c) entspricht, wurde die Goldschicht 24 h bei  $\vartheta = 200^\circ\text{C}$  ausgelagert und anschließend der Kontaktwinkel ermittelt. Hierbei wurde der Wert für die Arbeitstemperatur der Titration bestimmt. Anschließend wurde im vierten Schritt, Bild d), die Probe 72 h lang mit  $I = 5\ \mu\text{A}$  bei

$\vartheta = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  titriert und wiederum der Kontaktwinkel gemessen. Abschließend wurde die Probe noch 24 h bei  $\vartheta = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $I = -5 \text{ } \mu\text{A}$  rücktitriert, und nach dem Abkühlen wurde erneut der Kontaktwinkel gemessen.

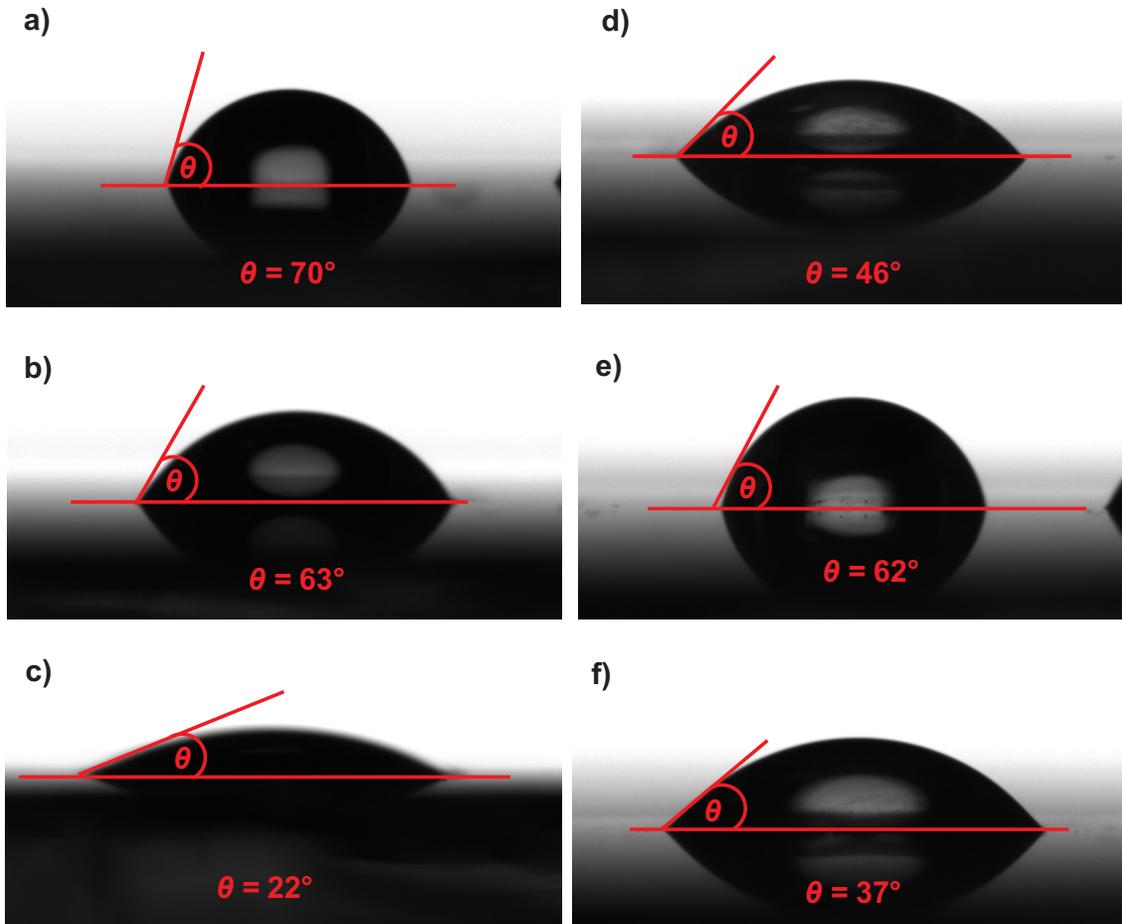


Abb. 6.67: Ermittelte Kontaktwinkel der ersten Goldschicht (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-Au-e}$ ). a) Kontaktwinkel der frischen Probe, b) 48 h ausgelagert bei  $\vartheta = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , c) 24 h ausgelagert bei  $\vartheta = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , d) 48 h titriert mit  $5 \text{ } \mu\text{A}$ , e) 24 h titriert mit  $5 \text{ } \mu\text{A}$  und f) 24 h rücktitriert mit  $-5 \text{ } \mu\text{A}$ .

Bei der zweiten Probe (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-Au-f}$ ) wurden andere Temperaturen und der Phasenübergang von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Silbersulfidphase genauer betrachtet. Zu Beginn wurde die frisch dargestellte Goldschicht vermessen, Abb. 6.68, Bild a). Im zweiten Schritt wurde die Goldschicht 24 h Stunden lang bei  $\vartheta = 170 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgelagert und anschließend der Kontaktwinkel ermittelt, Bild b). Im dritten Schritt wurde die Probe bei  $\vartheta = 180 \text{ }^\circ\text{C}$  24 h lang ausgelagert und wiederum der Kontaktwinkel ermittelt, Bild c). Nach diesem Auslagerungsprozess wurde im vierten Schritt die Goldschicht 48 h lang bei  $\vartheta = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Stromstärke von  $I = 5 \text{ } \mu\text{A}$  titriert. Anschließend wurde weitere 24 h bei einer Stromstärke von  $I = 5 \text{ } \mu\text{A}$  titriert und nach dem Abkühlen der Kontaktwinkel ermittelt, Bild d).

Abschließend wurde die Goldschicht noch 24 h lang bei  $\vartheta = 200\text{ °C}$  und einer Stromstärke von  $I = -5\text{ }\mu\text{A}$  rücktitiert und der letzte Kontaktwinkel bestimmt, siehe Bild e).

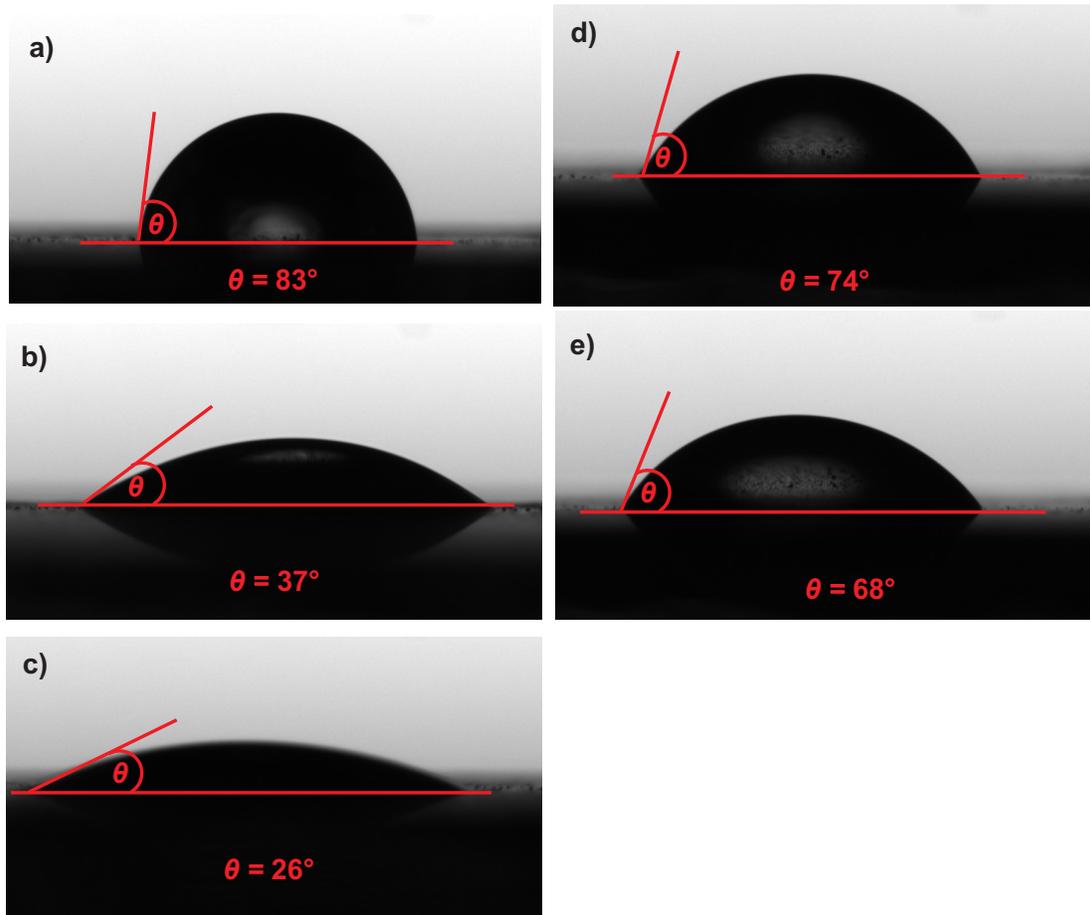


Abb. 6.68: Ermittelte Kontaktwinkel der zweiten Goldschicht (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-Au-f}$ ). a) Kontaktwinkel der frischen Probe, b) 24 h ausgelagert bei  $\vartheta = 170\text{ °C}$ , c) 24 h ausgelagert bei  $\vartheta = 180\text{ °C}$ , d) 72 h titriert bei  $\vartheta = 200\text{ °C}$  mit  $5\text{ }\mu\text{A}$  und e) 24 h rücktitiert bei  $\vartheta = 200\text{ °C}$  mit  $-5\text{ }\mu\text{A}$ .

### 6.5.5 SIMS- und XPS-Messung an einer legierten Goldschicht

Um den Verlauf des elektrochemischen Legierens genauer zu untersuchen und auszuschließen, dass es sich nur um eine Oberflächen- bzw. Grenzflächenlegierung handelt, wurden Tiefenprofile der Goldschicht mittels SIMS und XPS angefertigt (Probe  $\text{Ag}_2\text{S-Au-g}$ ). Das bei positiver Analysatorspannung aufgenommene SIMS-Spektrum ist in Abb. 6.69 gezeigt.

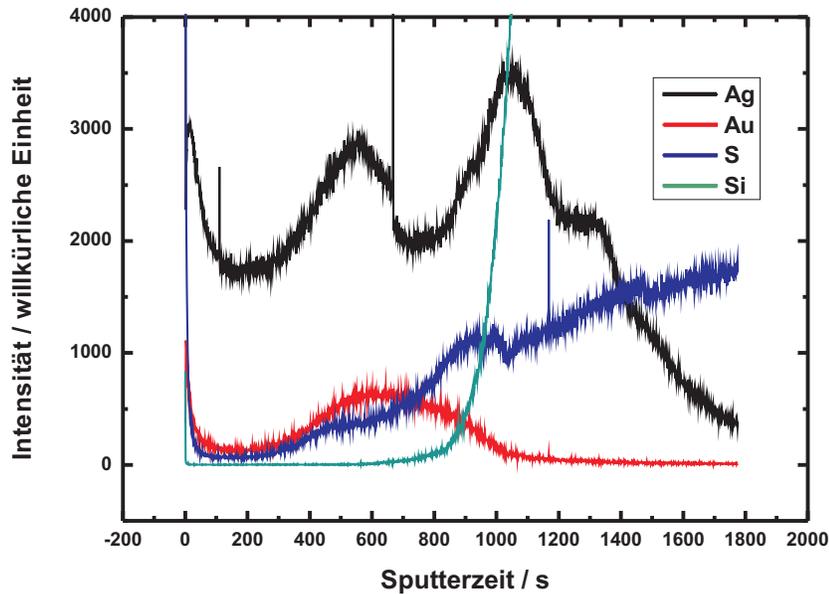


Abb. 6.69: SIMS-Tiefenprofil einer im positiven Modus gemessenen, mit Silber legierten Goldschicht (Dicke Silbersulfidschicht 120 nm, Dicke der Goldschicht 100 nm).

Normalerweise sind Kationen im positiv gemessenen Spektrum zu erwarten, Gold verhält sich jedoch anders und besitzt eine höhere Intensität im negativ gemessenen Spektrum, siehe Abb. 6.70.

Damit nicht nur eine Messmethode zur Charakterisierung verwendet wurde, konnte noch auf die XPS zurückgegriffen werden. Auch mit dieser Methode lässt sich anhand eines Tiefenprofils die homogene Legierungsbildung über die gesamte Schichtdicke verfolgen. Das XPS-Spektrum ist in Abb. 6.71 gezeigt.

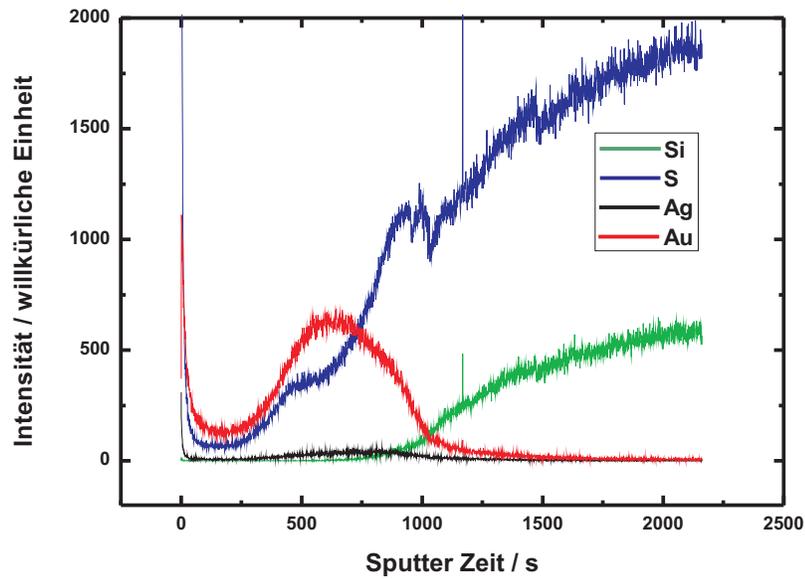


Abb. 6.70: SIMS-Tiefenprofil einer im negativen Modus gemessenen, mit Silber legierten Goldschicht.

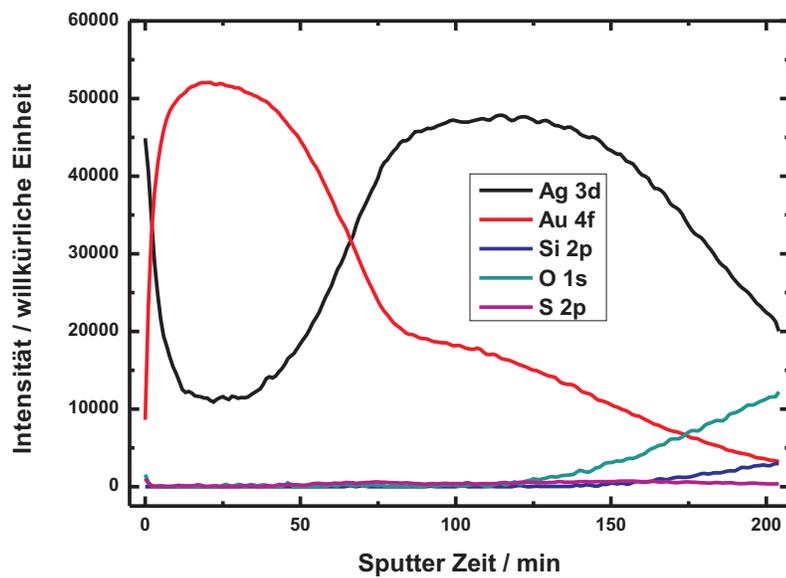


Abb. 6.71: XPS-Tiefenprofil einer, mit Silber legierten Goldschicht.



## 7 Auswertung und Interpretation der Ergebnisse

### 7.1 Auswertung der XRD-Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Darstellung von Silbersulfid-Dünnschichten, der coulometrischen Festphasen-Titration mit und ohne legierbare Goldschicht und der möglichen reversiblen elektrochemischen Legierung ausgewertet, diskutiert und soweit - zu diesem Zeitpunkt möglich - interpretiert.

### 7.1 Auswertung der XRD-Ergebnisse

In Abb. 7.1 sind die drei Diffraktogramme des Quarzglas-Substrates, der 50 nm und der 120 nm dicken Silbersulfidschicht gezeigt. Das Diffraktogramm des amorphen Substrates

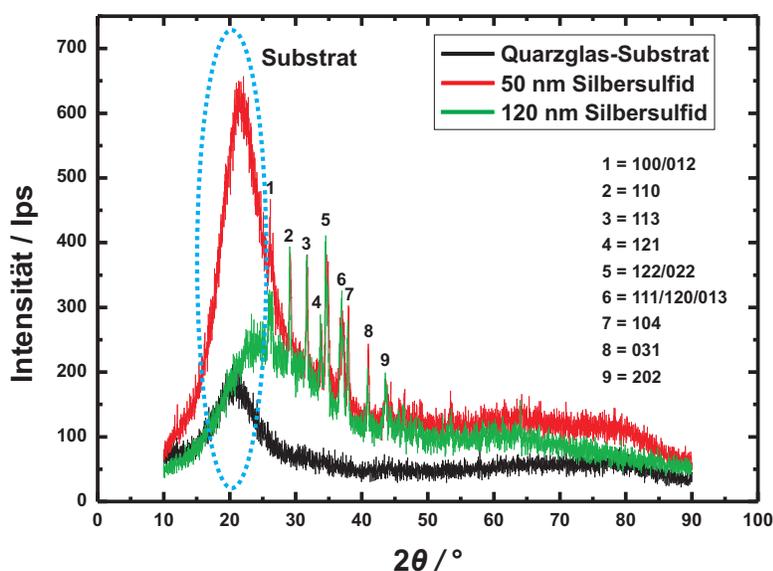


Abb. 7.1: Diffraktogramme des verwendeten Substrates, einer 50 nm und 120 nm dicken Silbersulfidschicht.

zeigt lediglich einen sehr breiten Untergrundreflex, der auch bei den anderen beiden Diffraktogrammen zu sehen ist. Des Weiteren sind aber auch bei den Silbersulfidschichten

Reflexe der  $\alpha$ -Volumenphase zu erkennen, die sich indizieren lassen, so dass sich auf eine kristalline Abscheidung der Silbersulfidschicht schließen lässt. Über die Schichtdicke und Topographie lässt sich keine Aussage treffen.

## 7.2 HREM- und AFM-Aufnahmen zur Charakterisierung der Oberflächentopographie

Um die Oberflächentopographie der entstehenden Silbersulfidschichten zu untersuchen, bieten sich Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie an. In Abb. 7.2 sind in Bild a) eine AFM-Aufnahme und in den Bildern b) und c) HREM-Aufnahmen einer 50 nm dicken Silbersulfidschicht gezeigt, die mit AFM- und HREM-Aufnahmen einer 120 nm dicken Silbersulfidschicht verglichen werden sollen (siehe Abb. 7.3).

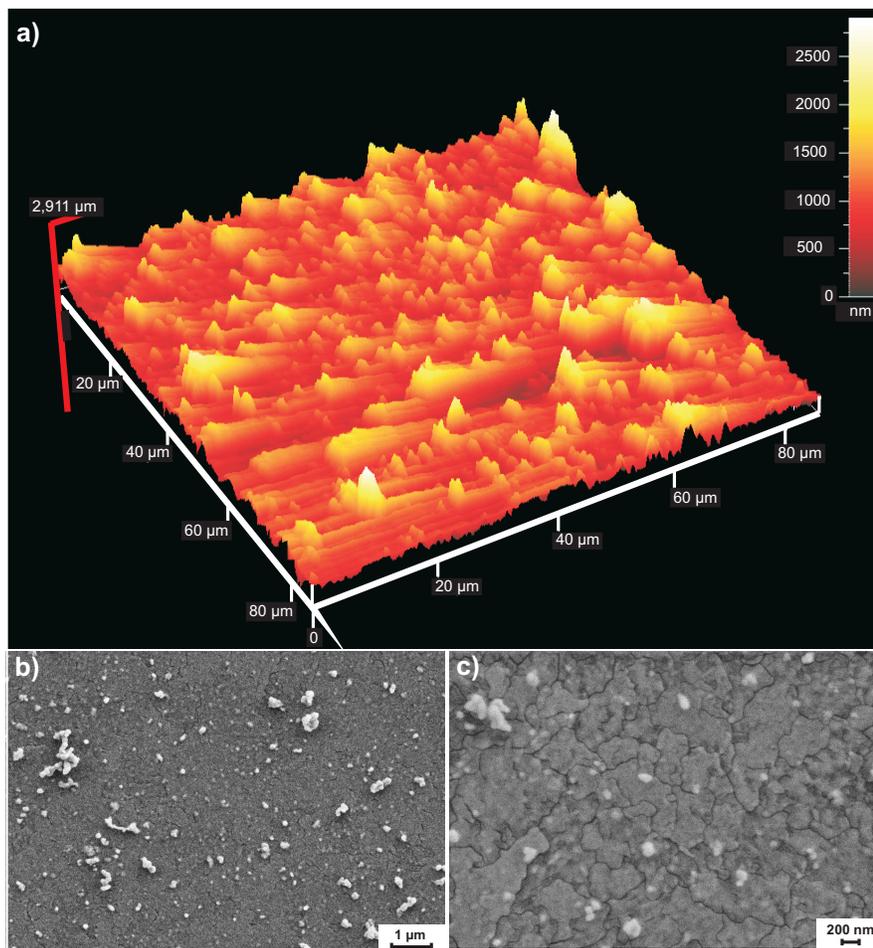


Abb. 7.2: AFM- und HREM-Aufnahmen einer 50 nm dicken Silbersulfidschicht.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche der 50 nm dicken Silbersulfidschicht, auf

Grund nur eines Abscheidungs Vorgang, nicht so rau ist und sich weniger Partikel auf der Oberfläche gebildet haben als bei der 120 nm dicken Silbersulfidschicht. Diese musste in zwei Abscheidungs vorgängen dargestellt werden, um die gewünschte Schichtdicke zu erreichen. Die 50 nm und 120 nm dicken Silbersulfidschichten zeigen in den AFM-Aufnahmen noch starke Schichtdicken-Variationen, die aufgrund von anhaftenden Silbersulfidpartikeln und Ausgangsverunreinigungen auf dem Substrat (siehe Abb. refAFM-Quarz) hervorgerufen wurden. Diese Oberflächenrauheit und Schichtdicken Variationen konnten mittels Snow-Jet Pistole fast vollständig entfernt werden, siehe Kapitel 7.3.

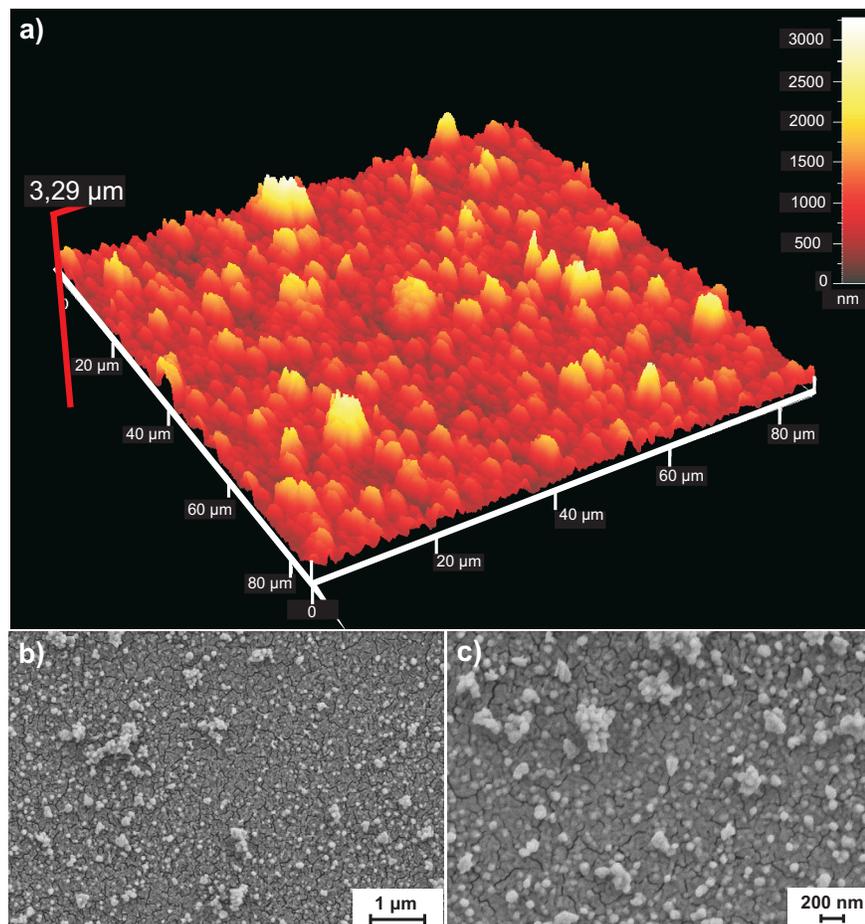


Abb. 7.3: AFM- und HREM-Aufnahmen einer 120 nm dicken Silbersulfidschicht.

Die dargestellten Silbersulfidschichten weisen keine einheitliche Partikelgröße auf. Abb. 7.4 zeigt ein große Anzahl von verschiedenen Kristallitgrößen im Bereich von 80 nm bis 250 nm.

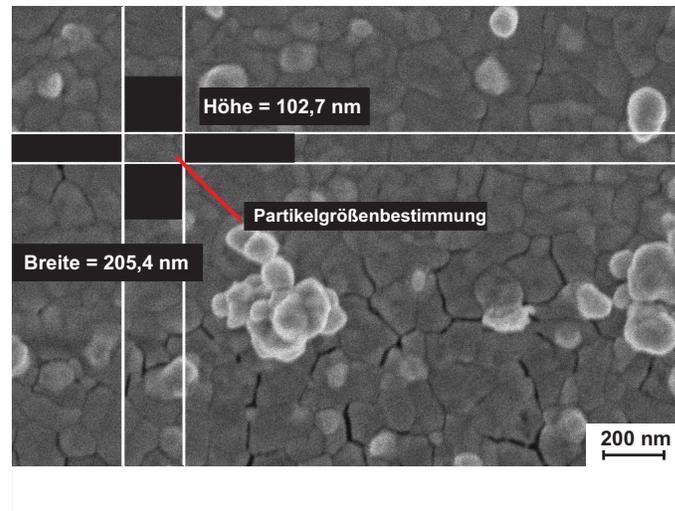


Abb. 7.4: Bestimmung der Partikelgröße einer Silbersulfidschicht.

In Abb. 7.5 sind HREM-Aufnahmen gezeigt, die belegen, dass der Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops zu irreversiblen Schäden in der Schicht führt. Abb. 7.5 b) macht die fortschreitende Reduktion (Zersetzung) der Silbersulfidschicht durch den Elektronenstrahl deutlich (Analysezeit 1 s).

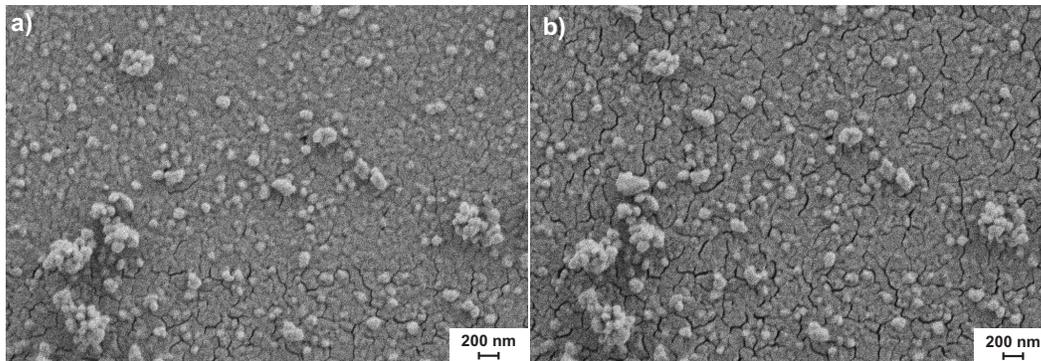


Abb. 7.5: Reduktion einer 120 nm dicken Silbersulfidschicht im Elektronenstrahl.

### 7.3 Oberflächentopographische Ergebnisse mittels Profilometer

Die Behandlung der Silbersulfidschichten mit der CO<sub>2</sub>-Snow Jet Pistole bewirkt eine deutliche Verringerung der Oberflächenrauheit, siehe Abb. 7.6. Die größeren Silbersulfidpartikel, die während des Abscheidungsprozesses entstehen, lassen sich sehr gut mit dieser Methode entfernen. Die Oberflächenrauheit erreicht leider noch nicht die Werte für eine Abscheidung per Laserdeposition oder einer Abscheidung per Epitaxie. Großflächige, per

nasschemischer Abscheidung dargestellte Silbersulfidschichten lassen sich aber auf diese Weise nachträglich behandeln, um eine genauer definierte Oberfläche für z. B. die coulometrische Festphasen-Titration zu erhalten.

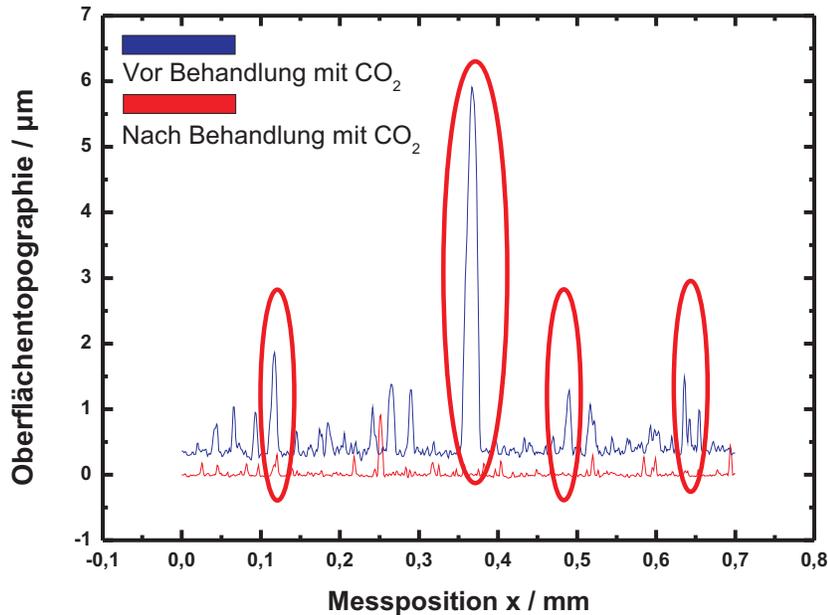


Abb. 7.6: Messung der Oberflächenrauheit einer Silbersulfidschicht vor und nach Behandlung mit einer  $\text{CO}_2$ -Snow Jet Pistole.

## 7.4 Kontaktwinkelmessung

Die Auswertung der Kontaktwinkelmessungen ist in Abb. 7.7 zusammenfassend gezeigt. In Bild a) ist der Kontaktwinkel der 120 nm dicken Silbersulfidschicht gezeigt. Sie weist einen Kontaktwinkel von  $\theta = 81,9^\circ$  auf, der dem Literaturwert für Silbersulfid von  $\theta = 77^\circ$  sehr nahe kommt [165].

In Bild b) ist der Kontaktwinkel der 50 nm dicken Silbersulfidschicht gezeigt, dieser ist mit  $\theta = 73,9^\circ$  geringer als im Fall der dickeren Silbersulfidschicht. Der Unterschied kann mehrere Gründe haben. Zum einen spielt die Oberflächentopographie eine Rolle, diese ist bei der 120 nm dicken Silbersulfidschicht deutlich ausgeprägter und rauer. Auch kann bei der 50 nm dicken Silbersulfidschicht das Substrat (Glasobjektträger), das selbst einen Kontaktwinkel von  $\theta = 50,7^\circ$  besitzt (vgl. Abb. 7.7 Bild c)), eine Rolle spielen und zu einem verminderten Kontaktwinkel führen. Insgesamt betrachtet zeigen die dargestellten Schichten einen Kontaktwinkel, der gut mit Literaturwerten für  $\text{Ag}_2\text{S}$  übereinstimmt.

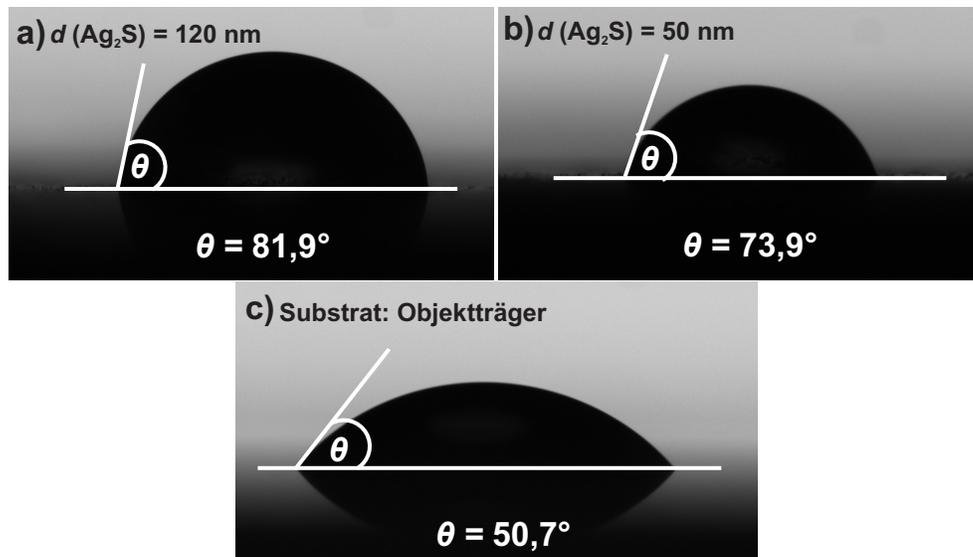


Abb. 7.7: Kontaktwinkel von je einer 120 nm und 50 nm dicken Silbersulfidschicht und des reinen Substrates (Kontaktwinkel­flüssigkeit Wasser,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  und atmosphärischen Bedingungen).

## 7.5 Auswertung der coulometrischen Festphasen-Titration dünner Silbersulfidschichten

Die Ergebnisse der coulometrischen Festphasen-Titration in Abhängigkeit der Schichtdicke von  $\beta$ -Silbersulfid (dargestellt in der  $\alpha$ -Phase) zeigen unterschiedliche Phasenbreiten. Einkristalline Volumenproben weisen bei  $\vartheta = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Phasenbreite von  $\Delta\delta = 2,5 \cdot 10^{-3}$  auf [33,45]. Die hier beobachteten großen Unterschiede ergeben sich vermutlich primär aus Korngrenzen, die sich beim Phasenübergang oder während der Darstellung polykristalliner Silbersulfidschichten bilden. Korngrenzen stellen innere Oberflächen dar, die offenbar zusätzlich Silber binden können. Dieses überschüssige Silber, das keine regulären Gitterplätze besetzt, übt keinen Einfluss auf die Zellspannung aus, da dieses Silber die Aktivität des Silbers in Silbersulfid nicht ändert. Aus diesem Grund wird die Titrationszeit erhöht, was zu einer Vergrößerung der Phasenbreite führt, da länger ein Titrationsstrom angelegt wird. Beim Heraustitrieren stellt das an Korngrenzen abgeschiedene Silber ein Silberreservoir dar, das erst abgebaut werden muss, bevor Silber von regulären Silberplätzen ausgebaut wird. Die Werte für die Phasenbreiten in Abhängigkeit der Schichtdicke sind in Abb. 7.8 schematisch gezeigt. Die aus den Werten für die Phasenbreite erhaltene Kurve, sollte auf Grund der  $1/D$ -Abhängigkeit den Verlauf einer Hyperbel zeigen. Dieser Verlauf lässt sich ansatzweise in Abb. 7.8 erkennen, weicht aber doch von dem theoretischen Verlauf einer Hyperbel ab. Erklären lässt sich diese Abweichung über den Einfluss und der Veränderung der Anteile der Volumennichtstöchiometrie. Die bei dünner werdenden Schichten auch den

Kurvenverlauf beeinflussen. Eine exakte quantitative Auswertung der einzelnen Stöchiometrieanteile ist wegen der hohen möglichen Parameteranzahl nicht möglich. Es lässt sich aber die Veränderung der Gesamtnichtstöchiometrie zeigen. Hier insbesondere das Gebiet an dem die Phasenbreite steigt und nicht mehr von der Volumennichtstöchiometrie dominiert wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass dieser Wert unterhalb von ca. 60 nm Schichtdicke liegt und eine deutliche Erhöhung der Phasenbreite zur Folge hat.

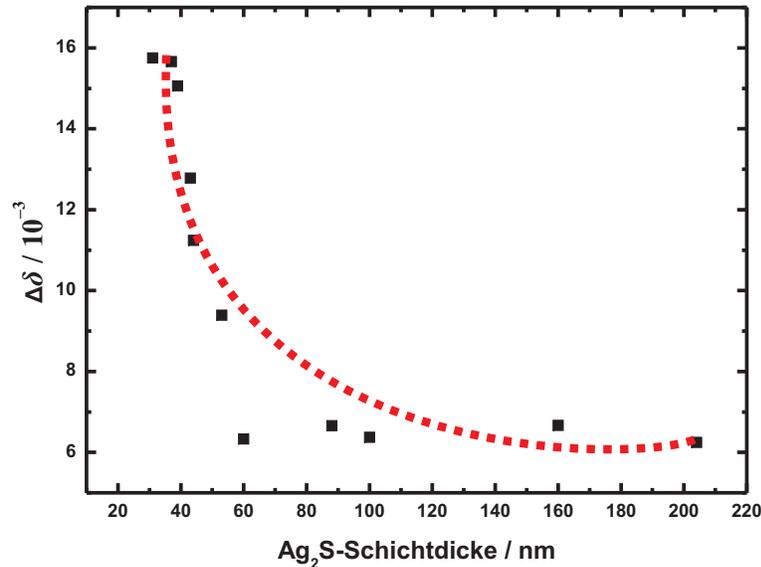


Abb. 7.8: Phasenbreiten für die verschiedenen Silbersulfidschichtdicken bei  $\vartheta = 200\text{ °C}$ .

Die Phasenbreite setzt sich wie in Kapitel 3.3.5 beschrieben aus einem Volumen- (der sich wiederum aus mehreren Teilen zusammensetzt) und einem Oberflächenanteil zusammen:

$$\delta_{\text{Gesamt}} = \bar{\delta}_{\text{Volumen}} + \delta_{\text{Oberfläche}} \quad (7.1)$$

Das bedeutet, dass die Erhöhung der Phasenbreite im wesentlichen auf eine Erhöhung der Phasenbreite nahe der Oberfläche zurückzuführen ist, siehe Abb. 7.9.

Anhand der Grafik lässt sich zeigen, dass die Phasenbreite für Schichtdicken von über 60 nm hauptsächlich von der Volumennichtstöchiometrie dominiert wird. Diese liegt bei den nasschemisch abgeschiedenen Silbersulfidschichten bei  $\Delta\delta = 6,5 \cdot 10^{-3}$  (für  $\vartheta = 200\text{ °C}$ ). In diesem Wert ist natürlich auch der Betrag für den Oberflächenanteil enthalten, der aber bei den dickeren Schichtdicken noch keine Rolle spielt. Aus den Schichtdicken bis 60 nm lässt sich der Wert für den Oberflächenanteil der Phasenbreite aus der Abbildung ermitteln, und er steigt bis zu einem Wert von  $\Delta\delta = 15,8 \cdot 10^{-3}$  für eine Schichtdicke von

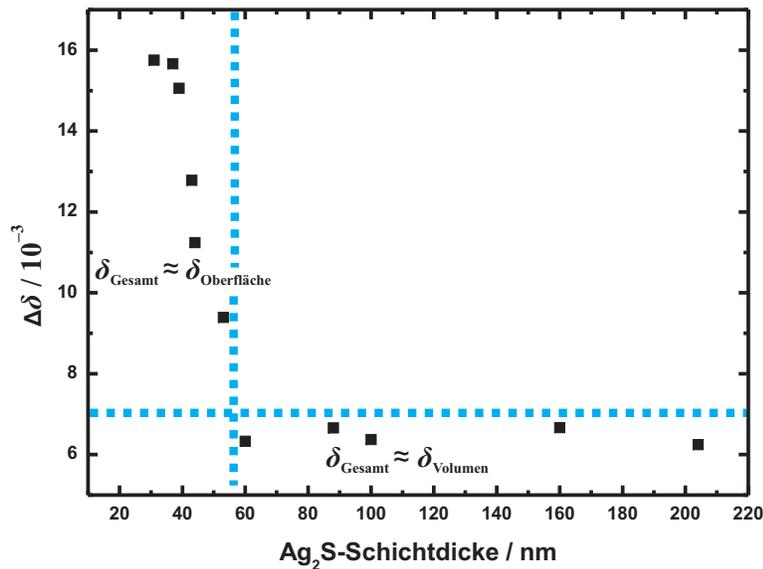


Abb. 7.9: Einfluss der Oberfläche und des Volumens auf die Phasenbreite von  $\text{Ag}_2\text{S}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke.

31 nm an. Durch die Dominanz der Oberflächenstöchiometrie erhöht sich der Wert für die Phasenbreite um ca.  $9 \cdot 10^{-3}$ . Bei den dünnen Schichtdicken ist auch eine Art Sättigung zu erkennen, hier erreicht die Oberflächennichtstöchiometrie ihren maximalen Wert, siehe Abb. 7.9, und eine weitere Erhöhung der Phasenbreite bei Verringerung der Schichtdicke ist nicht mehr zu erwarten, da die Schicht nur noch aus Oberflächen- und oberflächennahen Regionen besteht. Es ist deutlich zu erkennen, dass mehr Silber in der Oberfläche und

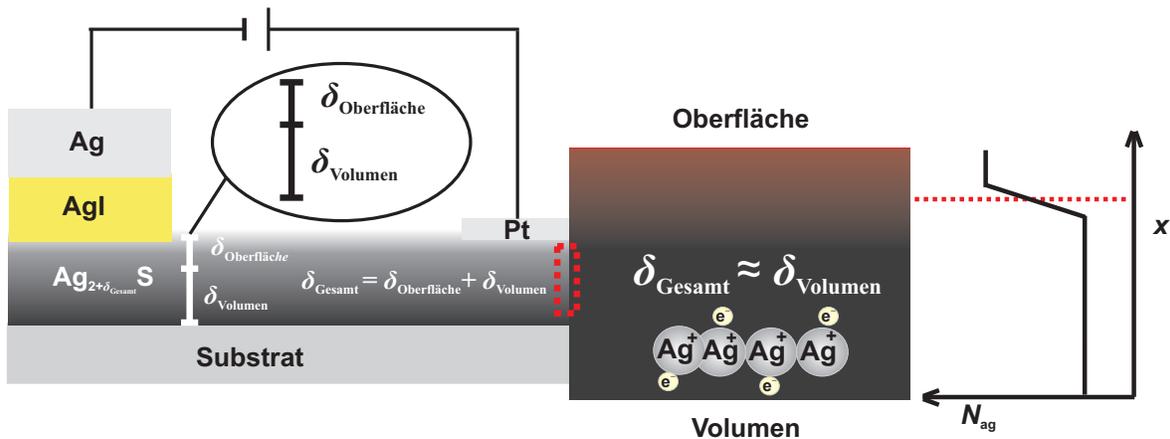


Abb. 7.10: Verhalten der Phasenbreite in einer vom Volumen bestimmten Silbersulfidschicht.

oberflächennahen Regionen gelöst werden kann. Betrachtet man in Analogie eine Wasseroberfläche, bei der es zur Abreicherung von polaren Ionen kommt, aufgrund der geringeren Ausbildung einer Solvatathülle. Hieraus ist intuitiv nicht direkt einsichtig, wie ein solches Verhalten zu erklären ist. Es lassen sich aber mehrere Ansätze, die zu einer Erhöhung der Phasenbreite führen können, aufzählen. So lässt sich die Erhöhung der Phasenbreite bei Verringerung der Schichtdicke durch folgende mögliche Ansätze erklären: In Abb. 7.10 ist das Verhalten für eine vom Volumenanteil bestimmte Phasenbreite gezeigt. Hier muss die überwiegende Anzahl der Defekte und Leerstellen im Volumen gebildet werden, was ein größeren Energieaufwand als in der Oberfläche erfordert, da die Freie Bildungsenthalpie der Defekte und Leerstellen größer ist und somit nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl dieser Spezies gebildet wird [166]. Liegt hingegen eine dünne Schicht (bis ca. 60 nm) vor, in der das Verhalten hauptsächlich durch die Oberfläche und oberflächennahe Regionen bestimmt wird, so ist die Phasenbreite durch diesen Anteil dominiert. Eine höhere Anzahl von Leerstellen und Defekten kann durch eine im Vergleich zum Volumen verminderte Freie Defektbildungsenthalpie entstehen und die Erhöhung erklären, siehe Abb. 7.11. Des Weiteren könnte es an der Oberfläche zur erhöhten Aufnahme an Silber, durch zusätzliche elektronische Zustände und Besetzungsmöglichkeiten in der Oberfläche kommen. Diese führen zu einer erhöhten globalen Nichtstöchiometrie an Silber, da auch mehr Elektronenzustände besetzt werden können (negatives Oberflächenpotential der Silbersulfidschicht [148]).

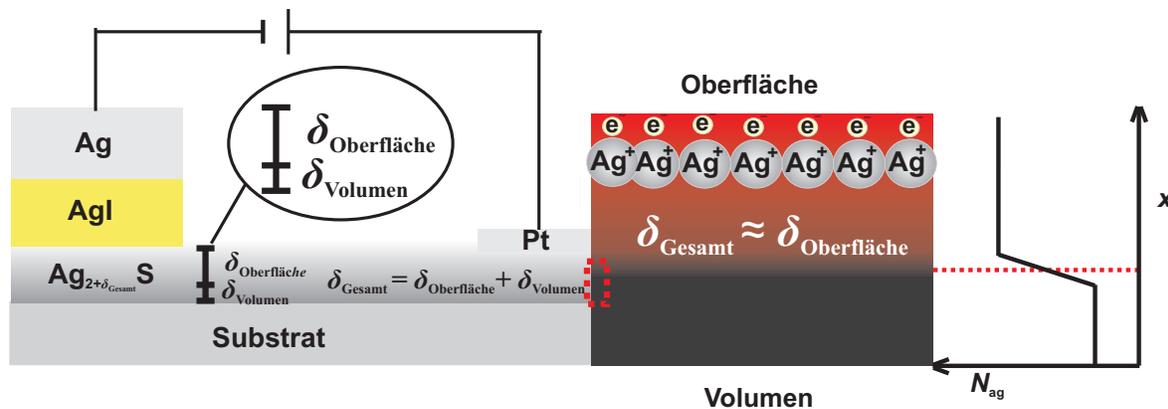


Abb. 7.11: Verhalten der Phasenbreite in einer von der Oberfläche bestimmten Silbersulfidschicht.

Eine weitere mögliche Erklärung könnte die Bildung einer Silbermonolage an der Oberfläche sein, die erst an Bedeutung gewinnt und die Phasenbreite merklich verändert, wenn dünne Schichten betrachtet werden (vgl. Abb. 7.12). Geht man von einem standardisierten Wert einer Monolage Atomen von  $10^{15}$ -Atomen pro  $\text{cm}^2$  Silbersulfidoberfläche aus, so würde sich z.B. für die 31 nm dicke Silbersulfidschicht ein Wert von  $8,74 \cdot 10^{15}$ -Silberatomen für eine Monolage ergeben. Die Gesamtspeicherkapazität der 31 nm dicken Silbersulfidschicht (ermittelt anhand der Phasenbreite für die Schichtdicke) ergibt sich zu  $7,63 \cdot 10^{15}$  Silbera-

tomen. Der Wert für die Atomanzahl der möglichen Monolage an Silber liegt damit höher und sollte bei Dominanz der Phasenbreite von der Silbermonolage, zu einer deutlicheren Erhöhung führen.

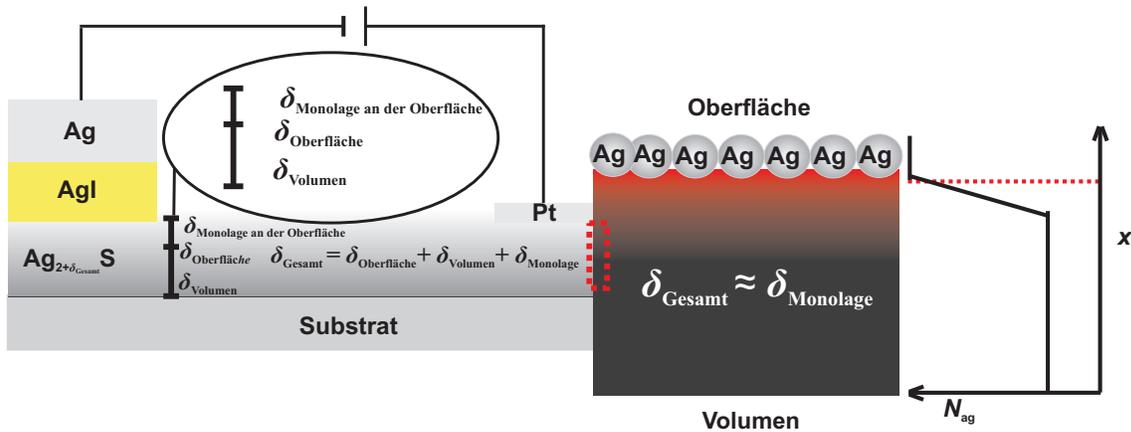


Abb. 7.12: Verhalten der Phasenbreite für den Fall einer Monolage Silber an der Oberfläche der Silbersulfidschicht.

## 7.6 Elektrochemischen Charakterisierung der Silbersulfidschichten

### 7.6.1 Übersättigung einer Silbersulfidschicht mit Silber

Wird eine im Gleichgewicht mit Silber stehende Silbersulfidschicht mit Silber über die homogene Phasenbreite hinaus titriert, so ist dies in stärkerem Maße möglich als es theoretisch zu erwarten ist (vgl. Abb. 7.13).

Der negative EMK-Wert resultiert einerseits aus einer Thermospannung, die auf Grund eines Temperaturgradienten im Versuchsaufbau resultiert und andererseits aus einer Kristallisationsüberspannung, die auf einer kinetischen Hemmung der Kristallisation beruht, ausgelöst durch entladene Silber-Adatome, die an der Oberfläche erst in die endgültige Position für das Keimwachstums diffundieren müssen. Das gleiche Verhalten konnte auch von Wysk et al. für Phasenumwandlungen von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Silbersulfidphase beobachtet werden [167].

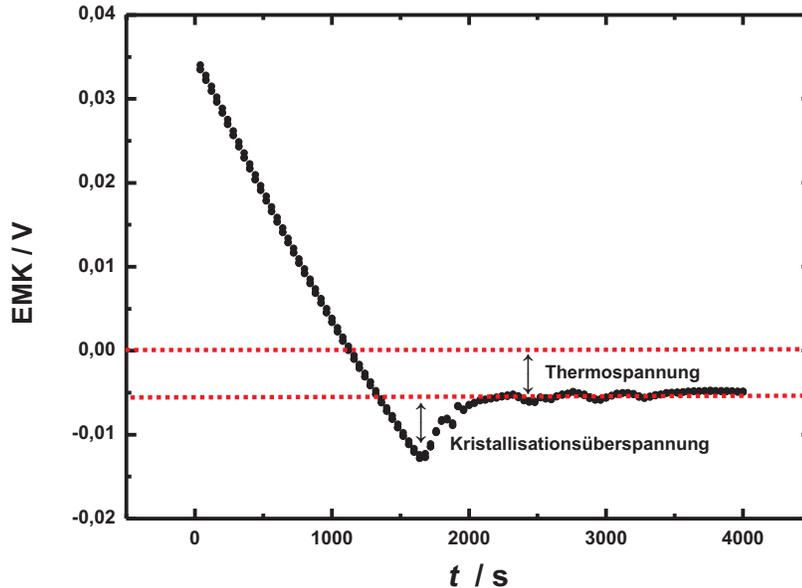
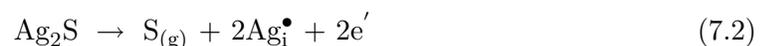


Abb. 7.13: Kristallisationsüberspannung bei einer coulometrischen Übertitration einer  $\beta$ -Silbersulfidprobe bei  $\vartheta = 200$  °C.

### 7.6.2 Abfall der EMK nach der coulometrischen Festphasen-Titration

Das Verhalten der EMK einer Silbersulfid-Dünnschicht nach der Titration unterscheidet sich von dem der Volumenproben. Bei Letzteren stellt sich nach der coulometrischen Festphasen-Titration diejenige konstante EMK ein, bei der die Titration abgeschlossen wurde. Dies bedeutet, dass der Silbergehalt der Probe sich nicht ändert und sich dadurch eine konstante Zellspannung einstellt, die sich auch über einen längeren Zeitraum nur sehr langsam verändert. Bei den Silbersulfid-Dünnschichten hingegen ist ein Abfall der EMK zu erkennen, vgl. Abb. 7.14. Hier zersetzt sich die Silbersulfid-Dünnschicht durch Abdampfen von Schwefel, zugunsten einer stabileren, silberreicheren Silbersulfid-Dünnschicht. Diese Relaxation fällt bei den Silbersulfid-Dünnschichten sofort ins Gewicht, da deutlich weniger Masse an Silbersulfid, was einer verminderten Menge an Silber entspricht, vorhanden ist.

Dadurch lässt sich der deutlich schnellere Abfall der EMK während der Relaxation erklären. Eine quantitative Auswertung sieht wie folgt aus: Silbersulfid zersetzt sich nach folgender Zersetzungsgleichung:



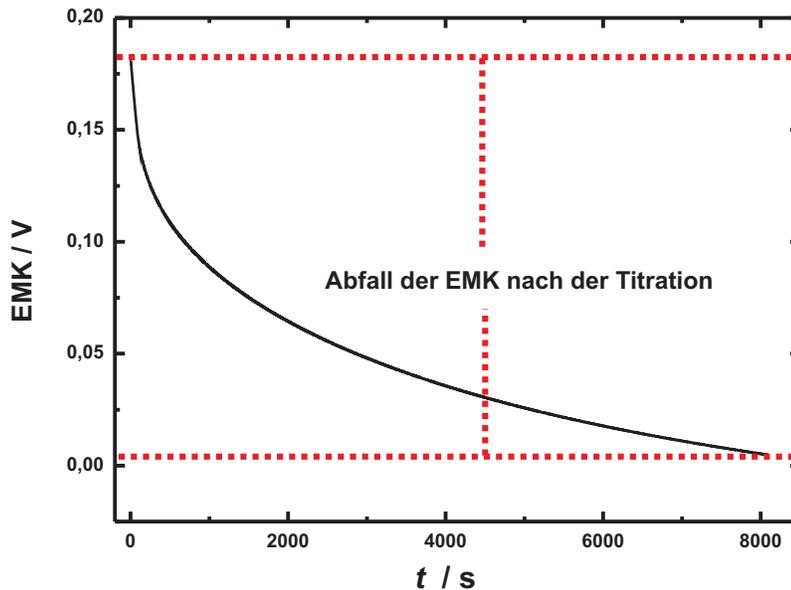


Abb. 7.14: Relaxation der EMK einer 53 nm dicken Silbersulfid-Dünnschicht nach der coulometrischen Festphasen-Titration.

Geht man von der ermittelten Phasenbreite für die 53 nm dicke Silbersulfidschicht ( $V = 4,55 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$ ) aus, die  $9,39 \cdot 10^{-3}$  beträgt, so ergibt sich, dass 6 nmol Silbersulfid zersetzt werden müssen um die gesamte Phasenbreite zu durchlaufen und die Silbersulfidschicht im Gleichgewicht mit Silber vorliegt.

### 7.6.3 Interpretation des Verlaufs der EMK während des Aufheizens

Der Verlauf der EMK während des Aufheizens auf  $\vartheta = 160 \text{ °C}$  ist für alle Silbersulfid-Dünnschichten bis zu der kritischen Dicke, bei der sich die Phasenbreite erhöht, identisch. Zum Vergleich sind in Abb. 7.15 die Aufheizphasen von drei verschiedenen Proben unterschiedlicher Schichtdicken gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass die Silbersulfidschichten bei  $\vartheta = 160 \text{ °C}$  einen unterschiedlichen Silbergehalt aufweisen, da die Zellspannungen voneinander abweichen. Dies sollte (auf Grund einer identischen Präparation) nicht aus dem Syntheseprozess herrühren. Betrachtet man die konstanten Zellspannungen genauer, so lässt sich erkennen, dass die dünnste Silbersulfidschicht (31 nm) nach dem Aufheizen eine Zellspannung von 0 mV aufweist, was dem Gleichgewicht mit Silber entspricht. Die beiden anderen Schichten (44 nm und 53 nm) zeigen nach dem Aufheizen hingegen eine Zellspannung, die von 0 mV verschieden ist (44

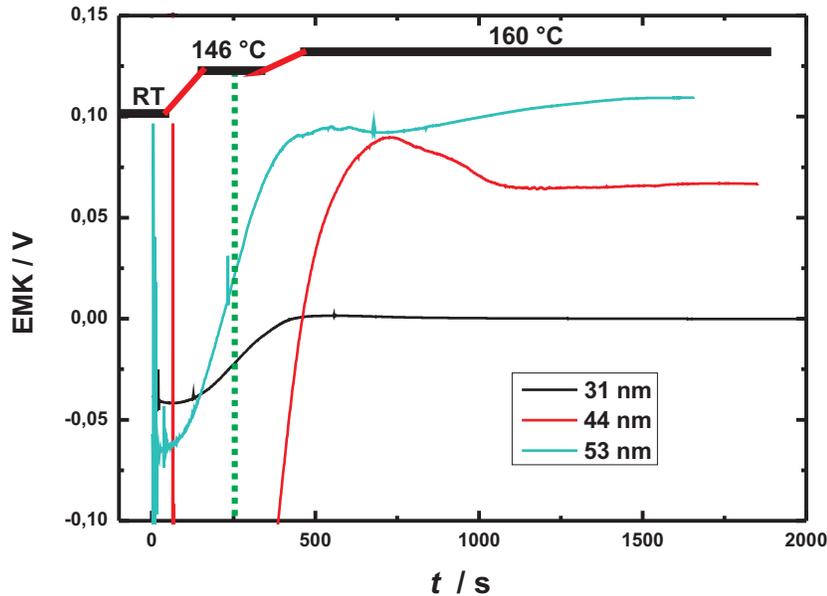


Abb. 7.15: Verlauf der EMK während des Aufheizens von Raumtemperatur auf 160 °C für drei  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Schichten verschiedener Schichtdicken (31 nm, 46 nm und 53 nm).

nm ca. 60 mV und 53 nm ca. 100 mV). Daraus lässt sich folgern, dass für eine Temperatur von  $\vartheta = 160\text{ °C}$  diese beiden Schichten nicht mit Silber im Gleichgewicht stehen. Natürlich ist es auch hier möglich, dass die Schichten durch Zersetzung silberreicher werden, aber dann einen konstanten Silbergehalt erreichen. Daraus lässt sich schließen, dass mit steigender Schichtdicke die Silbersulfidschichten stabiler werden und sich nicht gleich zersetzen und im silberreichsten Zustand vorliegen, der für die Dünnschicht-Struktur am günstigsten scheint. Der Verlauf der EMK vor der Umwandlungstemperatur des Silberiodids bei  $\vartheta = 146\text{ °C}$  (aufgrund des hohen Zellwiderstands) lässt sich nicht deuten und ist als Artefakt zu betrachten, das in Abb. 7.15 bis zu einer gewissen Zeit mit starken EMK-Sprüngen zu sehen ist.

#### 7.6.4 Diskussion des Verlaufs der EMK während der Phasenumwandlung

Der Verlauf der EMK wurde während des Aufheizens von  $\vartheta = 170\text{ °C}$  auf  $\vartheta = 180\text{ °C}$  beobachtet, um den Einfluss der Phasenumwandlung des Silbersulfids zu bestimmen. Diese ist exemplarisch für die 37 nm, 88 nm und 160 nm dicken Silbersulfidschichten in Abb. 7.16 gezeigt.

Aus den Verläufen der EMK für die verschiedenen Schichtdicken ist ein anderes Verhalten zu erkennen als bei den Volumenproben, die nach der Umwandlung eine konstante

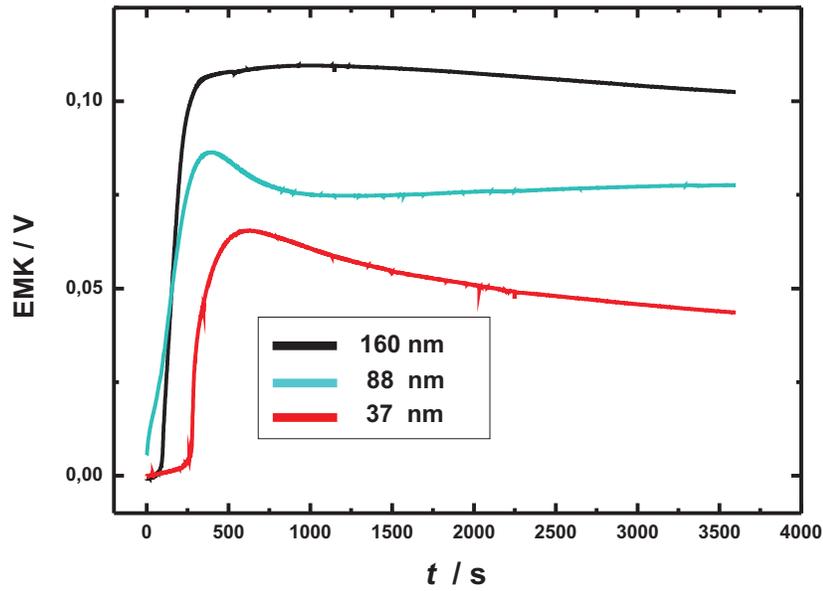


Abb. 7.16: Verlauf der EMK während der Phasenumwandlung.

Zellspannung von ca.  $U_Z = 200$  mV zeigen und in deren Fall aus silberreichem  $\alpha$ -Silbersulfid silberarmes  $\beta$ -Silbersulfid entsteht, siehe Abb. 7.17.

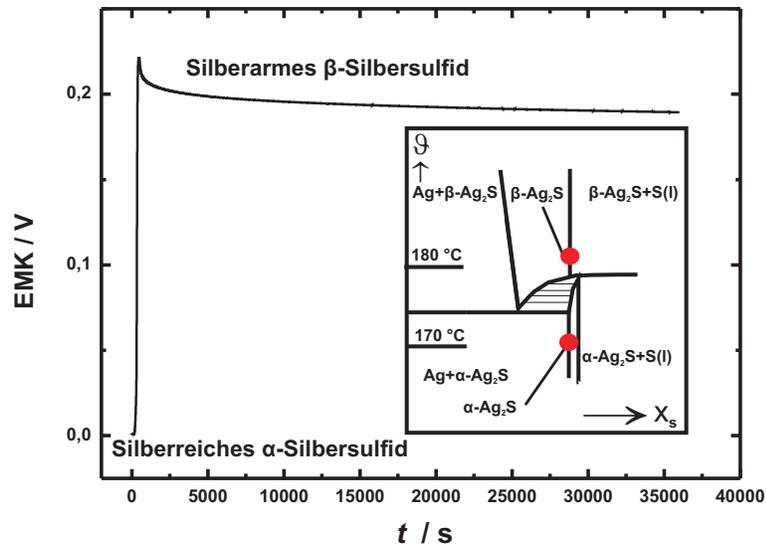


Abb. 7.17: Verlauf der EMK einer Volumenprobe während der Phasenumwandlung.

Bei den Dünnschichten verhält es sich anders, mit abnehmender Schichtdicke erreichen diese eine immer geringere Ausgangszellspannung. Die Gründe hierfür können zum einen schon in der  $\alpha$ -Silbersulfidphase liegen. Es ist möglich, dass diese bereits eine deutlich höhere Phasenbreite als die Volumenproben besitzen. Dies konnte leider aufgrund des geringen Silber-Diffusionskoeffizienten und des hohen Zellwiderstands nicht experimentell ermittelt werden. Auch ist es denkbar, dass sich die Phasenbreite selbst, in den silberreichen Bereich verschiebt und deshalb nicht mehr so hohe Zellspannungen nach der Phasenumwandlung erreicht werden können, wie es zu erwarten wäre. Auch ist wieder die stärkere Relaxation bei den dünnen Silbersulfidschichten zu erkennen, die darauf hindeutet, dass die dünnen Schichten im thermodynamisch günstigeren Gleichgewicht mit Silber oder im silberreichen Zustand vorliegen.

### 7.6.5 Ergebnisse der EMK-Messung mit einer weiteren EMK-Sonde

Die Messung der EMK mit einer weiteren Sonde diente zur Überprüfung, ob überhaupt die gesamte Silbersulfidschicht titriert wird und nicht nur der Bereich unter dem Silberiodid. In Abb. 7.18 ist der Verlauf dieser Messung gezeigt.

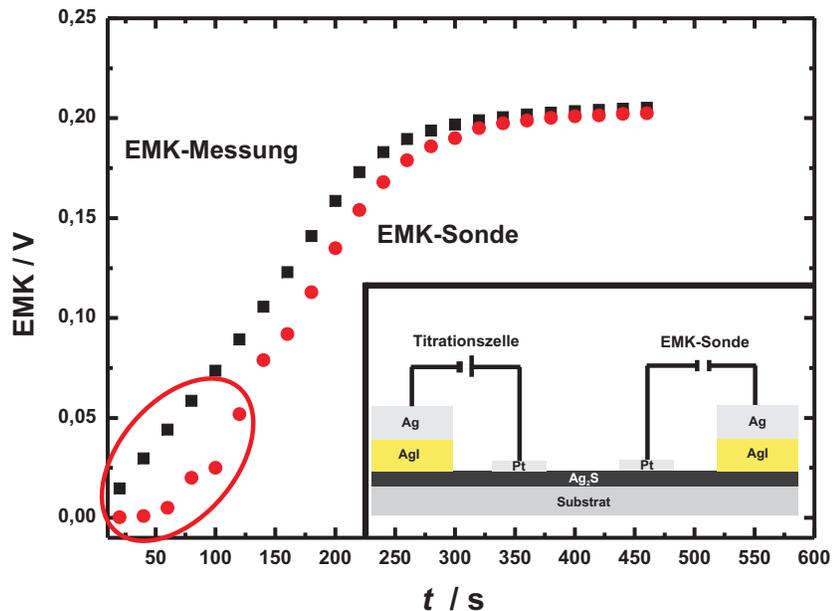


Abb. 7.18: Verlauf der beiden EMK während der Messung mit einer weiteren EMK-Sonde.

Es ist zu beobachten, dass die EMK der Sonde zu Beginn der Messung langsamer und erst nach 60 s mit der gleichen Steigung verläuft. Der Grund für diesen verlangsamten Anstieg ist die Tatsache, dass zu Beginn der Bereich in der Nähe der Silberiodidtablette

bevorzugt titriert wird. Auch ist der Diffusionskoeffizient der silberreichen Schicht niedriger als der Diffusionskoeffizient der silberarmen Silbersulfidschicht, was zu einer Verlangsamung des Anstiegs der Sonden-EMK führt. Ist dieser Bereich durchlaufen, gleichen sich die beiden EMK an, und es ist eindeutig zu erkennen, dass sich die gesamte Silbersulfidschicht titrieren lässt und nicht nur die Grenzfläche zwischen dem Silberiodid und der Silbersulfidschicht.

## 7.7 Diskussion der coulometrischen Festphasen-Titration der Silbersulfidschichten mit einer aufgedampften Goldschicht

Zu Beginn dieser Messreihe wurde der Verlauf der EMK während des Aufheizens verfolgt, siehe Abb. 7.19. Zunächst steigt die EMK an, was auf die Silberleitfähigkeitserhöhung des Silberiodids ab  $\vartheta = 146\text{ °C}$  zurückzuführen ist. Der nächste Anstieg (ca. bei 750 s) beruht auf der Phasenumwandlung des Silbersulfids bei  $\vartheta = 176\text{ °C}$ . Interessant ist das Verhalten der beiden Schichten bei der Temperatur von  $\vartheta = 200\text{ °C}$ . Hier verhält sich die Silbersulfidschicht ohne Gold normal, d.h. sie relaxiert von ihrem Startwert, der bei ca.  $U_Z = 120\text{ mV}$  liegt, auf ca.  $U_Z = 80\text{ mV}$  nach 30 min.

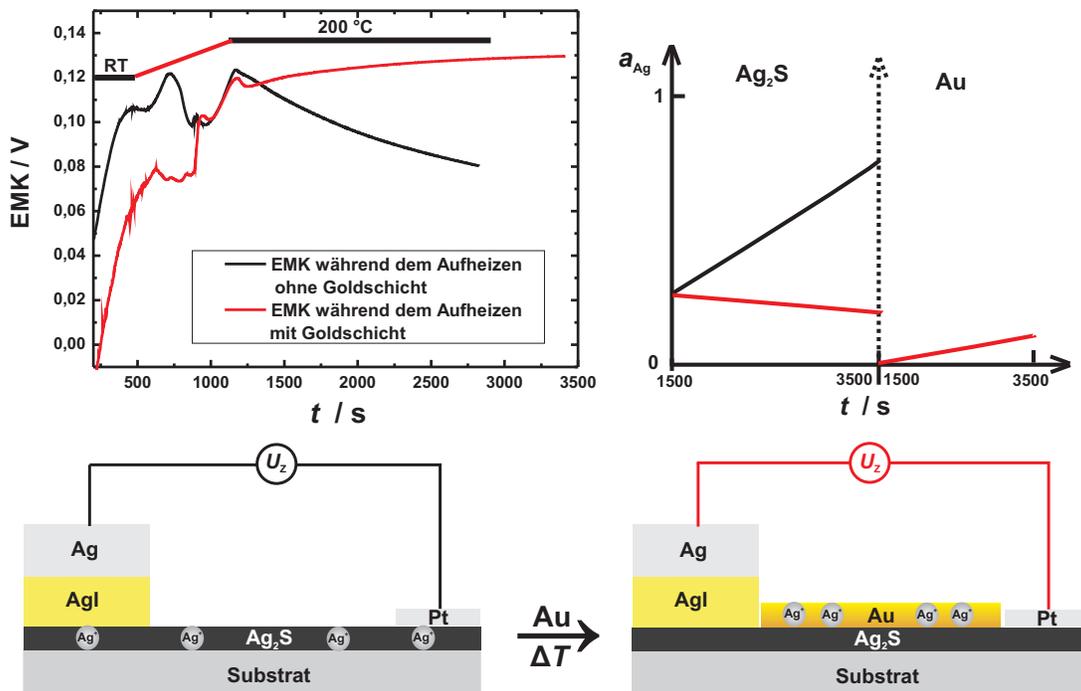


Abb. 7.19: Verlauf der EMK und der Aktivitäten von Silber in Silbersulfid und Silbersulfid mit aufgedampfter Goldschicht, sowie ein Schema zur Verarmung der Silbersulfidschicht an Silber, bei vorhandener aufgedampfter Goldschicht.

Die EMK der Silbersulfidschicht mit aufgedampfter Goldschicht hingegen steigt ein wenig von ihrem Anfangswert, der ca.  $U_Z = 120$  mV beträgt, auf ca.  $U_Z = 130$  mV an. Das Verhalten lässt sich durch die negative Freie Legierungsbildungsenthalpie  $\Delta G_{\text{Leg}}$  erklären [36]. Diese sorgt dafür, dass die Silbersulfidschicht an Silber verarmt und den Wert für die Zellspannung dadurch beeinflusst, siehe Abb. 7.19.

Dies erklärt, dass die Silbersulfidschichten mit aufgedampfter Goldschicht eine höhere Zellspannung erreichen und nicht in einen silberreichen Zustand relaxieren. Nach dem Aufheizvorgang wurden die Festkörperzellen kurzgeschlossen und der Verlauf der Stromstärke verfolgt, siehe Abb. 7.20.

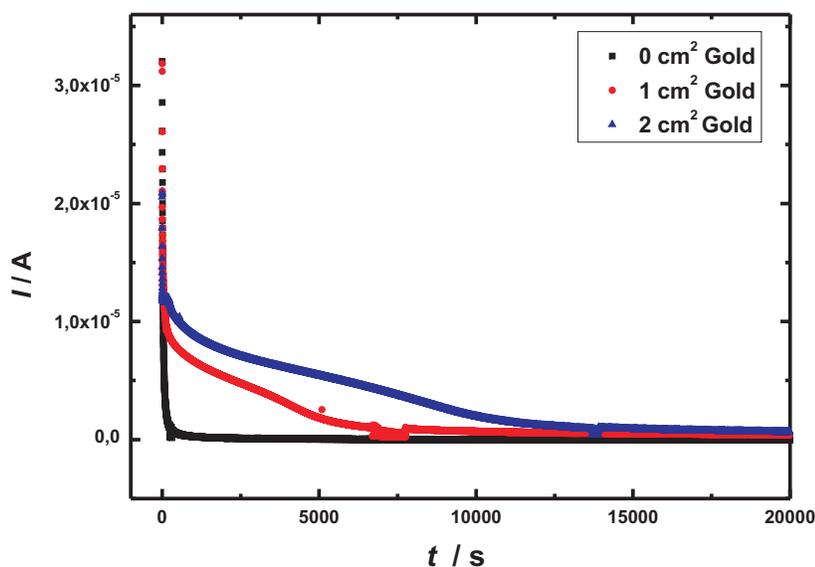


Abb. 7.20: Abfall der Stromstärke nach dem Kurzschließen der Titrationszelle.

Damit anschließend die coulometrische Festphasen-Titration durchgeführt und ein erster Hinweis auf die erhöhte Speicherkapazität an Silber gewonnen werden kann. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass durch die aufgebrachtten Goldschichten die Kapazität Silber zu speichern, deutlich erhöht wird. Auch dieses Phänomen lässt sich mit der Anreicherung der Silberionen bzw. -atome (die Elektronen werden an das Leitungsband oder beim Gold an das Elektronengas abgegeben und sind deshalb in Abb. 7.21 nicht gezeigt) an der Grenzfläche zur Goldschicht erklären. Hier kommt es zur Legierungsbildung zwischen den beiden Metallen (auf Grund der negativen Freien Legierungsbildungsenthalpie) und zur erhöhten Aufnahme von Silber und somit einem länger anhaltenden Silber- und Elektronen-Strom.

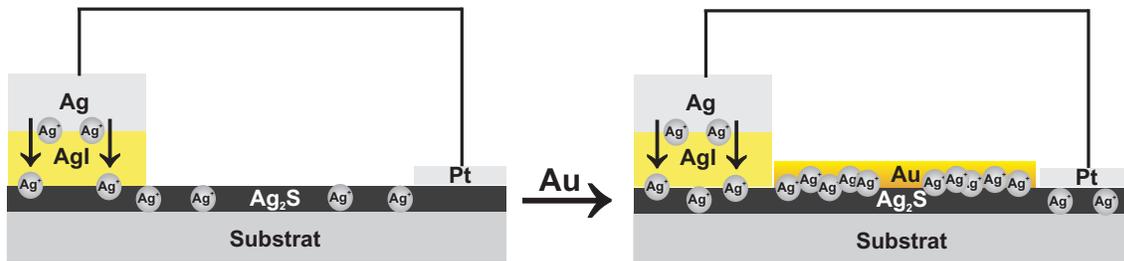


Abb. 7.21: Schema zur Anreicherung von Silber an der Silbersulfid/Gold-Grenzfläche.

Anschließend wurde, nachdem der Stromfluss zum Erliegen gekommen war, mit der eigentlichen coulometrischen Festphasen-Titration begonnen. Die Verläufe der EMK für die Titration sind in Abb. 7.22 gezeigt.

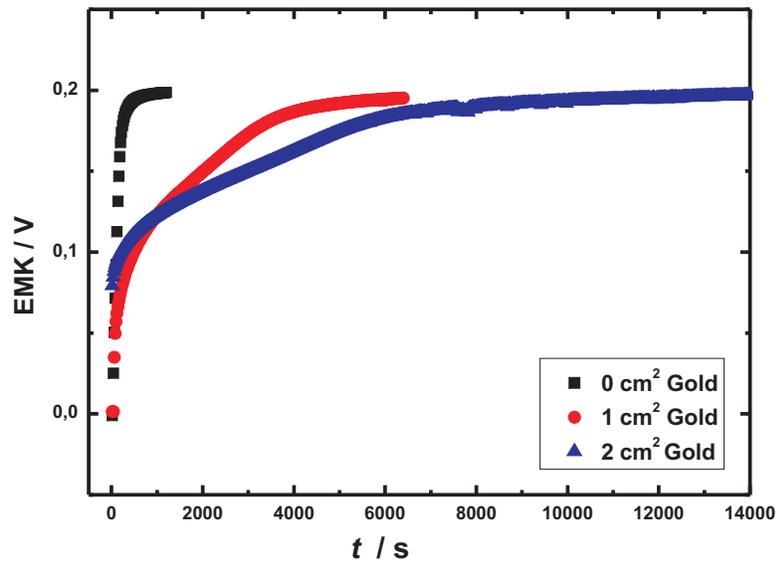


Abb. 7.22: Coulometrische Festphasen-Titration einer Silbersulfidschicht ohne, mit 1 cm<sup>2</sup> und 2 cm<sup>2</sup> aufgedampfter Goldschicht.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kurven einen sehr unterschiedlichen Verlauf aufweisen und die Zeit, bis die Zersetzungsspannung erreicht ist, stark voneinander abweicht. Die daraus resultierenden Werte für die Phasenbreiten dieser drei Proben sind in Abb. 7.23 gezeigt. Der Gehalt an gespeichertem Silber ist für die mit 1 cm<sup>2</sup> Gold bedampfte Silbersulfidschicht um eine Größenordnung höher als die für die reine Silbersulfidschicht. Die aufgebrauchte zweite Goldfläche verdoppelt diesen Wert. Es ist zu erkennen, dass die aufgebrauchte Goldfläche einen großen Einfluss auf die Phasenbreite ausübt, wobei korrek-

terweise von einer scheinbaren Phasenbreite gesprochen werden muss, da sich die eigentliche Phasenbreite für das Silbersulfid nicht verändert. Es kommt lediglich ein Teil, der insgesamt gesehen dominiert, durch die neu entstandene Gold/Silbersulfid-Grenzfläche und die Legierungsbildung im Goldvolumen hinzu. Theoretisch kann dieses Phänomen wie folgt betrachtet werden: In Abb. 7.24, Bild a), ist die reine Silbersulfidfläche gezeigt. Diese zeigt eine normale Phasenbreite. Wird anschließend eine Goldfläche von  $1 \text{ cm}^2$  auf die Silbersulfidschicht aufgebracht, Bild b), erhöht sich die Phasenbreite um das Zehnfache, durch Legierungsbildung und Anreicherung von Silber an der Gold/Silbersulfid-Grenzfläche. Wird abschließend eine weitere  $1 \text{ cm}^2$  große Goldfläche aufgebracht, so dass die gesamte Goldfläche  $2 \text{ cm}^2$  beträgt, siehe Bild c, so verdoppelt sich die Phasenbreite von der einfach bedampften zur zweifach bedampften Goldprobe. Die Konzentration von Silber in der Goldschicht steigt von 0 auf einen Wert von ca.  $c_{\text{Ag}} = 0,046 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  vgl. Abb. 7.23.

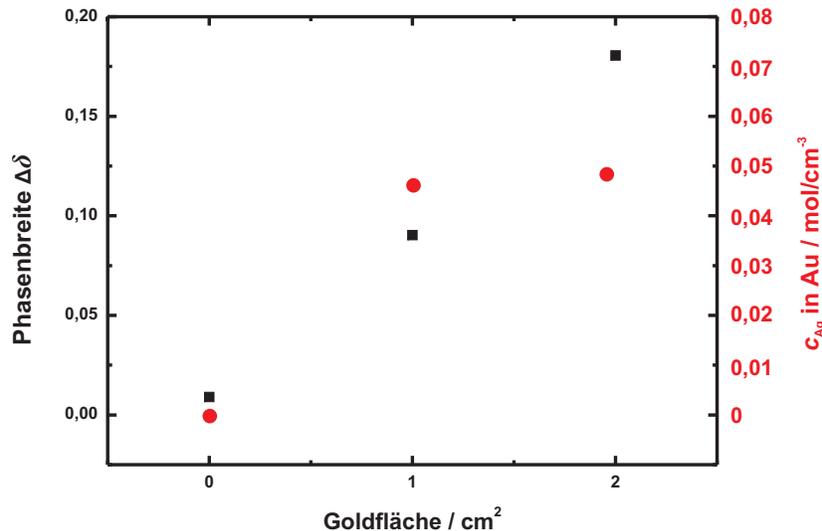


Abb. 7.23: Auftragung der Phasenbreiten und der Silberkonzentrationen im Gold gegen die verschieden großen Goldflächen.

Um zu klären, ob es sich um eine der Goldfläche direkt proportionale Steigerung der Phasenbreite handelt, wurde noch eine Messreihe mit drei Goldschichten durchgeführt. Die Auswertung dieser Phasenbreiten und Konzentrationen ist in Abb. 7.25 gezeigt. Hier beträgt die erste Phasenbreite 0,152 und steigt linear auf einen Wert von 0,435 bei der dritten Goldfläche. Eine Fehlerrechnung dieser Messung ist im Anhang dargestellt.

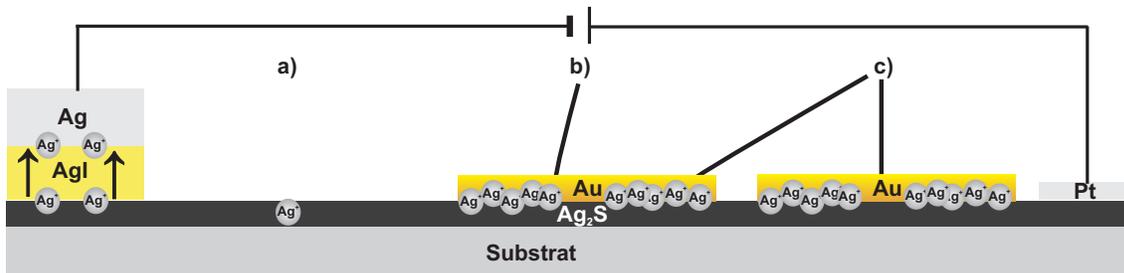


Abb. 7.24: Schema der Anreicherung und Legierungsbildung an der Gold/Silbersulfid-Grenzfläche.

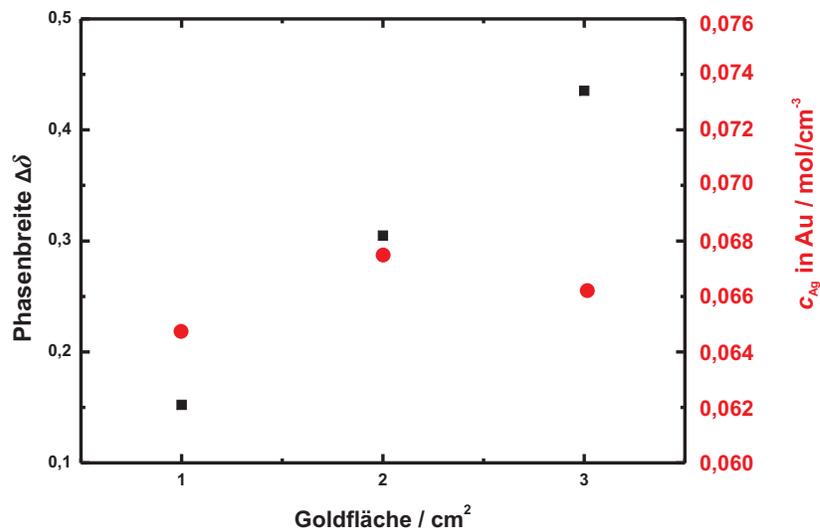


Abb. 7.25: Phasenbreiten und Silberkonzentrationen im Gold in Abhängigkeit der Goldfläche.

Die Konzentration von Silber in Gold beträgt ca.  $c_{\text{Ag}} = 0,067 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  vgl. Abb. 7.25. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich bei einer Silbersulfidschicht, auf die eine Goldschicht aufgebracht wird, die scheinbare Phasenbreite um mehr als eine Größenordnung erhöht und mit zunehmender Fläche proportional steigt.

Abschließend soll in diesem Unterkapitel noch geklärt werden, ob die Dicke der Goldschicht einen Einfluss auf die scheinbare Phasenbreite hat. Dazu wurden 25 nm, 50 nm und 100 nm dicke Goldschichten (jeweils 1 cm<sup>2</sup> Fläche) auf die Silbersulfidschicht aufgebracht und die Phasenbreite mittels einer coulometrischen Festphasen-Titration ermittelt. Die Verläufe der EMK während der Titration sind in Abb. 7.26 gezeigt. Das Ergebnis der Phasenbreiten ist in Abb. 7.27 dargestellt.

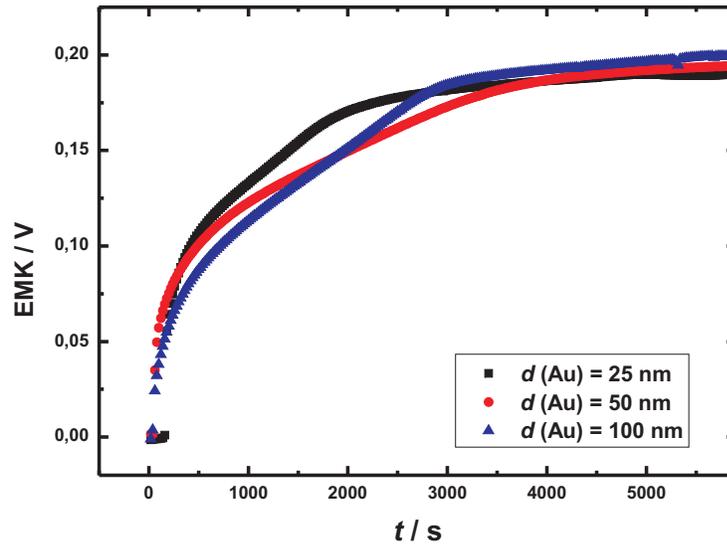


Abb. 7.26: Verlauf der EMK während der coulometrischen Festphasen-Titration bei unterschiedlichen Gold-Schichtdicken.

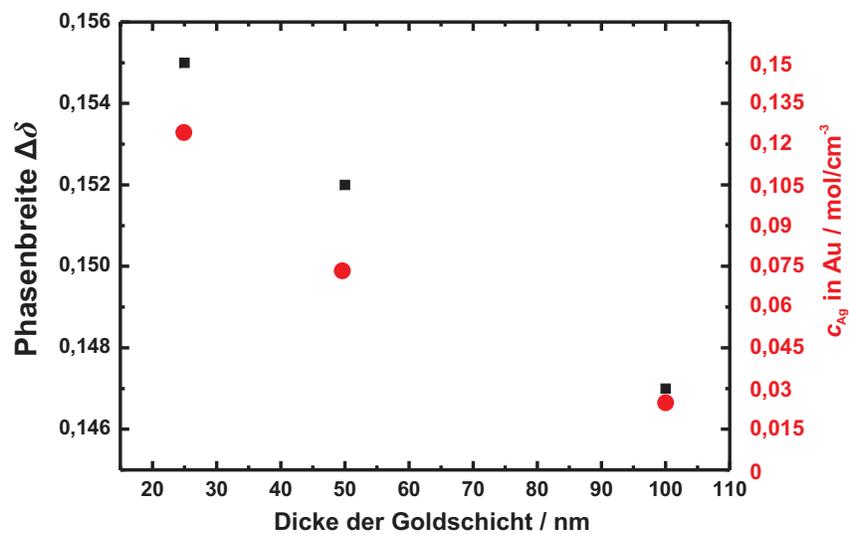


Abb. 7.27: Auftragung der Phasenbreiten und der Silberkonzentrationen im Gold gegen die Goldschichtdicke.

Deutlich zu erkennen ist, dass die Dicke der Goldschicht im Gegensatz zur Fläche nur einen marginalen Effekt auf die Phasenbreite zeigt. Die 25 nm dicke Goldschicht zeigt

die größte und die 100 nm dicke Schicht die niedrigste Phasenbreite. Dies lässt sich mit dem niedrigen Silberdiffusionskoeffizienten in Gold erklären, der bei einer Temperatur von  $\vartheta = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  bei ca.  $3,4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  liegt [171–173]. In Abb. 7.28, Bild a), ist der Zustand vor der coulometrischen Festphasen-Titration gezeigt. Die Goldschicht und die Grenzfläche sind mit Silber angereichert. Auf Grund des größeren Volumens können die dickeren Schichten auch mehr Silber speichern, in Abhängigkeit der kurzgeschlossenen Zeit. Wird nun die Zelle titriert und Silber ausgebaut, ist das im Fall des in der Grenzfläche gespeicherten Silbers kein Problem. Dieses Gebiet ist als Silberreservoir anzusehen und wird rasch entleert. Die Verarmung dieser Region an Silber, wird mit Silber aus der Goldschicht kompensiert. Dieses Silber benötigt, in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Silber in Gold, eine gewisse Zeit [171–173]. Ist diese Titrationszeit so gewählt, dass immer ausreichend Silber nachgeliefert wird, kann mit der Titration fortgefahren werden, siehe Abb. 7.28, Bild b).

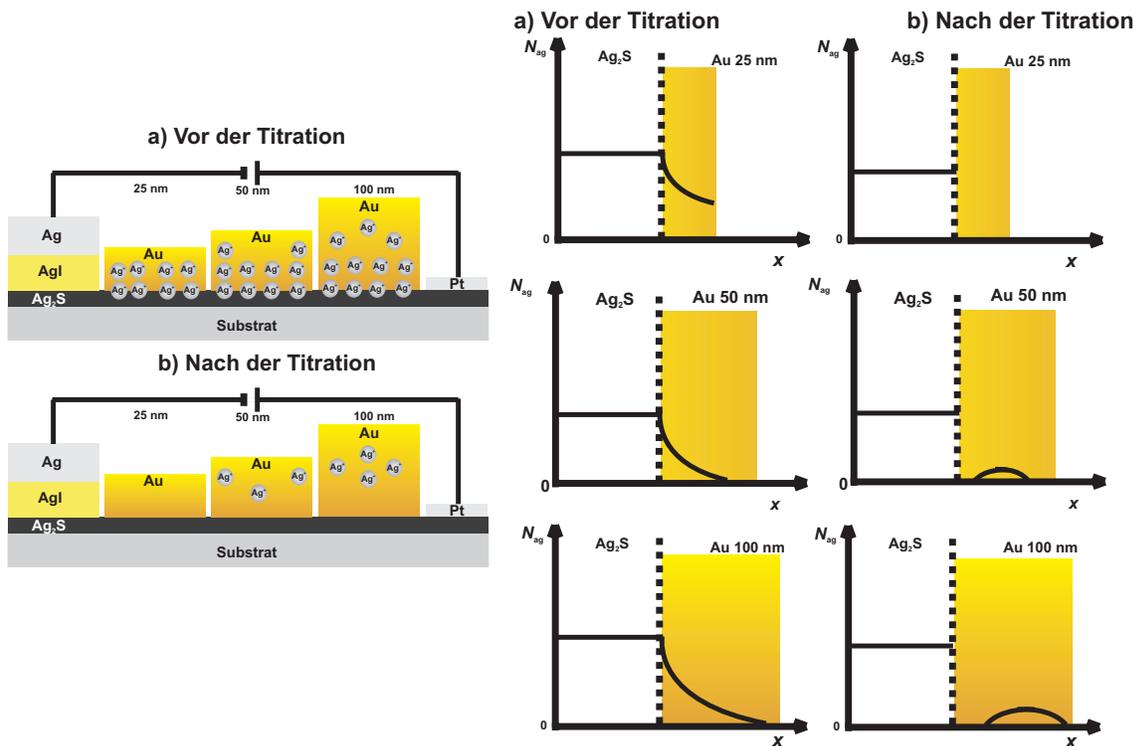


Abb. 7.28: Schema zum Silberausbau der verschieden dicken Goldschichten.

Bei der 25 nm Goldschicht ist dies kein Problem; der Diffusionskoeffizient ist hinreichend hoch, um Silber während der Titrationszeit bereitzustellen und das Reservoir zu entleeren. Wird die Goldschicht aber dicker, so reicht die Beweglichkeit des Silbers in Gold nicht aus, um immer genug Silber aus der Goldschicht nachzuliefern, und deshalb sinkt die scheinbare Phasenbreite, obwohl vom Goldvolumen mehr Silber hätte gespeichert werden müssen. Bei der 100 nm dicken Goldschicht kommt dieses Phänomen noch mehr zum

Tragen, da das Silber immer weiter durch das Gold diffundieren muss. Hieraus lässt sich erkennen, dass die Goldschicht mit einer Dicke von 25 nm die höchste Silberkonzentration enthält ( $c_{\text{Ag}} = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) und diese bis zur 100 nm dicken Goldschicht ( $c_{\text{Ag}} = 0,029 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) kontinuierlich sinkt, vgl. Abb. 7.27.

## 7.8 Interpretation der Experimente zum elektrochemischen Legieren

Um die Möglichkeit des reversiblen elektrochemischen Legierens dünner Goldschichten zu untersuchen, mussten Methoden gewählt werden, die entweder erlauben die chemische Zusammensetzung der Probe zu bestimmen oder die optisch auf eine Veränderung der Goldschicht hinweisen. In dieser Arbeit konnte dies erfolgreich ex situ mittels XRD, optischer Lichtmikroskopie sowie Kontaktwinkel und in situ mittels optischer Mikroskopie im Mikromessstand und mittels EDX-Messungen gezeigt werden. Die Homogenität der Legierungsbildung wurde mittels SIMS und XPS belegt. In den folgenden Unterkapiteln sollen die vorgestellten Resultate interpretiert und diskutiert werden.

### 7.8.1 Interpretation der XRD Ergebnisse

Die Beobachtung des elektrochemische Legierens mittels XRD, basiert auf der Vegard'schen Regel, welche die lineare Verschiebung der Reflexe einer Legierung mit sich ändernder chemischer Zusammensetzung beschreibt. Eine vollständige Auswertung über die Vegard'sche Regel konnte nicht durchgeführt werden, da eine exakte, quantitative Beschreibung des Legierungssystems nicht möglich ist. Zur Auwertung wurden die Diffraktogramme einer reinen, einer titrierten und rüctitrierten Goldschicht (100 nm dick) im Bereich um den (111)-Reflex des Goldes aufgenommen und anschließend die Reflexlagen bestimmt. Aus der Halbwertsbreite und der Intensität der Reflexe lassen sich leider keine Rückschlüsse ziehen. In Abb. 7.29 sind die Ausschnitte der ermittelten Diffraktogramme gezeigt. Sie wurden einzeln ausgewertet, und mittels Anpassung an ein Voigt-Profil wurde die Reflexlage bestimmt. In Abb. 7.30 ist der (111)-Reflex der reinen Goldschicht gezeigt. Der blaue Balken beschreibt die Lage des (111)-Reflex des Goldes aus der Literatur.

Es ist zu sehen, dass der Reflex verschoben ist. Dies lässt sich mit einer Fehlkalibration des XRD erklären und ist als Offset in allen Diffraktogrammen zu erkennen. In Abb. 7.31 ist das Ergebnis für die über die Phasenbreite des Silbersulfids hinaus mit Silber titrierte Goldschicht zu sehen. Es ist zu erkennen, dass der Reflex auf Grund der Legierungsbildung verschoben ist. Für die reine Goldschicht beträgt die Reflexlage  $2\theta = 38,32^\circ$  und liegt nach der Titration bei  $2\theta = 38,27^\circ$ . Der Literaturwert für eine reine Goldschicht liegt bei  $2\theta = 38,27^\circ$  [164] und für eine reine Silberschicht bei  $2\theta = 38,10^\circ$ .

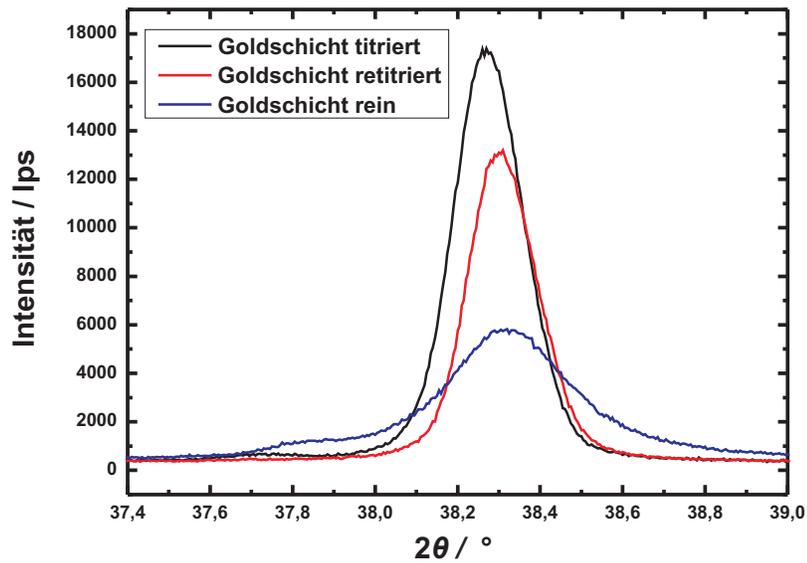


Abb. 7.29: (111)-Reflex des Goldes für die verschiedenen elektrochemisch legierten Goldschichten.

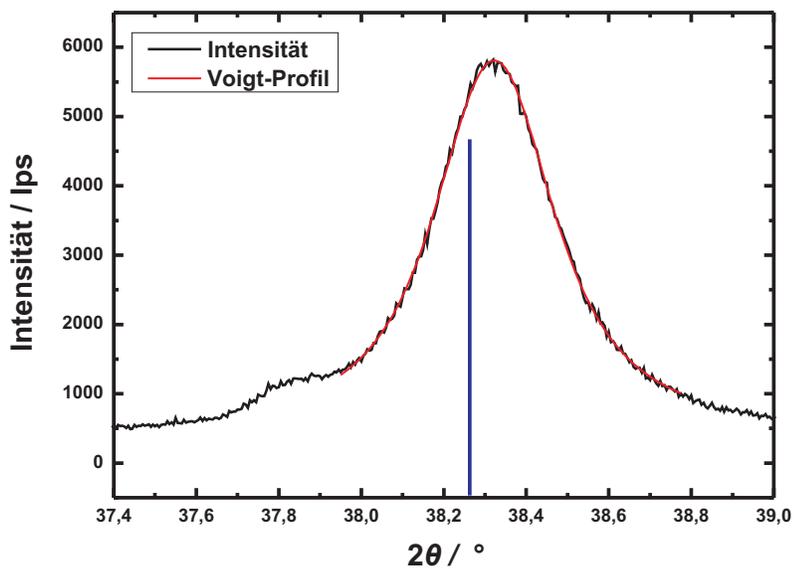


Abb. 7.30: (111)-Reflex einer reinen (unlegierten) Goldschicht.

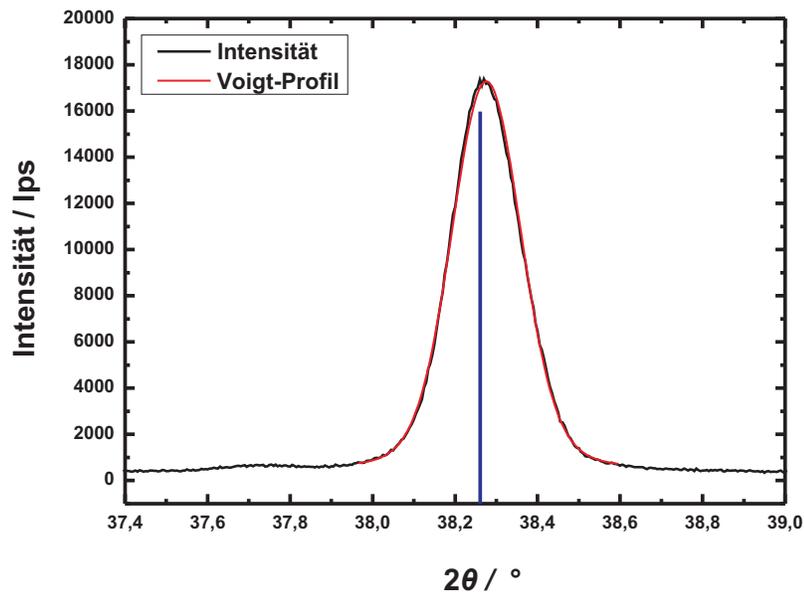


Abb. 7.31: (111)-Reflex einer titrierten Goldschicht.

Anhand der Bestimmung der Reflexlagen lässt sich zeigen, dass die Reflexe durch die Titration mit Silber, gemäß der Vegard'schen Regel, in Richtung des Silberreflexes verschoben werden. Es lässt sich quantitativ die Silbermenge bestimmen, die in die Probe hineintitriert wurde. Diese beträgt bei 5000 Schritten mit einer Stromstärke von  $I = 1 \mu\text{A}$ , ca. einem Wert von 51 At% Silber in der Goldschicht. Doch laut der Vegardschen Regel für das Gold-Silber System müsste es zur größten Abweichung des Gitterparameters kommen, das zur größten Reflexverschiebung führt [168]. Eine genaue quantitative Auswertung gemäß der Vegardschen Regel ist aber nicht möglich, da bei den in-situ EDX-Messungen gezeigt werden konnte, dass nicht das gesamte hineintitrierte Silber homogen über die Legierung verteilt wird bzw. mit der Goldschicht legiert wird, sondern sich elementares Silber in der Silbersulfidschicht oder der  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$ -Grenzfläche abscheidet. In Abb. 7.32 ist das Diffraktogramm der Rücktitration gezeigt.

In diesem Diffraktogramm ist der Reflex wieder in Richtung des Literaturwertes verschoben und liegt bei  $2\theta = 38,31^\circ$ . Anhand dieser Verschiebung lässt sich deuten, dass es möglich ist, den Silbergehalt in der Goldschicht reversibel einzustellen, wobei es jedoch nicht möglich ist, die Goldschicht komplett silberfrei rückzutitrieren. Des Weiteren zersetzt sich bei jedem Titrationsschritt die Silbersulfidschicht. Auch diese Tatsache lässt sich an den Diffraktogrammen erkennen, da die Silbersulfidreflexe bei der rücktitrierten Goldschicht nicht mehr vorhanden sind, siehe Abb. 7.33.

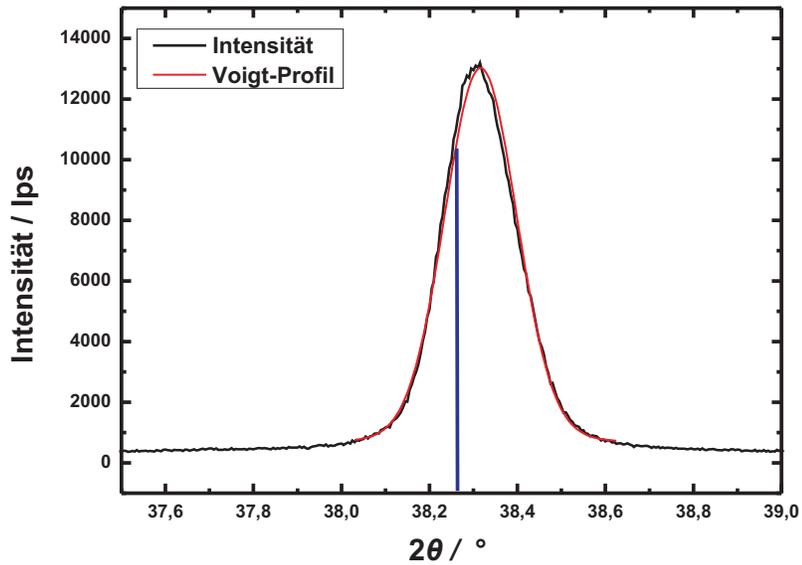


Abb. 7.32: (111)-Reflex einer rüchtitrierten Goldschicht.

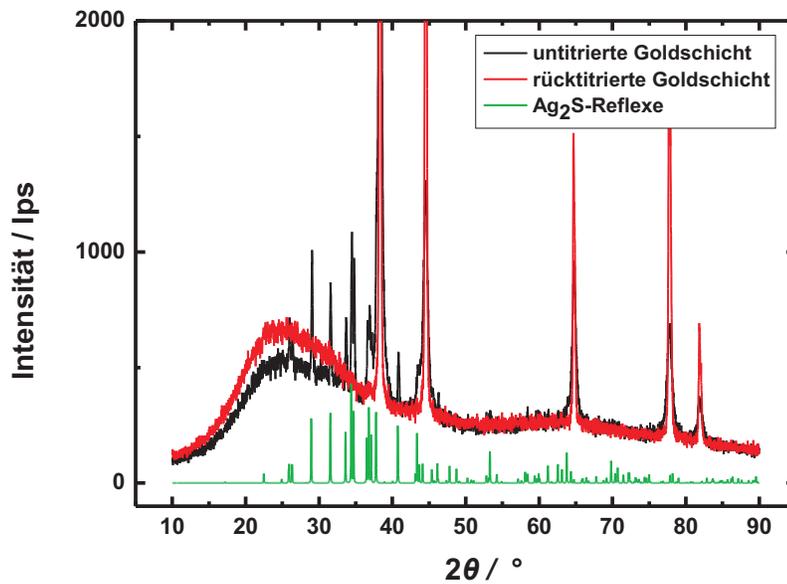


Abb. 7.33: Vergleich der Silbersulfidreflexe einer reinen und rüchtitrierten Goldschicht.

Dies erklärt den nicht vollständigen Silberausbau bei der Rücktitration. Hier kommt es vorher zur Zersetzung der Silbersulfidschicht und zum Kontaktverlust zwischen der Gold-

und der Silbersulfidschicht. Auch die negative Freie Legierungsbildungsenthalpie kann zur Zersetzung der Silbersulfidschicht bei erhöhten Temperaturen führen und eine komplett ablaufende Rücktitration verhindern.

### 7.8.2 Interpretation der Experimente mittels optischer Lichtmikroskopie

Mit der optischen Lichtmikroskopie lassen sich die Änderungen der chemischen Zusammensetzung qualitativ bestimmen. In Abb. 7.34, Reihe a), ist die Oberfläche der reinen Goldschicht gezeigt; hier lassen sich keine Silberspuren erkennen. Auf den Bildern der Reihe b) zeigen sich Silberspuren (siehe Farbkontraste in den Bildern der Reihe b), die auf Grund der Übertitration mit Silber entstanden sind. Des Weiteren lässt sich erkennen, dass das Silber nach der Titrationszeit nicht komplett homogen verteilt ist. Reihe c) zeigt die Goldschicht nach der Rücktitration, es sind keine Silberspuren an der Oberfläche mehr zu erkennen. Doch wirkt die Schicht optisch matter und dunkler als die reine Goldschicht.

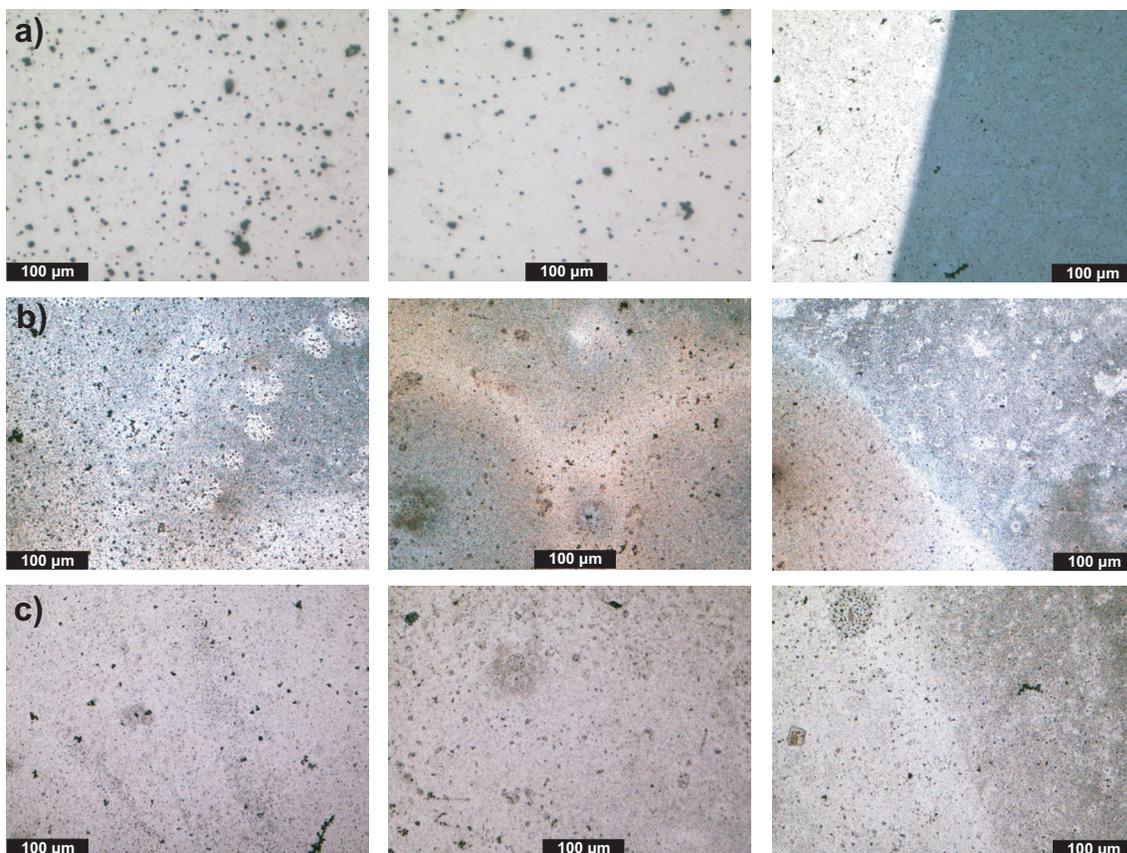


Abb. 7.34: Lichtmikroskop-Aufnahmen der reinen (Reihe a)), der titrierten (Reihe b)) und der rücktitrierten (Reihe c)) Goldschicht (Dicke 100 nm) auf Silbersulfid.

### 7.8.3 Interpretation der In situ-Messungen am Mikromesstand

Analog zur ex situ-Untersuchung am optischen Lichtmikroskop lässt sich die elektrochemische Legierbarkeit der Goldschicht auch in situ im Mikromesstand beobachten. Auch hier lassen sich keine quantitativen Aussagen über die chemische Zusammensetzung treffen. Es lässt sich lediglich optisch dokumentieren, dass die Oberfläche sich ändert und sich eine Legierung bildet.

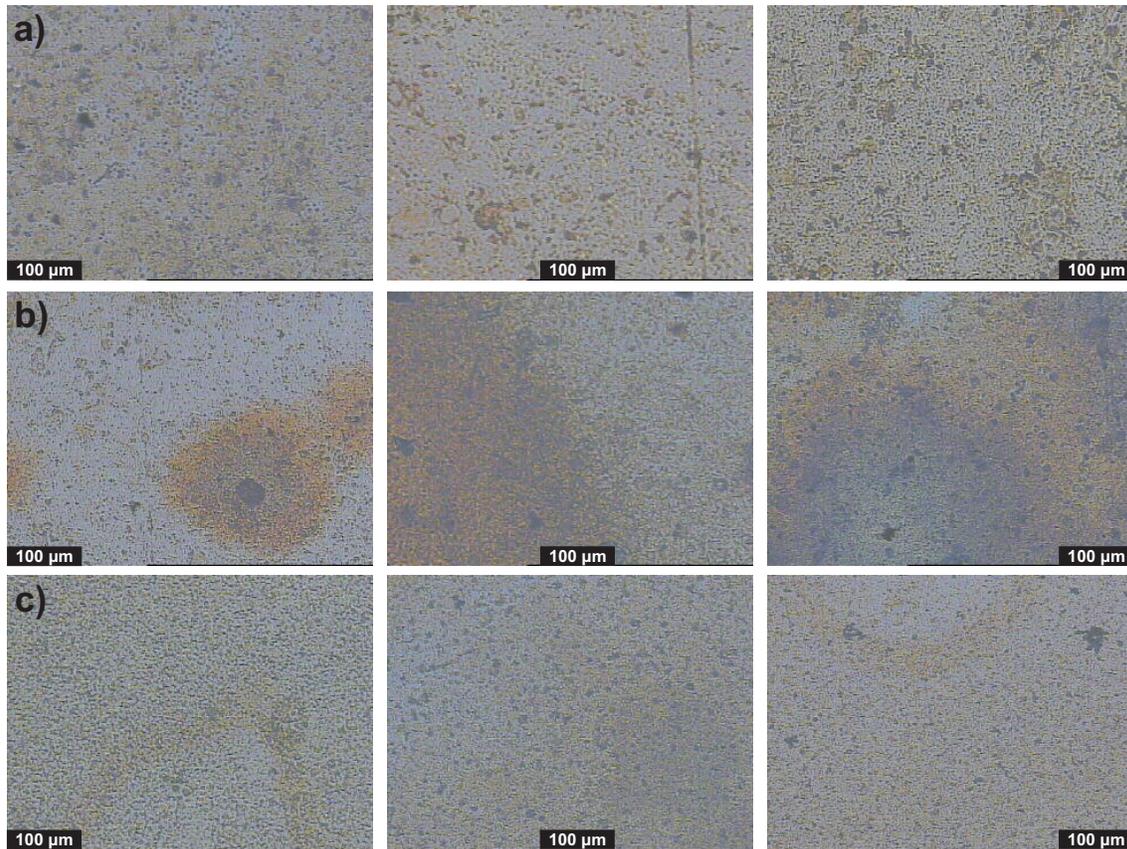


Abb. 7.35: Zusammenfassende Darstellung der Mikromesstandergebnisse, in Reihe a) ist die reine, in Reihe b) die titrierte und in Reihe c) die rücktitrierte Goldschicht (Dicke 100 nm) auf Silbersulfid dargestellt.

In Abb. 7.35 sind die Aufnahmen des Mikromesstands zusammenfassend gezeigt. In Reihe a ist die reine Goldschicht zu erkennen. Es handelt sich um dieselbe Schicht, die in Abb. 7.34 a) gezeigt ist. Diese Aufnahmen sind homogen in Farbe und Schattierung. Verglichen mit den Aufnahmen in Reihe b) (titrierte Schicht), lässt sich eine Veränderung der Oberflächenfärbung erkennen, die für eine Legierung der Goldschicht spricht. Es sind deutlich silbergraue von goldbraunen Stellen zu unterscheiden, die in den Abbildungen in Reihe c), der rücktitrierten Goldschicht, zwar noch zu erkennen sind, aber schon deutlich an Intensität verloren haben. Auch hier lässt sich also, in ähnlicher Art und Weise wie

im Fall der ex situ-Lichtmikroskopie, in situ die reversible Legierbarkeit der Goldschicht beobachten. Aber auch hier ist die Legierbarkeit nach der Rücktitration nicht vollkommen reversibel, sondern es sind noch Silberrückstände zu erkennen, siehe Schema Abb. 7.36.

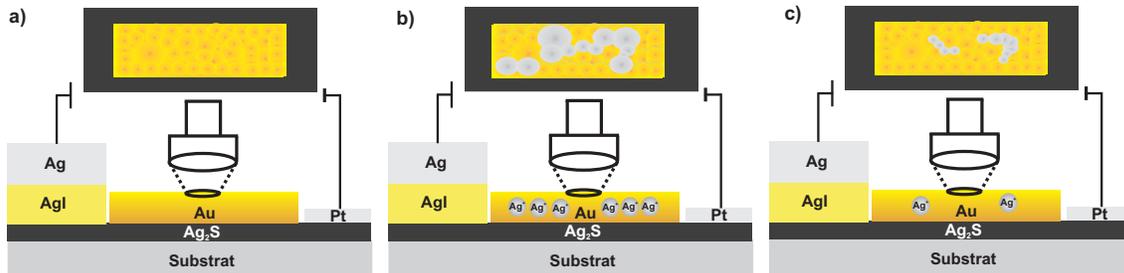


Abb. 7.36: Schema der Mikromessstandaufnahmen. Bild a) zeigt schematisch die reine, Bild b) die titrierte und Bild c) die rücktitrierte Goldschicht.

#### 7.8.4 Interpretation der Ergebnisse der In-situ-EDX-Messungen

Um die (partiell) reversible Legierbarkeit der Goldschicht auch quantitativ in der chemischen Zusammensetzung zu untersuchen wurden EDX-Messungen in situ durchgeführt. Die Auswertung der ersten Messreihe ist schematisch in Abb. 7.37 gezeigt.

Die x-Achse der Auftragung entspricht der reinen Titrationszeit, diese ist 24 h geringer als die Zeit, die der Probenaufbau auf Betriebstemperatur ist, und die in der Abbildung zusätzlich angegeben ist (jeweils unter „Substrat“). In dieser Messreihe ist zu erkennen, dass zu Beginn der Titration bereits 16 At% Silber in der Goldschicht enthalten sind. Dieses Silber entstammt aus der Silbersulfidschicht, da der Probenaufbau schon 24 h bei einer Temperatur von  $\vartheta = 250$  °C ausgelagert war. Anschließend wurde mit der coulometrischen Festphasen-Titration begonnen. Dies lässt sich an den Silbergehalten in der Goldschicht verfolgen. Während der ersten 24 h ändert sich der Silbergehalt nur um wenige At% und steigt erst ab einer Titrationszeit von 24 h schneller an, bis zu einem Wert von 39 At% Silber nach 48 h. Die anschließende, 24 h dauernde Rücktitration führt aber lediglich zu einer Verminderung des Silbergehaltes um 5 At%. Eine Korrelation mit der quantitativen Auswertung der titrierten Silbermenge anhand des Faradayschen Gesetzes mit den Werten für die chemische Zusammensetzung aus der EDX-Messung ist nicht möglich. Bei einer Goldschicht von  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , die 100 nm dick ist, kann eine Zahl von  $5,9 \cdot 10^{17}$  Goldatomen angenommen werden. Nach 48 h Stunden Titration mit einem Strom von  $I = 1 \mu\text{A}$  müsste die Goldschicht theoretisch einen Silberanteil von 65 At% Silber aufweisen. Dieser liegt aber nach 48 h lediglich bei 39 At%, was einerseits auf die langsame Silber-Diffusion in der Goldschicht, aber zu einem deutlich größeren Teil auf der Tatsache beruht, dass jedes hineintitrierte Silberatom an der Oberfläche, an Fehlstellen, Korngrenzen des Silbersulfids

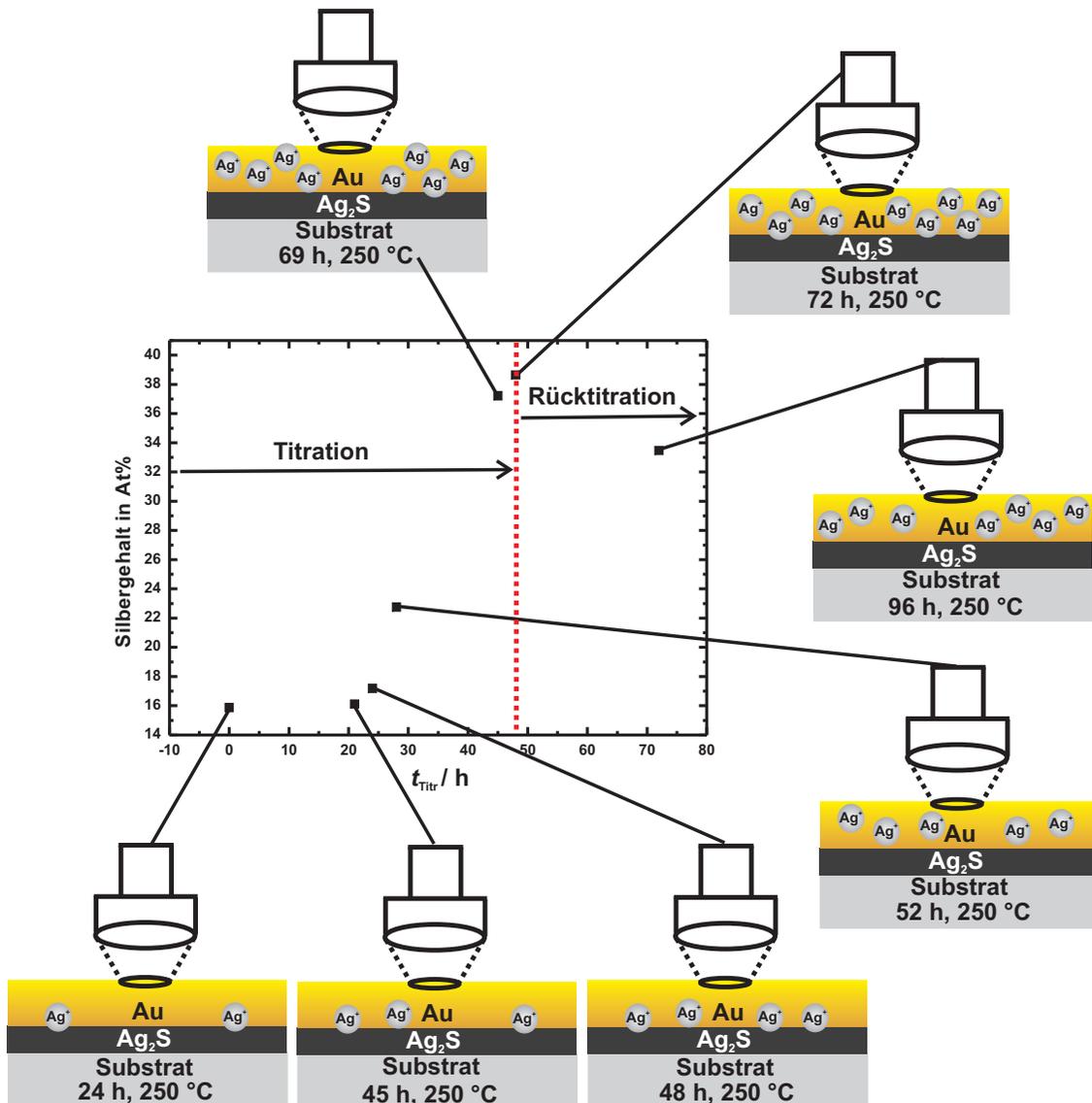


Abb. 7.37: Auftragung der in-situ EDX-Messung der ersten Messreihe.

oder an der Silberiodid/Silbersulfid-Grenzfläche atomar abgeschieden werden kann und dann für den Legierungsprozess nicht mehr zur Verfügung steht, siehe Abb. 7.38.

Dies führt zu der Diskrepanz zwischen den theoretisch berechneten und mittels EDX experimentell bestimmten Silbergehalten der Goldschicht. Ausgehend vom höchsten Silbergehalt von 39 At% müsste sich der Silbergehalt beim Rücktitrieren stärker erniedrigen, das Ergebnis wird aber durch die während der Übertitration gebildeten Silberabscheidungen verfälscht. Eine weitere Besonderheit, die zudem beachtet werden muss, ist die Tatsache, dass die Rücktitration, durch die silberarmes Silbersulfid gebildet wird, im Ultra-Hochvakuum des Rasterelektronenmikroskops zu einer schnelleren Zersetzung des Silbersulfids führt und somit nicht ungehindert möglich ist.

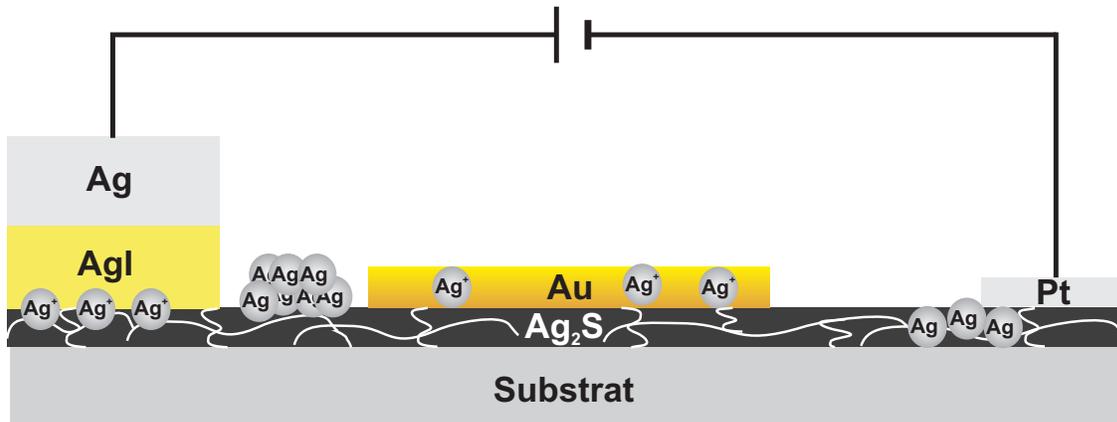


Abb. 7.38: Silberabscheidung an der Silbersulfid/Silberiodid Grenzfläche oder an Korngrenzen oder Versetzungen und an der Oberfläche.

Unter Beachtung der genannten Argumente lässt sich zeigen, dass die EDX-Messungen ein geeignetes Mittel sind, um die Änderung der chemischen Zusammensetzung in situ zu beweisen, sich aber keine quantitativen Rückschlüsse daraus ziehen lassen. Es ist jedoch möglich, den Silbergehalt der Goldschicht zu erhöhen und anschließend wieder zu erniedrigen, wobei dies nicht vollständig reversibel möglich ist, da der Rücktitrationsprozess stark gehemmt ist. Um diese Tatsache zu bestätigen, wurde eine zweite Messreihe mit veränderten experimentellen Parametern durchgeführt, siehe Abb 7.39. Bei der zweiten Messreihe wurde vor dem Aufheizen ein EDX-Spektrum aufgenommen; dieses ergibt einen Silbergehalt von 0 At%. Der zweite Schritt bestand aus dem Aufheizvorgang und einer 4 h langen Auslagerung, anschließend wurde wieder ein EDX-Spektrum aufgenommen, das einen Silbergehalt von 3 At% ergab. Anhand dieses Experiments lässt sich zeigen, dass eine Temperaturerhöhung zu einer natürlichen Legierung auf Grund der negativen Freien Legierungsbildungsenthalpie führt. Die eigentliche coulometrische Festphasen-Titration über die Phasenbreite des Silbersulfids mit Silber hinaus erfolgte in Schritt drei. Hier wurde 72 h lang Silber mit einem konstanten Strom von  $I = 1 \mu\text{A}$  in die Goldschicht hineintitriert. Anschließend konnte ein Silbergehalt von 31 At% ermittelt werden, der in Schritt vier und fünf durch die beginnende Rücktitration wieder vermindert wurde und zwar in Schritt vier auf 23 At% und in Schritt fünf auf 18 At% Silber. Auch in diesem Fall ist keine quantitative Auswertung möglich. Der Silbergehalt nach 72 h Titration hätte deutlich größer ausfallen müssen. Ebenfalls kommt es hier wieder zu Silberausscheidungen, die für die Legierungsbildung dann nicht mehr zur Verfügung stehen. Doch in dieser Messreihe ist zu erkennen, dass der Silbergehalt nach der Rücktitration um fast die Hälfte wieder gesenkt worden ist und somit ein höheres Maß an Reversibilität erreicht werden konnte, als es in der ersten Messreihe möglich war. Abschließend zu nennen ist, dass es möglich ist die coulometrische Fest-Phasen Titration in situ mittels EDX zu untersuchen. Eine exakte quantitative Aussage ist nicht möglich, aber die Reversibilität des elektrochemischen

Legierens konnte gezeigt werden.

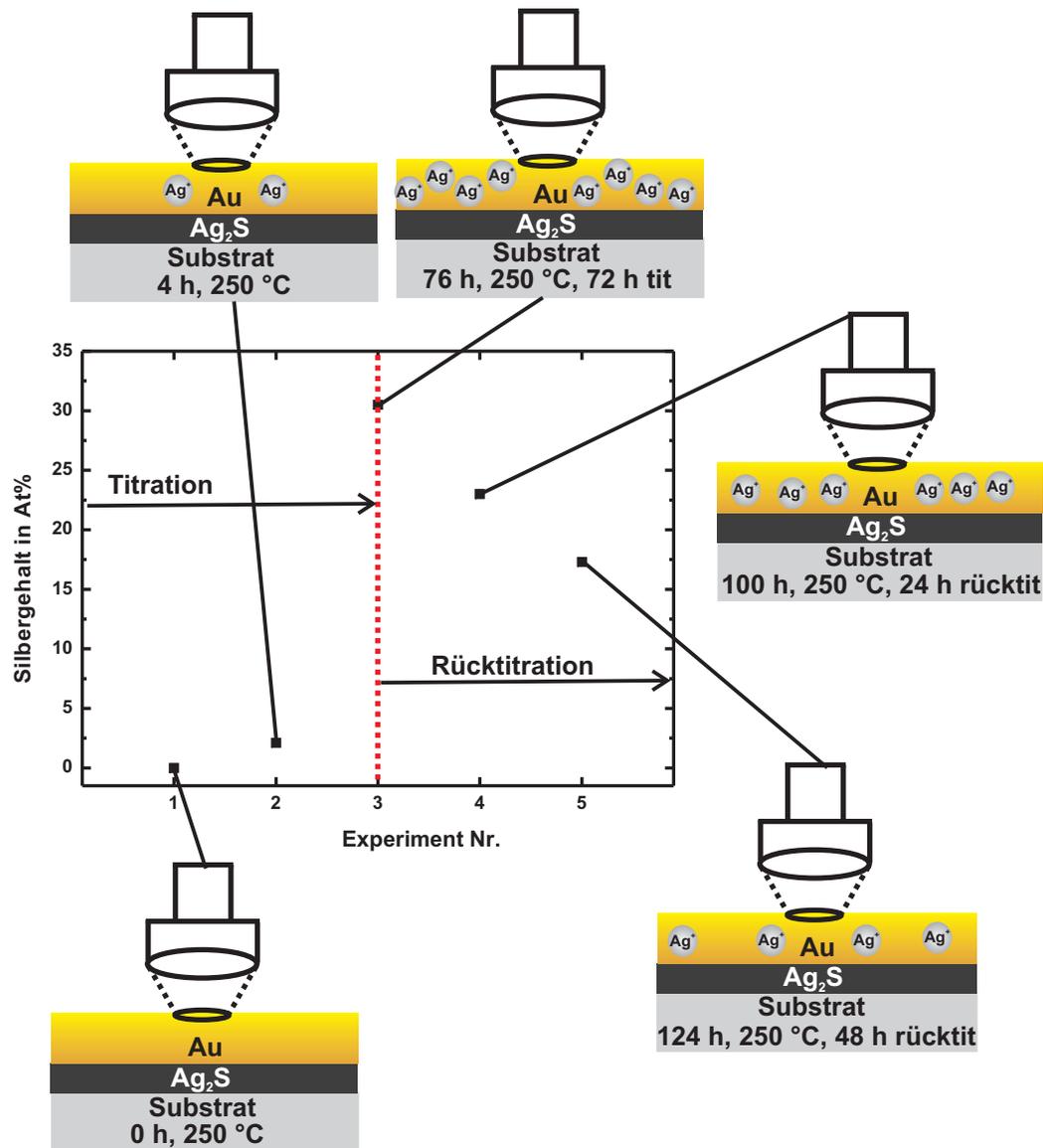


Abb. 7.39: Auswertung der zweiten EDX-Messreihe (Experiment Nr.: 1: Nach dem Einbau, 2: Aufheizen und 4 h auslagern bei  $\vartheta = 250\text{ °C}$ , 3: 72 h Titration mit  $I = 1\text{ }\mu\text{A}$ , 4: 24 h Rücktitration  $I = -1\text{ }\mu\text{A}$  und 5: 24 h Rücktitration  $I = -1\text{ }\mu\text{A}$ ).

### 7.8.5 Interpretation der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen

Um eine mögliche praktische Anwendung des elektrochemischen Legierens zu untersuchen, wurden die sich mit dem Silbergehalt ändernden Kontaktwinkel aufgezeichnet und interpretiert. In der ersten Messreihe wurden die Kontaktwinkel bei verschiedenen Temperaturen und Silbergehalten aufgenommen, siehe Abb. 7.40. Um den Einfluss des  $\text{Ag}_2\text{S}$ -

Phasenübergangs genauer zu charakterisieren, wurde in einer zweiten Messreihe der Kontaktwinkel bei  $\vartheta = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $\vartheta = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgenommen, sowie bei verschiedenen Silbergehalten, siehe Abb. 7.41.

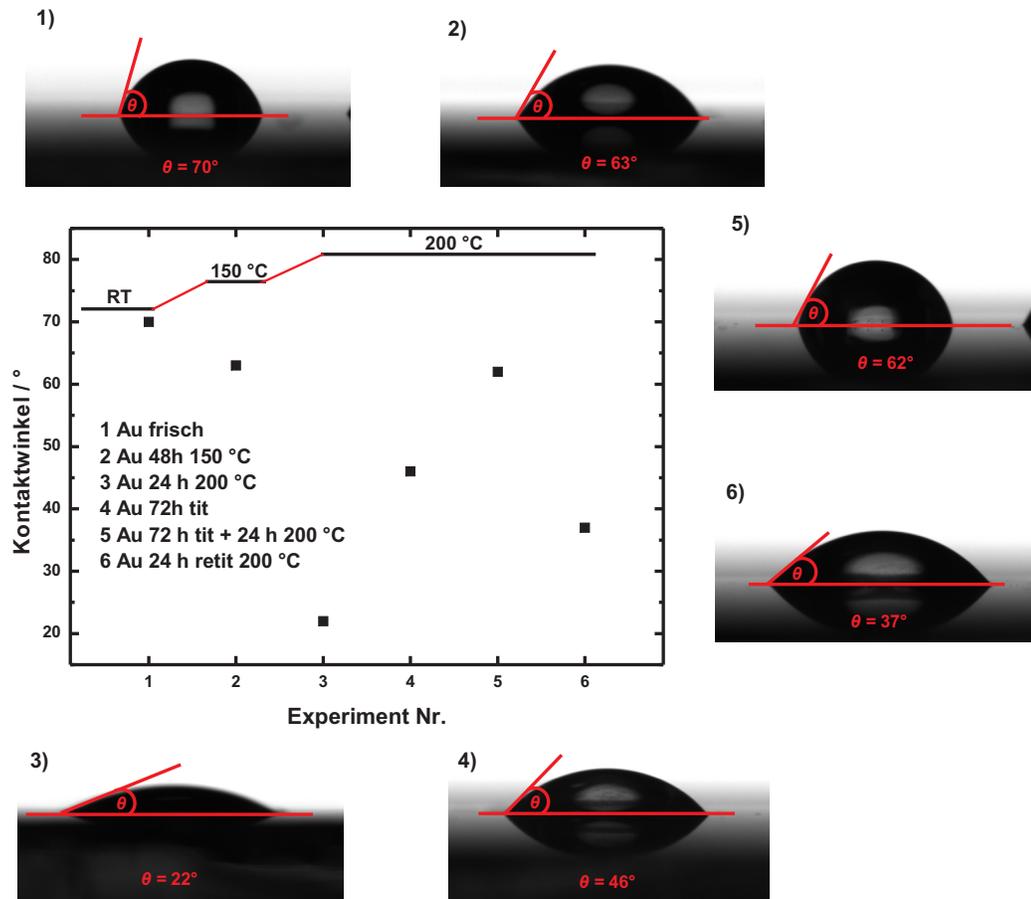


Abb. 7.40: Auswertung der Kontaktwinkel bei verschiedenen Temperaturen und Silbergehalten (experimentelle Schritte: 1: Kontaktwinkel der frischen Goldprobe bei RT, 2: Kontaktwinkel nach 48 h bei  $\vartheta = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3: Kontaktwinkel nach 48 h bei  $\vartheta = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 4: 72 h Titration mit  $I = 5\text{ }\mu\text{A}$  bei  $\vartheta = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5: 24 h auslagern bei  $\vartheta = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  und 6: 24 h Rücktitration mit  $I = -5\text{ }\mu\text{A}$  bei  $\vartheta = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Dieses Silber muss in der Oberflächenregion zu einer Veränderung der Oberflächenenergie führen, die eine Verminderung des Kontaktwinkels zur Folge hat. Eine derartige Änderung der Oberflächeneigenschaften ist schon aus der Literatur bekannt: Die Reaktionsrate einer Gold/Silber-Legierung zeigt zu Beginn eine verminderte Reaktionsrate bei der Totaloxidation von Ethen [169,170]. Hier kommt es zu einem geringer werdenden Bindungsabstand in der Legierung, der die Rate senkt. Ähnlich kann es sich auch beim Einfluss auf den Kontaktwinkel verhalten. Zudem ist es möglich, dass nanotopographische Änderungen auftreten, die z.B. im REM nicht beobachtet werden können, die aber zu einer

Veränderung des Kontaktwinkels führen.

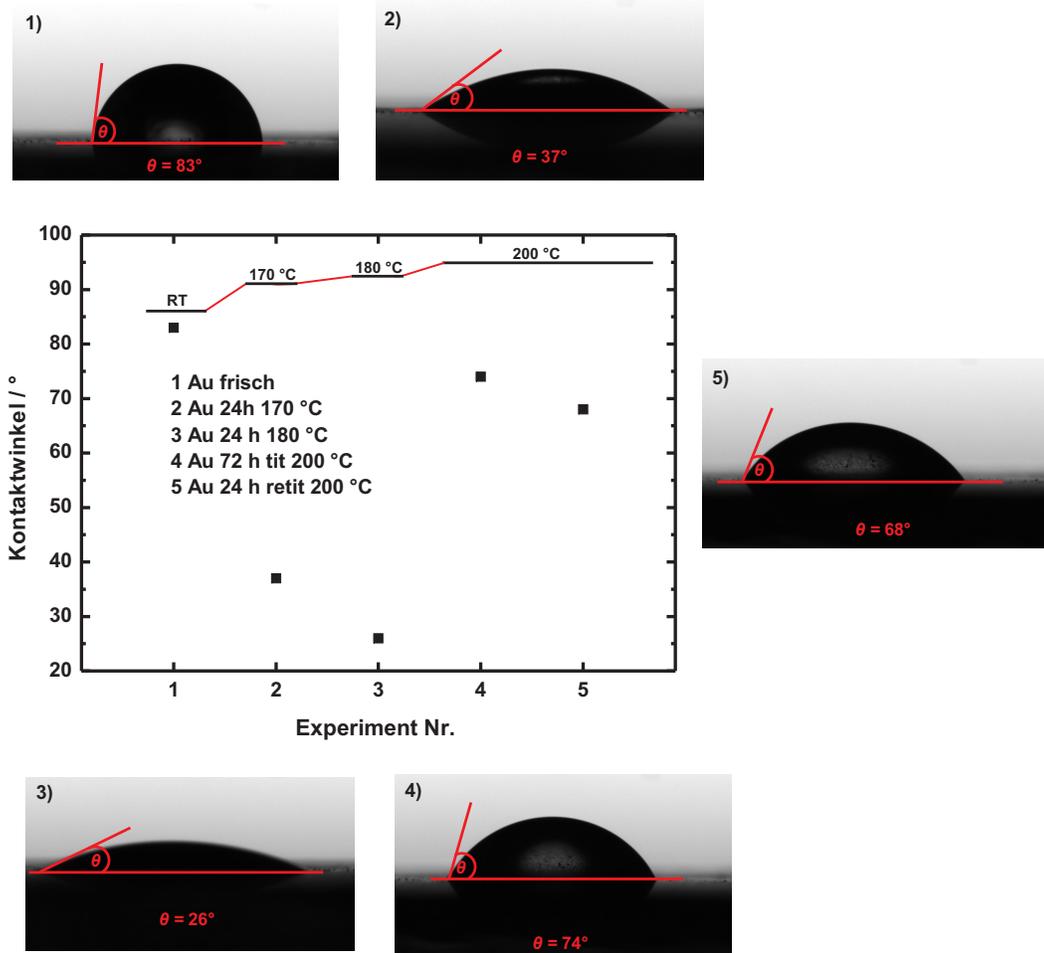


Abb. 7.41: Auswertung der Kontaktwinkel bei verschiedenen Temperaturen und Silbergehalten; Einfluss des  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Phasenübergangs (experimentelle Schritte: 1: Kontaktwinkel der frischen Goldprobe bei RT, 2: Kontaktwinkel nach 24 h bei  $\vartheta = 170^\circ\text{C}$ , 3: Kontaktwinkel nach 24 h bei  $\vartheta = 180^\circ\text{C}$ , 4: 72 h Titration mit  $I = 5\ \mu\text{A}$  bei  $\vartheta = 200^\circ\text{C}$  und 5: 24 h Rücktitration mit  $I = -5\ \mu\text{A}$  bei  $\vartheta = 200^\circ\text{C}$ ).

Es lässt sich deutlich ein temperaturabhängiger Abfall des Kontaktwinkels mit steigender Temperatur feststellen, siehe Abb. 7.42. Der Abfall beschleunigt sich, je höher die Temperatur ist und lässt sich mit der beginnenden Legierung der Goldschicht mit Silber aus der Silbersulfidschicht erklären.

Wird anschließend Silber in die Goldschicht hineintitriert, erhöht sich der Kontaktwinkel der mit Silber legierten Goldschicht und nach der Rücktitration sinkt er wieder, siehe Abb. 7.40 und Abb. 7.41. Durch die elektrochemisch erzeugte Änderung des Silbergehalts kommt es zur Änderung der Oberflächenenergie oder der Oberflächentopographie, die zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels führt, der bei der Rücktitration aber wieder sinkt.

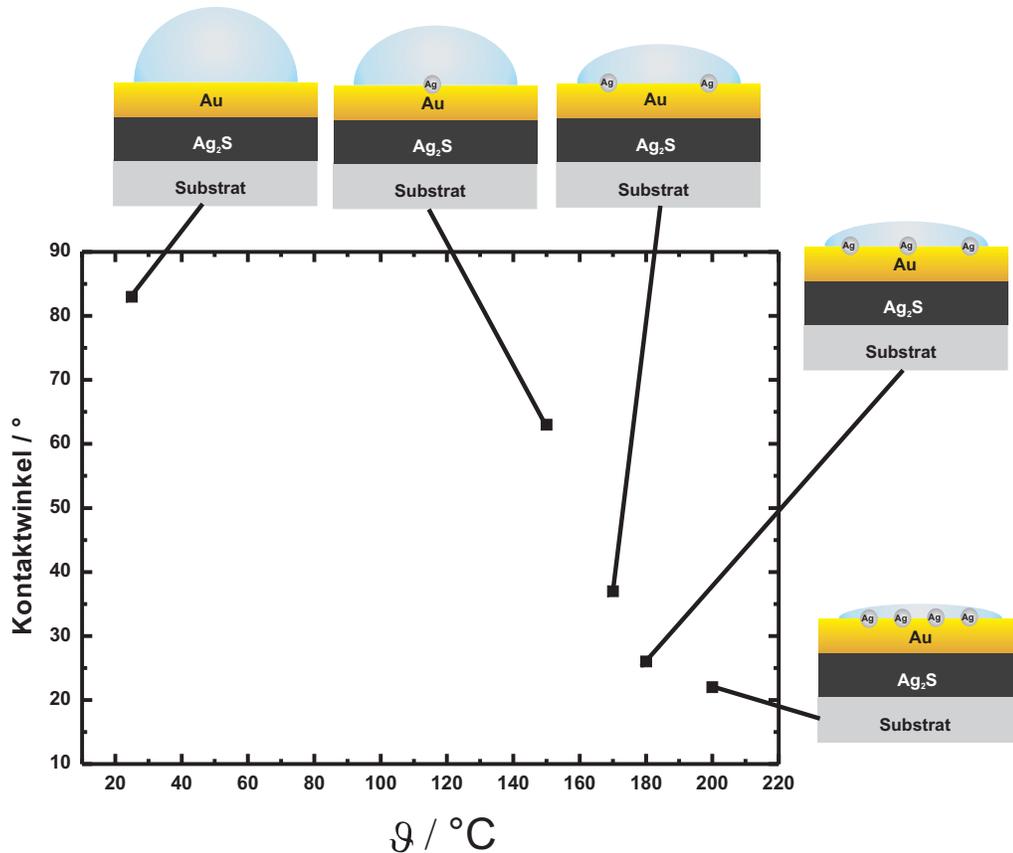


Abb. 7.42: Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der im Experiment eingestellten Temperatur, siehe Temperaturen in Abb. 7.40 und Abb. 7.41 (Die Messungen des Kontaktwinkels wurden alle bei  $\vartheta = 23$  °C durchgeführt).

Eine weitere Möglichkeit ist, dass das abgeschiedene Silber auf der Goldoberfläche Silberoxid oder Silbersulfid bildet. Durch die Bildung einer neuen Spezies an der Oberfläche kommt es zu einem erhöhten Kontaktwinkel, der sich bei der Rücktitration vermindert, da diese Spezies aufgelöst wird. Abschließend ist zu sagen, dass sich die Kontaktwinkelergebnisse nur sehr schwer interpretieren lassen, da lediglich ein Trend zu erkennen ist. Eine Fehlerbetrachtung für die Kontaktwinkel ist im Anhang zu finden. Auch handelt es sich hierbei um Messungen ex situ, was bedeutet, dass nach dem Aufheizen und Titrieren die Proben erst wieder abgekühlt werden mussten, um einen Kontaktwinkel aufnehmen zu können. Bei diesem Vorgang kann es zu Verunreinigungen kommen, die sich stark auf die sehr empfindliche Messmethode auswirken. Die Interpretationsansätze sind nur ein Versuch, um die während der vorherigen Experimenten (mittels XRD, EDX und Mikroskopie) gewonnenen Erkenntnisse anzuwenden, aber es müssen noch weitere systematische Untersuchungen mittels in situ-Technik durchgeführt werden, um diesen Trend eindeutig zu bestätigen.

### 7.8.6 Interpretation der SIMS- und XPS-Ergebnisse

Um die homogene Silberverteilung in der Goldschicht zu untersuchen, wurde auf SIMS- und XPS-Untersuchungen zurückgegriffen. Die SIMS-Messungen erwiesen sich bei dem Silber/Gold-System jedoch als nicht sehr nützlich, um eine homogene Silberverteilung zu charakterisieren.

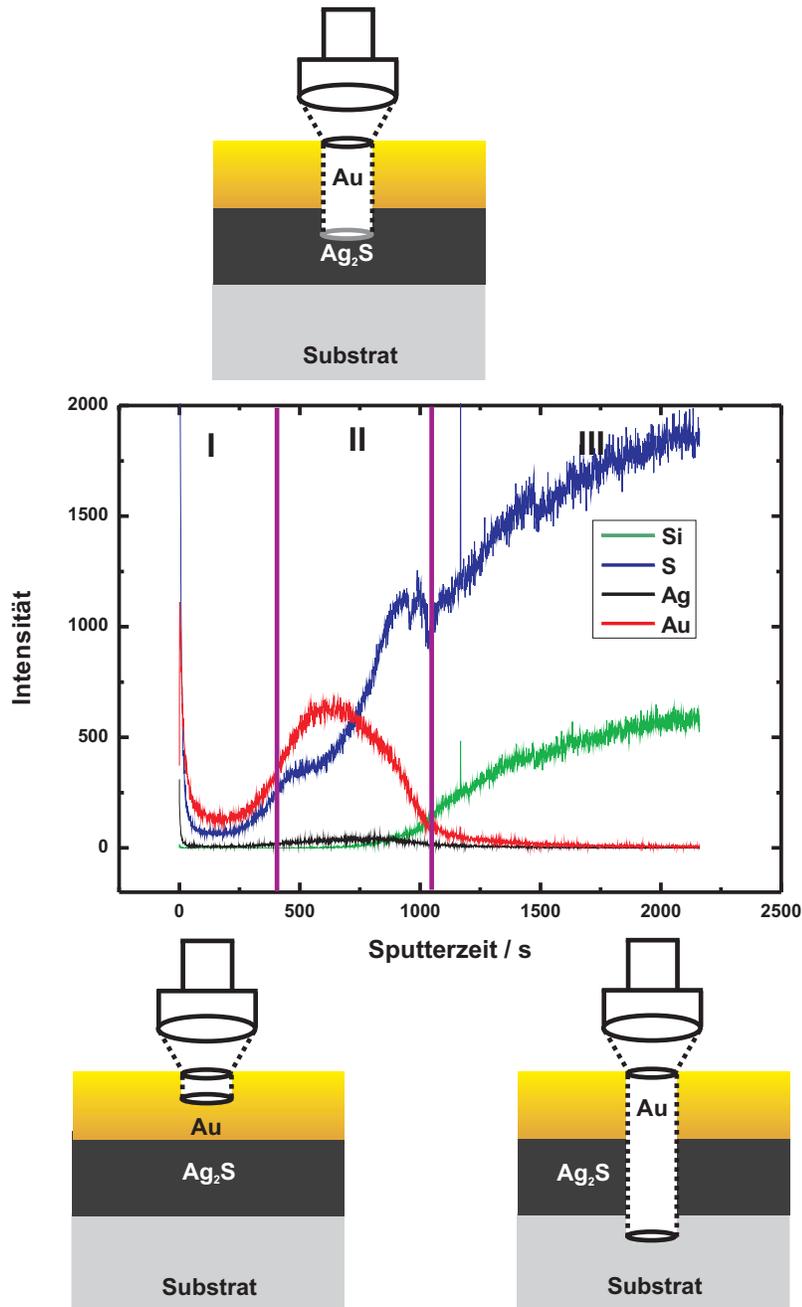


Abb. 7.43: Im negativen Modus aufgenommenes SIMS-Tiefenprofil einer legierten Goldschicht.

Der Grund hierfür ist, dass ausreichende Silberintensitäten nur bei positiver Analysatorspannung, hinreichende Goldintensitäten aber nur bei negativer Analysatorspannung erhalten werden. Daraus folgt, dass ein direkter Vergleich der beiden Spektren nicht möglich ist, sondern nur gewisse Tendenzen zu erkennen sind. In Abb. 7.43 ist ein bei negativer Analysatorspannung aufgenommenes Tiefenprofil der legierten Goldschicht gezeigt. Im Bereich I sollte die legierte Goldschicht zu erkennen sein, die Intensität des Goldsignals ist aber gering und nimmt erst im Bereich II, wenn der Übergang zur Silbersulfidschicht erfolgt zu, wenn auch die Intensität des Schwefelsignals ansteigt. Dies lässt sich auf Matrixeffekte oder veränderte Ionisierungswahrscheinlichkeiten zurückführen, die eine Erhöhung der einzelnen Intensitäten zur Folge haben. Es überrascht, dass die höchste Goldintensität in der Silbersulfidschicht auftritt. Dies lässt sich durch die schon in den vorhergehenden Kapiteln beschriebene Verarmung der Silbersulfidschicht an Silber und die dadurch auftretende Zersetzung der Silbersulfidschicht in der Grenzfläche erkennen. Dadurch kann auch Gold in die Bereiche der eigentlichen Silbersulfidschicht diffundieren (vgl. Abb. 7.44), diese quasi vergrößern und auf Grund von weiteren Matrixeffekten eine höhere Signalintensität zeigen. Das Maximum des Schwefelsignals liegt kurz vor dem Quarzglassubstrat, was auch auf eine Zersetzung der Silbersulfidschicht und veränderte Matrixverhältnisse bzw. Ionisierungswahrscheinlichkeiten hindeutet. Im Bereich III beginnt dann die Intensität des Siliciumsignals, wegen des siliciumhaltigen Substrates, stark anzusteigen.



Abb. 7.44: Schema zur Verschiebung der Goldschicht durch Zersetzung der Silbersulfidschicht während des Aufheizens.

Das im Positiven gemessene Tiefenprofil liefert Informationen zur Silberverteilung zwischen den verschiedenen Schichten, in Abb. 7.45 ist das Tiefenprofil gezeigt.

Im Bereich I des Tiefenprofils ist der Silberabfall zu Beginn interessant. Dieser erfolgt deutlich langsamer als es für Oberflächeneffekte üblich ist. Das bedeutet, dass an der Goldoberfläche mehr Silber vorhanden ist als im Volumen der Schicht. Dort jedoch ist der Silbergehalt konstant, bis er im Bereich der Grenzfläche zum Silbersulfid wieder ansteigt. Im eigentlichen Bereich II, der Silbersulfidvolumenschicht, ist er dann wieder von der Intensität her niedriger aber konstant. Vor dem Bereich III, dem Quarzglassubstrat steigt er wieder an.

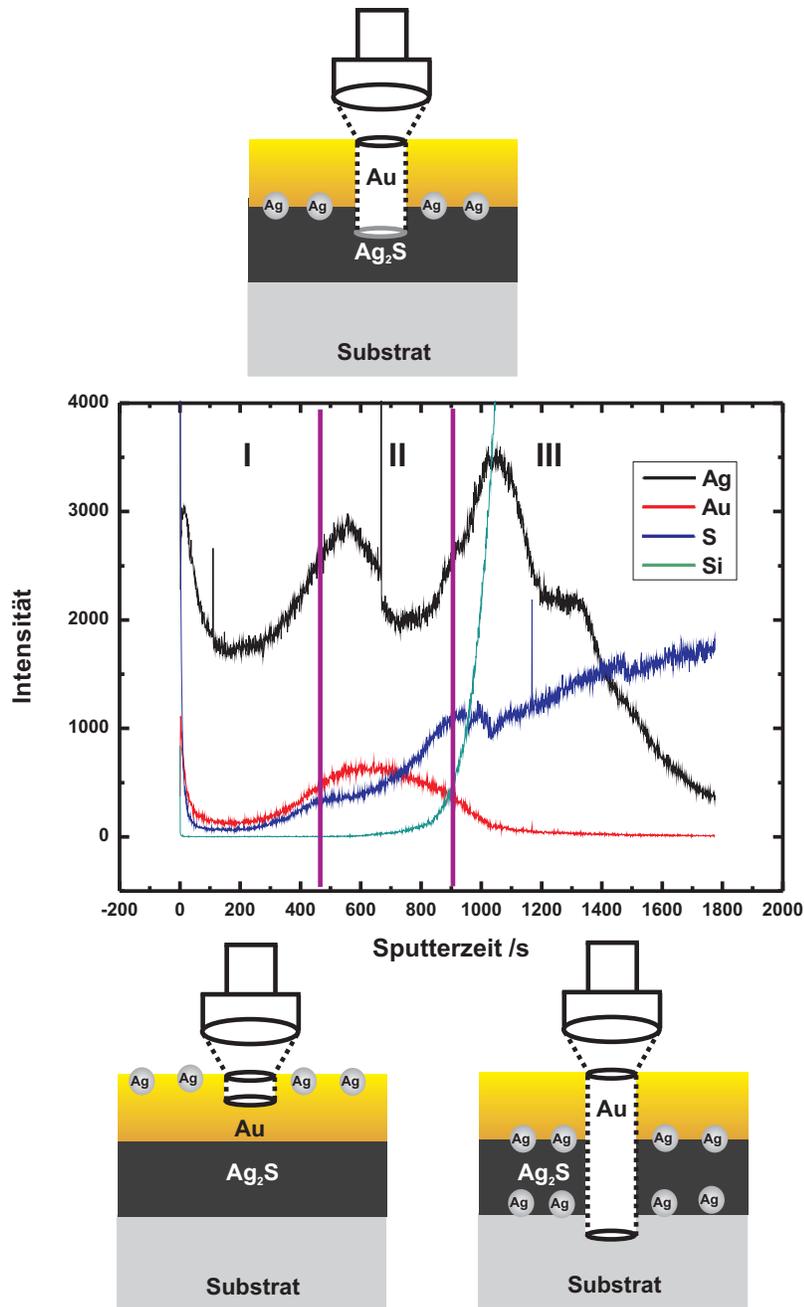


Abb. 7.45: Bei positiver Analysatorspannung aufgenommenes SIMS-Tiefenprofil einer legierten Goldschicht.

Schwefel- und Gold-Signal verhalten sich vom qualitativen Verlauf her analog dem im Negativen gemessenen Tiefenprofil. Lediglich die Intensität ist geringer, was aber auf die Aufnahme im positiven Analysatorspannungsbereich zurückzuführen ist. Eine mögliche Interpretation zu verschiedenen Silberanreicherungen ist in Abb. 7.46 gezeigt. Auf Grund von wechselnden Matrixverhältnissen und dadurch auch verschieden hohen Ionisierungs-

wahrscheinlichkeiten ist eine quantitative Aussage nur schwer möglich.

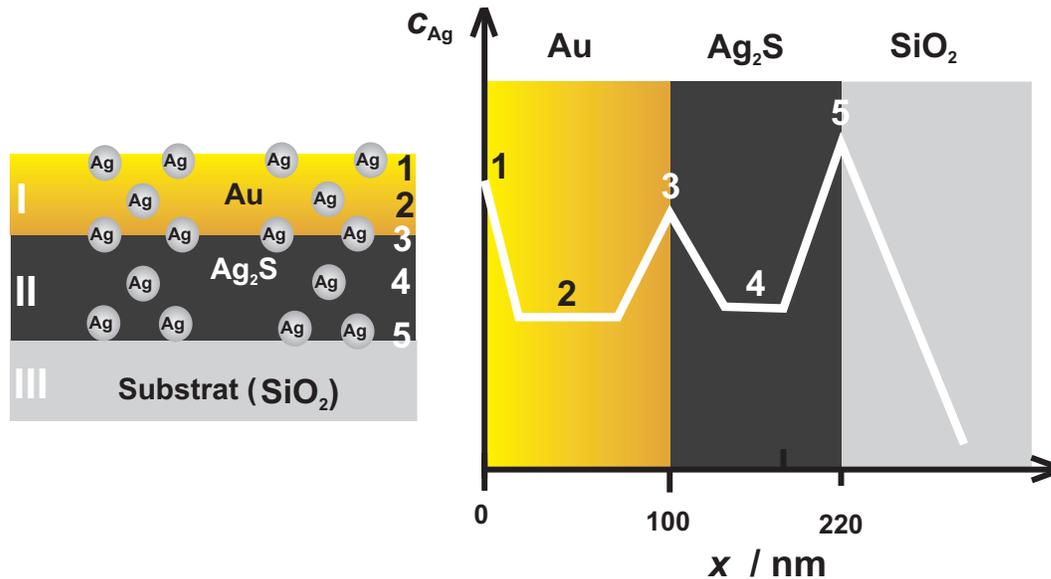


Abb. 7.46: Im SIMS-Tiefenprofil gemessene Silberverteilung.

Um die SIMS-Aussagen zu bestätigen, wurde ein Tiefenprofil mittels XPS aufgenommen, siehe Abb. 7.47. Im Bereich I des Tiefenprofils ist zu erkennen, dass auf der Oberfläche Silber angereichert wird. Dieses Verhältnis ändert sich jedoch, und die Schicht hat einen Goldanteil von ca. 80 At% und einen Silberanteil von ca. 20 At%. Der Bereich II ist durch den Übergang der Gold- zur Silbersulfidschicht gekennzeichnet, wobei der Goldanteil nicht abrupt, sondern stetig durch die Silbersulfidschicht hindurch abfällt. Auch steigt der Schwefelanteil nur gering und nicht so stark wie es für Silbersulfid, mit 33,3 At% Schwefel, zu erwarten ist. Die Silberanreicherung an der Oberfläche und das Verhalten des Goldes entspricht den SIMS-Messungen und bestätigt diese. Die beiden anderen im SIMS-Tiefenprofil gemessenen Silberanreicherungen (Übergang zum Silbersulfid und zum Substrat) lassen sich im XPS-Tiefenprofil nicht bestätigen. Die Silbergehalte in den Bereichen I und II verhalten sich nach den Übergängen konstant, ebenso wie der Goldanteil im Bereich I, was für eine homogene Legierungsbildung spricht (abgesehen von der unmittelbaren Oberflächenregion).

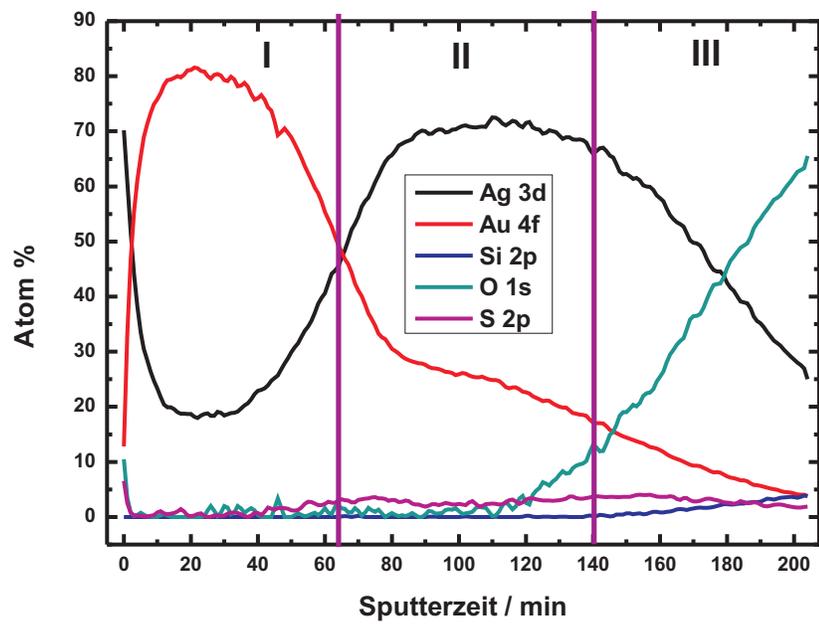


Abb. 7.47: XPS-Tiefenprofil einer legierten Goldschicht.

# 8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Promotionsarbeit konnten dünne Schichten aus Silbersulfid nasschemisch auf Quarzglassubstraten abgeschieden werden, die dann mittels XRD, HREM, AFM und Kontaktwinkelmessungen charakterisiert wurden. Außerdem wurde die Phasenbreite anhand einer coulometrischen Festphasen-Titration für verschiedene Schichtdicken bestimmt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass mit abnehmender Schichtdicke die mittlere Phasenbreite steigt, auf Grund des erhöhten Anteils der Oberfläche und der oberflächennahen Regionen, die eine erhöhte Defektkonzentration aufweisen, siehe Abb. 8.1.

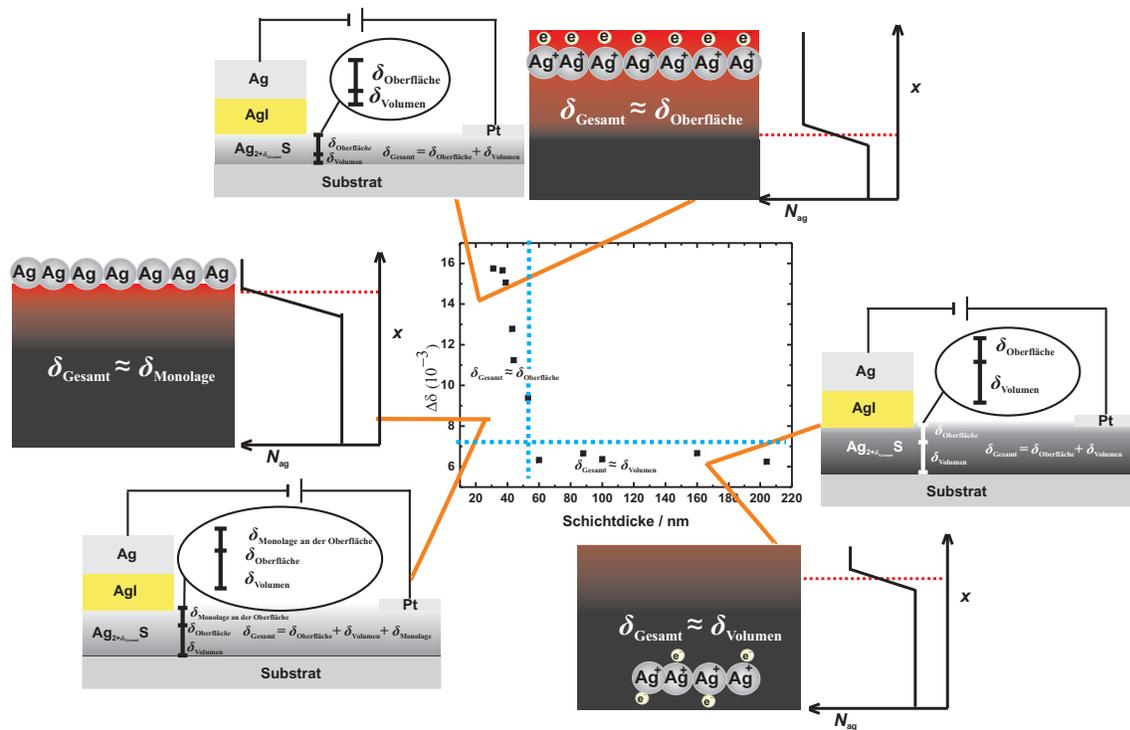


Abb. 8.1: Modell der Erhöhung der Phasenbreite mit abnehmender Schichtdicke

Die Phasenbreite steigt von  $\Delta\delta = 6 \cdot 10^{-3}$  für Schichtdicken ab 60 nm bis auf einen Wert von  $\Delta\delta = 16 \cdot 10^{-3}$  für eine Schichtdicke von 30 nm an. Dünnere Silbersulfidschichten lassen sich nicht mehr coulometrisch titrieren und es ist keine Bestimmung der Phasenbreite möglich.

Anschließend wurde die Silbersulfidschicht mit einer Goldschicht bedampft, um die Möglichkeit der Phasenbreiten-Erhöhung durch die Bildung einer neuen Grenzschicht zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass die Phasenbreite um eine Größenordnung zunimmt und proportional zur aufgetragenen Goldfläche steigt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Dicke der Goldschicht keinen nennenswerten Einfluss auf die Phasenbreite hat, und die Erhöhung der Phasenbreite somit ein Grenzflächen- und kein Volumenphänomen ist, siehe Abb. 8.2.

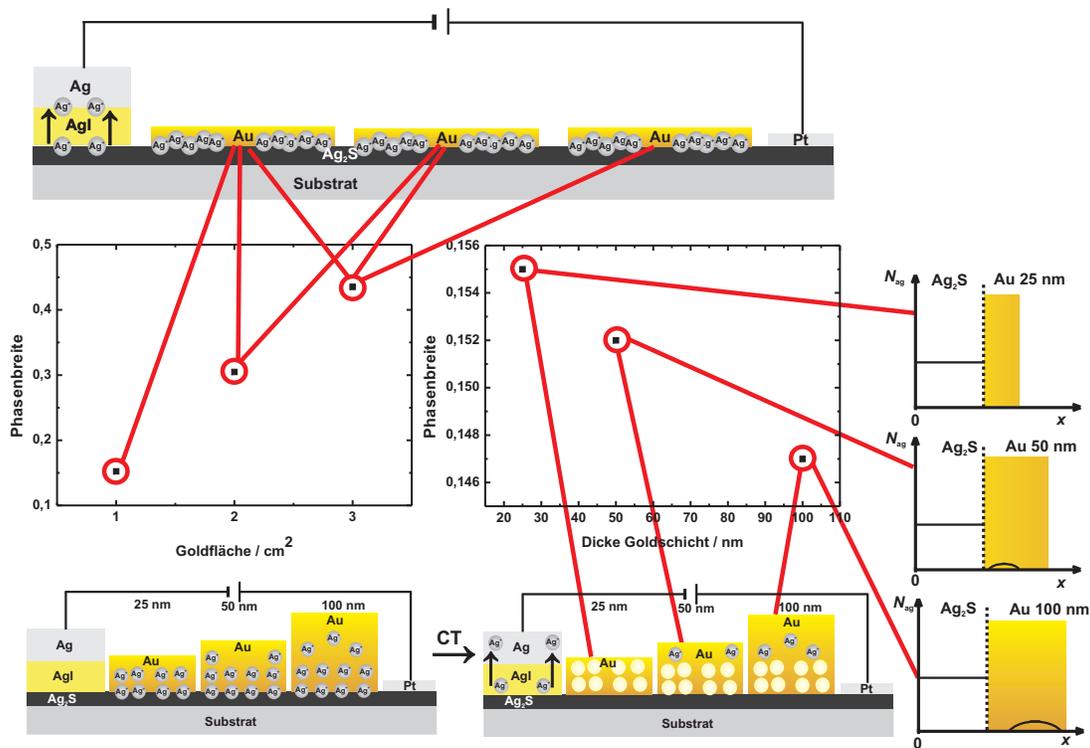


Abb. 8.2: Modell zur Abhängigkeit der Phasenbreite von der Goldfläche und der Höhe der Goldschicht

Eine Titration der Silbersulfidschicht mit Silber über die Phasenbreite hinaus führt zu einer Legierungsbildung mit der Goldschicht. In dieser Legierung ist es möglich, den Silbergehalt reversibel zu steuern. Eine vollständige Rücktitration der Goldschicht ist nicht möglich, da diese auf Grund der energetisch bevorzugten Legierungsbildung mit Silber aus der Silbersulfidschicht, zu einer Zersetzung dieser Ag<sub>2</sub>S-Schicht führt. Die reversible Legierungsbildung wurde ex-situ mittels Kontaktwinkel, Lichtmikroskop und XRD charakterisiert, siehe Abb. 8.3.

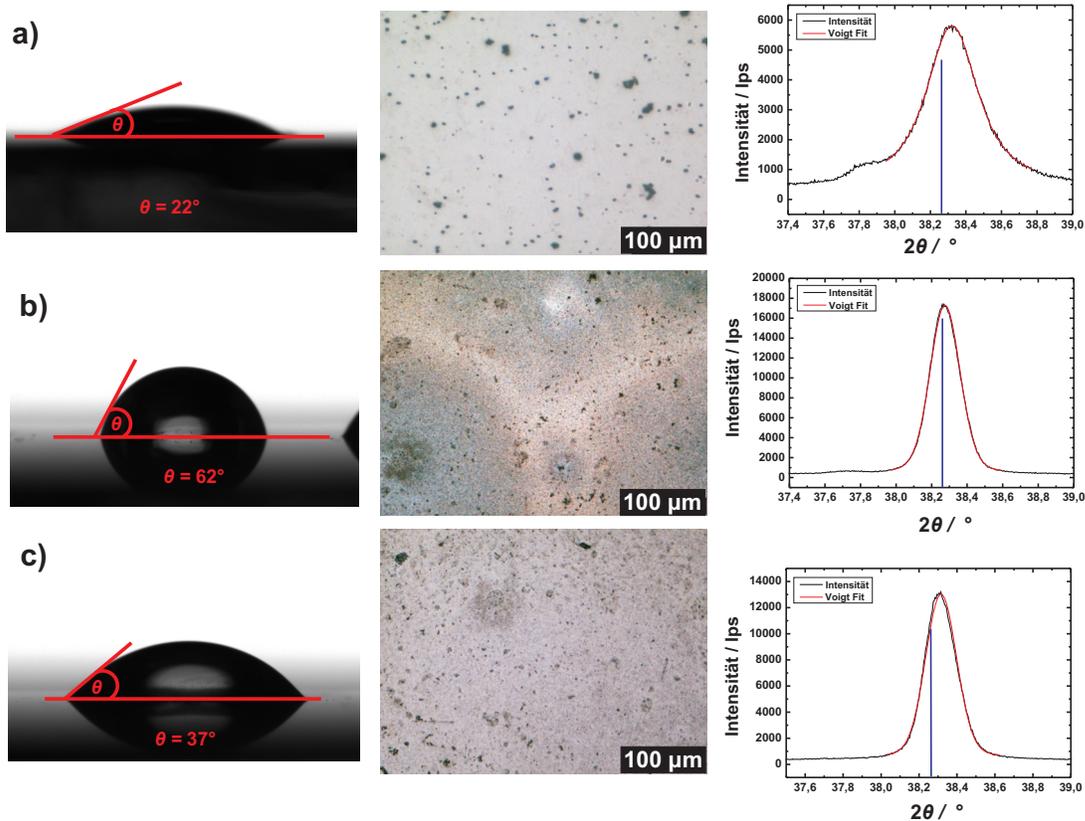


Abb. 8.3: Charakterisierungsmethoden und Ergebnisse der Ex-situ-Messungen zur Legierungsbildung, a) die untitrierte Goldschicht, b) die titrierte Goldschicht und c) die rücktitrierte Goldschicht

In situ konnte erfolgreich das elektrochemische Legieren mittels Mikromessstandmessung und EDX verfolgt werden, siehe Abb. 8.4.

Die Analytik der legierten Goldschicht, die eine homogene Legierungsbildung (ausgenommen sind die Grenzflächen der Goldschicht) zeigte, erfolgte mittels SIMS und XPS, siehe Abb. 8.5.

Im SIMS-Tiefenprofil sind Silberanreicherungen an der Goldoberfläche, dem Übergang zur Silbersulfidschicht und dem Übergang zum Quarzglassubstrat zu erkennen. Im XPS-Tiefenprofil hingegen ist nur eine Silberanreicherung an der Goldoberfläche zu erkennen. Bei dieser Methode lässt sich hingegen der Goldgehalt in dem Schichtsystem sehr gut charakterisieren, der bis in das Substrat zu verfolgen ist.

In zukünftigen Experimenten sollte zunächst versucht werden, die für das Silbersulfid-Modellsystem erhaltenen Messergebnisse auch in anderen Stoffsystemen zu beobachten. Es wäre interessant zu beobachten, ob die Erhöhung der Phasenbreite mit der Verminderung der Schichtdicke auch für sauerstoff- und lithiumspeichernde Systeme gilt. Da das

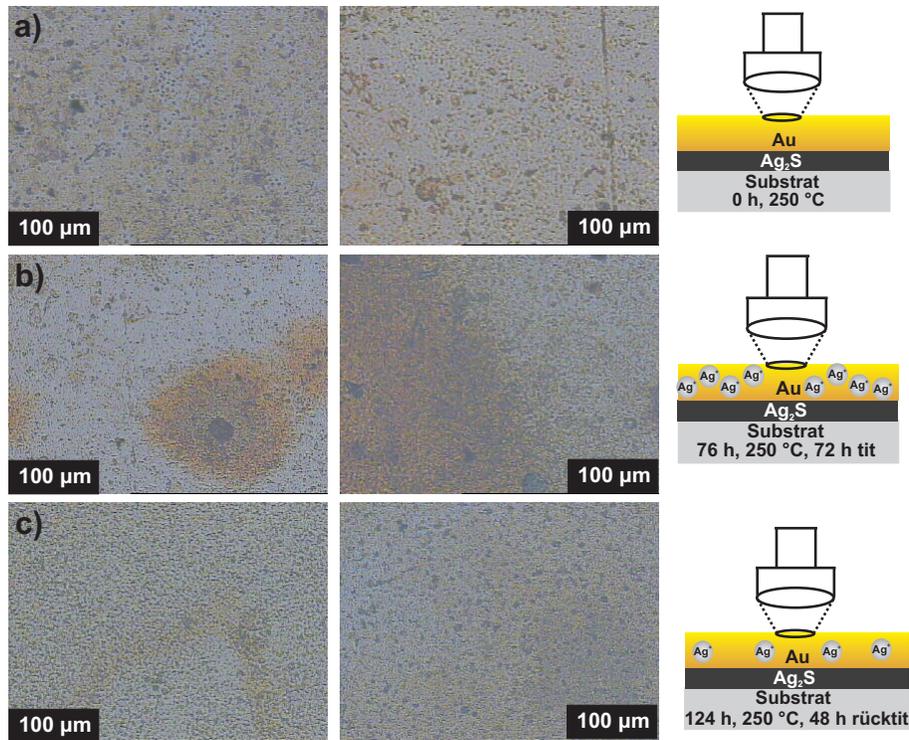


Abb. 8.4: Charakterisierungsmethoden und Ergebnisse der In-situ-Messungen zur Legierungsbildung, a ) die untitrierte Goldschicht, b) die titrierte Goldschicht und c) die rücktitrierte Goldschicht

durchgeführte Experiment ein modifiziertes Batterieexperiment darstellt. Des Weiteren müsste untersucht werden, wie sich andere Metalle (z.B. Palladium, Kupfer oder Platin), die als dünne Schichten auf die Silbersulfidschicht aufgebracht werden, auf die Phasenbreite auswirken. Die Möglichkeit des reversiblen elektrochemischen Legierens könnte in Katalyseexperimenten eine praktische Anwendung finden. Hier kann z.B. die in der Literatur bekannte Ethen-Oxidation untersucht werden, um den Einfluss des Silbergehalts auf die Reaktionsrate und die Produktselektivität zu erforschen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit Hilfe der gelungenen Durchführung einer coulometrischen Festphasen-Titration an Silbersulfid-Dünnschichten eine Abhängigkeit der Phasenbreite von der Schichtdicke nachgewiesen werden konnte, die ab einer Schichtdicke von weniger als 60 nm an Einfluss gewinnt. Außerdem konnte mit Erfolg gezeigt werden, dass eine legierbare Metallschicht auf der Silbersulfidschicht zu einer Erhöhung der Phasenbreite um mehr als eine Größenordnung führt. Auch das neue Konzept des elektrochemischen Legierens einer Goldschicht mittels einer elektrochemischen Festkörperzelle kann als gelungenes Experiment angesehen werden. Nasschemisch konnte dieses Experiment schon in z.B. in Gold/Lithium-Batterien gezeigt werden [174]. Es gibt aber noch weiteren Raum sowohl für grundlegende als auch anwendungsbezogene Messungen und das Gebiet der

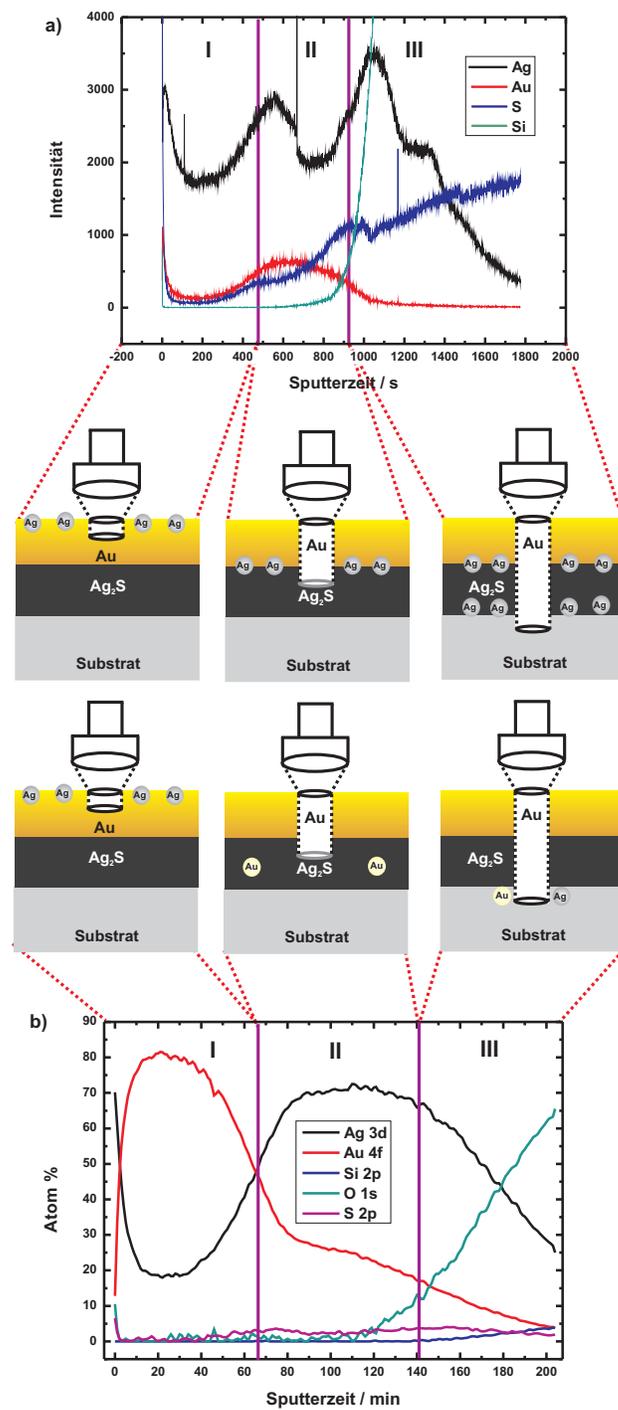


Abb. 8.5: Charakterisierung der legierten Goldschicht mittels a) SIMS- und b) XPS-Tiefenprofilen

elektrochemisch kontrollierten Grenz- und Oberflächen steht noch in einer relativ frühen Entwicklungsphase.

# 9 Anhang

## 9.1 Fehlerbetrachtung

### 9.1.1 Coulometrische Festphasen-Titration

Bei dem Verfahren der coulometrischen Festphasen-Titration sind einige Fehlerquellen zu beachten. Wird die Auswerteformel für die Phasenbreite, die wie folgt gegeben ist, genauer betrachtet:

$$\Delta\delta = \frac{V_m}{FV_{\text{Probe}}} \int I_{\text{Tit}} dt = \frac{V_m}{FV_{\text{Probe}}} I_{\text{Tit}} \Delta t \quad (9.1)$$

lässt sich erkennen, dass es sich bei der Faraday-Konstante und dem molaren Volumen von Silbersulfid bei konstanter Temperatur und konstantem Druck um fehlerfreie Größen handelt. Bei der eingestellten Stromstärke ist der Messfehler des Galvanostaten (Keithley 2400) zu berücksichtigen. Die beiden mit Ablesefehlern behafteten Größen sind das Volumen der Probe und die Titrationszeit, so dass sich folgende Fehlerfortpflanzung aus dem totalen Differential für die coulometrische Festphasen-Titration ergibt:

$$\Delta(\Delta\delta) = \left| \frac{(\partial\Delta\delta)}{\partial t} \right| \Delta t + \left| \frac{(\partial\Delta\delta)}{\partial V_{\text{Probe}}} \right| \Delta V_{\text{Probe}} + \left| \frac{(\partial\Delta\delta)}{\partial I} \right| \Delta I \quad (9.2)$$

Nach Berechnung der partiellen Ableitung ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\Delta(\Delta\delta) = \left| \frac{IV_M}{V_{\text{Probe}}F} \right| \Delta t + \left| -\frac{ItV_M}{(V_{\text{Probe}})^2F} \right| \Delta V_{\text{Probe}} + \left| \frac{tV_M}{V_{\text{Probe}}F} \right| \Delta I \quad (9.3)$$

Der Fehler des Probenvolumens beträgt  $\Delta V = 2 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3$ , der Fehler für die Stromstärke ergibt sich aus dem Meßbereich des Keithley Ampere-Meters 2400 und beträgt,  $\Delta I = 3,65 \cdot 10^{-9} \text{A}$ , der Fehler der Zeit, der sich aus der Ableseungenauigkeit ergibt, beträgt  $\Delta t = 10 \text{s}$ . Setzt man die ermittelten Werte in die Gleichung für den Fehler der Phasenbreite ein, so ergeben sich folgende Werte, siehe Abb. 9.1. Außerdem ist in Abb. 9.1 das Diagramm für die Phasenbreiten der verschiedenen Silbersulfidschichtdicken mit Fehlerbalken gezeigt.

Die Fehlerbetrachtung für die Silbersulfidschichten mit aufgedampfter Goldschicht erfolgte analog zu den Fehlern für die Phasenbreiten der verschieden dicken Silbersulfidschichten. In Abb. 9.2 sind die Werte für die Fehler der Phasenbreiten und das Diagramm mit Fehlerbalken gezeigt.

Schichtdicke / nm	Titrationzeit / s	Volumen / cm <sup>3</sup>	Fehler Phasenbreite $\Delta(\Delta\delta)$
31	240	$2,71 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$
37	250	$2,84 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$
39	240	$2,83 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
43	220	$3,06 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$
44	160	$2,53 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
53	240	$4,55 \cdot 10^{-5}$	$7,62 \cdot 10^{-4}$
60	160	$4,90 \cdot 10^{-5}$	$5,68 \cdot 10^{-4}$
88	280	$7,47 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$
100	280	$7,81 \cdot 10^{-5}$	$3,72 \cdot 10^{-4}$
160	200	$5,33 \cdot 10^{-5}$	$5,54 \cdot 10^{-4}$
204	600	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$

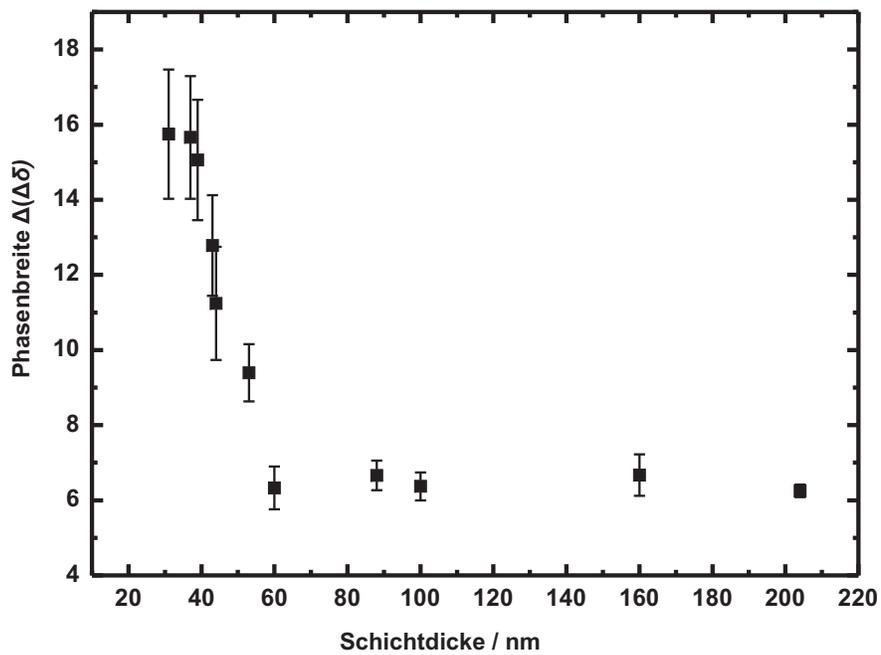


Abb. 9.1: Fehler der Phasenbreiten für die verschieden dicken Silbersulfidschichten.

### 9.1.2 Kontaktwinkelmessung

Für die angegebenen Kontaktwinkel gilt der Fehler, der sich aus der Standardabweichung für die einzelnen Messungen ergibt, siehe die Tabelle in Tab. 9.1.

Fläche Gold / cm <sup>2</sup>	Titrationszeit / s	Volumen / cm <sup>3</sup>	Fehler Phasenbreite $\Delta(\Delta\delta)$
1	7000	$8,16 \cdot 10^{-5}$	0,011
2	14000	$8,16 \cdot 10^{-5}$	0,021
3	20000	$8,16 \cdot 10^{-5}$	0,029

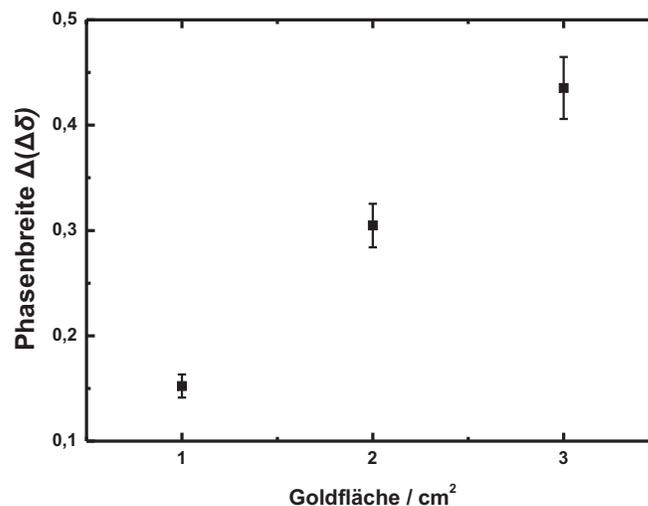


Abb. 9.2: Fehler der Phasenbreite für die Silbersulfidschicht mit aufgedampfter Goldschicht.

Tab. 9.1: Ermittelte Fehler der Kontaktwinkel, berechnet aus der Standardabweichung.

Probe	Kontaktwinkel / °	Fehler / °
Quartz	50,7	0,7
Ag2S-a	73,9	1,1
Ag2S-b	81,9	2,9
Ag2S_Au_e_a	70	4
Ag2S_Au_e_b	63	7
Ag2S_Au_e_c	22	3
Ag2S_Au_e_d	46	5
Ag2S_Au_e_e	62	5
Ag2S_Au_e_f	37	9
Ag2S_Au_f_a	83	4
Ag2S_Au_f_b	37	4
Ag2S_Au_f_c	26	4
Ag2S_Au_f_d	74	7
Ag2S_Au_f_e	68	5

### 9.1.3 Fehler der anderen Charakterisierungsmethoden

Bei den anderen durchgeführten Charakterisierungsmethoden lassen sich bis auf die Gerätefehler des Diffraktogramms (Fehler im Offset, durch fehlerhafte Achsengeometrie im

$2\theta$ -Winkel,  $0,06^\circ$ ) und EDX (Messfehler im energiedispersiven Modus bei schweren Elementen ab Natrium, 1 At%) keine Fehler angeben, da es sich um bildgebende oder spektroskopische Methoden handelt.

## 9.2 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

### 9.2.1 Griechische Buchstaben

$\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta$ und $\gamma$	Gitterwinkel
$\varkappa(x)$	Proportionalitätsfaktor
$\gamma(n)$	Aktivitätskoeffizient der Elektronen
$\gamma_{ls}$	Grenzflächenspannung flüssig/fest
$\delta$	Nichtstöchiometrie
$\delta_m$	Mittlerer Wert der Nichtstöchiometrie
$\Delta\delta$	Phasenbreite
$\Delta\delta_m$	Abweichung des Volumenwert für die Phasenbreite
$\delta c_d$	Veränderung der Ladungsträgerkonzentration nach Variation der Dotierungskonzentration
$\delta C$	Variation der Dotierungskonzentration
$\delta \Sigma$	Variation der Grenzflächenladungsdichte
$\langle \delta \rangle_l$	allgemeine Nichtstöchiometrie
$\langle \Delta\delta \rangle_l$	Überschussnichtstöchiometrie
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\varepsilon_r$	Dielektrizitätskonstante eines Mediums
$\vartheta$	Temperatur in °C
$\theta$	Kontaktwinkel, Winkel der eintretenden Röntgenstrahlen
$\lambda$	Gangunterschied
$\lambda_D$	Debye-Länge
$\lambda_x^x$	Spezies-spezifische Debye-Länge
$\mu$	chemisches Potential
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential
$\nu$	Frequenz
$\rho$	Ladungsdichte (Poisson-Gleichung)
$\sigma_i$	Leitfähigkeit der Spezies $i$ (Elektrochemie)
$\sigma$	Oberflächenspannung (Grenzflächenthermodynamik)
$\phi$	elektrisches Potential
$\Phi_s^i$	Oberflächenpotential

### 9.2.2 Lateinische Buchstaben

$a$	Gitterkonstante
$a_i$	Aktivität der Komponente $i$

$\Delta A$	Oberflächenvergrößerung
$A$	Präexponentieller Faktor
$b$	Gitterkonstante
$c$	Gitterkonstante
$c_d$	Konzentration der Ladungsträger
$c_i$	Konzentration der Komponente $i$
$c_+, c_-$	Konzentration der positiven und negativen Defekte
$C$	Dotierungskonzentration
$C_\delta$	Chemische Kapazität
$d$	Netzebenenabstand
$D_{Ag}$	Silberdiffusionskoeffizient
$e$	Elektron
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_b$	Bindungsenergie
$E_{gap}$	Energie der Bandlücke
$E_{Kin}$	Kinetische Energie
$f$	Fugazität
$f_R$	Rydbergfrequenz
$F(\eta e)$	Fermi-Dirac-Integral
$F, F_S^e$	Oberflächenpotential
$F$	Faradaykonstante
$g_+, g_-$	Konzentration der Schottky-Defekte
$G_s$	Gibbsenergie für die Bildung eines Schottky-Paares
$\Delta_f G$	Freie Bildungsenthalpie
$h$	Defektelektron
$[h]$	Konzentration der Defektelektronen
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$\Delta H$	Bildungsenthalpie
$\Delta H_m$	Migrationsenthalpie
$H$	Enthalpie
$K$	Abschirmungskonstante des Kerns
$K_B$	Elektronentransfer-Gleichgewichtskonstante
$K_e$	Elektron-Defektelektron-Gleichgewichtskonstante
$K_M$	Metalleinbau-Gleichgewichtskonstante
$K_S$	Defektpaar-Gleichgewichtskonstante
$l$	Dicke der charakteristischen Schicht
$L$	Dicke der gesamten Schicht

$m$	Masse
$m^*$	Effektive Masse der Elektronen
$m_0$	Ruhemasse der Elektronen
$n$	Gangunterschied
$n_1, n_2$	Hauptquantenzahlen der Energieniveaus
$N_d$	Zahl der Defekte
$N_1$	Zahl der Gitterstellen
$N_L$	Avogadro-Konstante
$P_{M(g)}$	Partialdruck des Metalls
$q$	Ladung
$R$	Allgemeine Gaskonstante
$\Delta t$	Zeitdifferenz
$t_i$	Überföhrungszahl der Spezies $i$
$T$	Temperatur in Kelvin
$\Delta S_F^0$	Reaktionsentropie
$u_i$	Beweglichkeit der Spezies $i$
$U_i$	Aktivierungsenergie des Hauptladungsträger
$U_Z$	Zellspannung
$V_{\text{Probe}}$	Probenvolumen
$V_m$	molares Volumen
$\Delta W$	Oberflächenenergie
$x_i$	Molenbruch der Spezies $i$
$x$	Abstand zur Oberfläche
$z$	Ladungszahl des Dotierfehlers
$z_d$	Ladungszahl des Defekts

### 9.2.3 Kröger-Vink-Notation und Defektchemie

Ag	Silberatom
M	Metallatom
S	Schwefelatom
X	Nichtmetallatom
V	Leerstelle
i	Zwischengitterplatz
Ag	regulärer Silberplatz
M	regulärer Metallplatz
S	regulärer Schwefelplatz
•	positive Ladung
×	neutrale Ladung

'	negative Ladung
i	Molare Konzentration eines relativ positiv geladenen Metallions auf einem Zwischengitterplatz
v	Molare Konzentration einer relativ negativ geladenen Metalleerstelle
n	Molare Konzentration eines relativ negativ geladenen Elektrons
p	Molare Konzentration eines relativ positiv geladenen Defektelektrons

#### 9.2.4 Abkürzungen der Indices in den Formeln

b	bulk = Volumen
d	dispersiv (Kontaktwinkel)
d	der Defekte
e	der Elektronen
F	Frenkel
g	gasförmig
ges	gesamt
i	ionisch
l	liquid = flüssig
LB	Leitungsband
M	Metall
s	solid = fest
S	surface = Oberfläche
v	Leerstelle
VB	Valenzband
#	Punkt der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung
$\infty$	Volumen
0	Standard

#### 9.2.5 Mathematische Abkürzungen

arsinh	Areasinus Hyperbolicus
cos	Cosinus
ln	logarithmus naturalis
sin	Sinus
sinh	Sinus Hyperbolicus

sin Sinus

### 9.2.6 Abkürzungen der verwendeten Methoden und Begriffe

AFM	Rasterkraftmikroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
HREM	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie
PLD	Pulsed Laser Deposition
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
Ips	Impulse pro Sekunde
RT	Raumtemperatur

### 9.2.7 Abkürzungen der verwendeten Elemente und Verbindungen

Ag	Silber
AgCl	Silberchlorid
AgI	Silberiodid
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> S	Niedrigtemperaturphase des Silbersulfid
$\beta$ -Ag <sub>2</sub> S	Hochtemperaturphase Silbersulfid
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
Au	Gold
CaF <sub>2</sub>	Calciumfluorid
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
Pt	Platin
S	Schwefel
Si	Silizium
SiO <sub>2</sub>	Siliciumdioxid



# Literaturverzeichnis

- [1] P. Knauth, H.L. Tuller, *Solid-state ionics: Roots, status and future prospects*, J. Am. Ceram. Soc **85** (2002) 1654
- [2] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, *Mixed ionic-electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **6** (2002) 261
- [3] D.H. Whitmore, *Ionic and mixed conductors for energy storage and conversion systems*, J. Crys. Growth **39** (2002) 160
- [4] M. Mogensen, G.A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*, Solid State Ionics **129** (2000) 63
- [5] E. Antolini, *LiCoO<sub>2</sub>: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties*, Solid State Ionics **170** (2004) 159
- [6] H. Huang, J. Tian, J.P. Tu, *Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/WO<sub>3</sub> complementary electrochromic window*, Electrochim. Acta **56** (2011) 4281
- [7] C.G. Vayenas, *Bridging electrochemistry and heterogeneous catalysis*, J. Solid State Electrochem. **15** (2011) 1425
- [8] M. Roco, *Government nanotechnology funding: An international outlook*, JOM **54** (2002) 22
- [9] H. Gleiter, *Nanocrystalline Materials*, Prog. Mater. Sci. **33** (1989) 223
- [10] H. Gleiter, *Nanostructured Materials*, Adv. Mater. **4** (1992) 474
- [11] A. Henglein, *Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles*, Chem. Rev. **89** (1989) 1061
- [12] H. Weller, *Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules*, Angew. Chem. Int. Ed. **32** (1993) 41
- [13] R. Siegel, *Mechanical properties of nanophase metals*, Nanostructured Mater. **6** (1995) 205

- [14] H. Gleiter, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*, Acta Mater. **48** (2000) 1
- [15] R. Siegel, *Cluster-Assembled Nanophase Materials*, Annu.Rev. Mater. Sci. **21** (1991) 559
- [16] R. Würschum, U. Brossmann, H. Schaefer, *Nanostructured Materials - Processing, Properties and Applications*, Noyes Publications, Norwich (2002) 267
- [17] A. Edelstein, R. Cammarata, H. Schaefer, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Taylor and Francis Group (1996)
- [18] A. Despotuli, V. Nikolaichik, *A step towards nanoionics*, Solid State Ionics **60** (1993) 275
- [19] J. Maier, *Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems*, Nat. Mater. **4** (2005) 815
- [20] J. Horvath, R. Birringer, H. Gleiter, *Diffusion in nanocrystalline materials*, Solid State Commun., **62** (2000) 319
- [21] S. Tjong, H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, Mater. Sci. Eng. **45** (2004) 1
- [22] K.J. Klabunde, J. Stark, D. G. Park, S. Decker, H. Jiang, I. Lagadic, D. Zhang, *Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with unique Surface Chemistry*, J. Phys. Chem. **100** (1996) 12142
- [23] S. Schuhmacher, R. Birringer, R. Strauss, H. Gleiter, *Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373 K*, Acta Metall. **37** (1989) 2485
- [24] A.V. Chadwick, S.L.P. Savin, *Structure and dynamics in nanoionic materials*, Solid State Ionics **177** (2006) 3001
- [25] J. Maier, *Thermodynamic aspects and morphology of nanostructured ion conductors: Aspects of nano-ionics Part I*, Solid State Ionics **154-155** (2002) 291
- [26] M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity. Thirteenth Series*, Philos. Trans. R. Soc. London **128** (1838)
- [27] C. Wagner, W. Schottky, *Theory of arranged mixed phases*, Z. Phys. Chem. **B11** (1930) 163
- [28] C. Wagner, *Investigations on Silver Sulfide*, J. Chem. Phys. **21** (1953) 1819
- [29] K. Lehovc, *Space-charge layer and distribution of lattice defects at the surface ionic crystals*, J. Chem. Phys. **21** (1953) 1123

- [30] H. Schmalzried, *Solid State Reactions*, VCH Weinheim 1981
- [31] J. Maier, B. Reichert, *Ionic Transport in Heterogeneously and Homogeneously Doped Thallium(I)-Chloride*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90** (1986) 660
- [32] J. Maier, *Defect Chemistry and Conductivity Effects in Heterogeneous Solid Electrolytes*, J. Electrochem. Soc **134** (1987) 1524
- [33] H. Schmalzried, *Ag<sub>2</sub>S-The physical chemistry of an inorganic material*, Prog. Solid St. Chem. **13** (1980) 119
- [34] H. Reye, H. Schmalzried, *Zustandsdiagramm Ag-S im Bereich der Verbindung Ag<sub>2+δ</sub>S*, Z. Phys. Chem. N.F. **119** (1980) 251
- [35] A. J. Frueh, *The Use of Zone Theory in Problems of Sulfide Mineralogy Part III; Polymorphism of Ag<sub>2</sub>Te And Ag<sub>2</sub>S*, Am. Mineral. **46** (1961) 654
- [36] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, *Ag und Ag-Verbindungen*, **61 B3** (1973) 31
- [37] R. Sadanage, S. Sueno, *X-ray study on the α/β transition of Ag<sub>2</sub>S*, Mineral J. **5** (1967) 124
- [38] N. Valverde, *Coulometrische Titration zur Bestimmung des Homogenitätsbereichs von festem Silbersulfid, Silberselenid und Silbertellurid*, Z. Phys. Chem. N. F. **70** (1970) 113
- [39] G. Bonnacaze, A. Lichanit, S. Gromb, *Propriétés Electroniques et Electrogalvaniques Du Sulfure D'Argent β Domaine D'Existence*, J. Phys. Chem. Solids **39** (1978) 299
- [40] K. Weiss, *Fehlordnung der Kationen in β-Ag<sub>2</sub>S*, Z. Naturforsch. **24a** (1969) 184
- [41] C. Korte, *Nichtisotherme Transportprozesse in gemischtleitenden Ionenkristallen*, Doktorarbeit, Universität Hannover (1997)
- [42] W. Jost, P. Kubaschewski, *Spezifische Wärmen von Silber- und Kupfer(I)-chalkogeniden von -70 °C bis 550 °C*, Z. Phys. Chem. N. F. **60** (1968) 69
- [43] H. Rickert, *Elektrische Eigenschaften von festen Stoffen mit gemischter Elektronen- und Ionen-Leitung z.B. Ag<sub>2</sub>S*, Festkörperprobleme, **VI** (1967) 85-105
- [44] H. Rickert, *Electrochemistry of Solids*, Springer Verlag, Berlin (1982)
- [45] G. Bonnacaze, A. Lichanit, S. Gromb, *Propriétés Electroniques et Electrogalvaniques Du Sulfure D'Argent α Domaine D'Existence*, J. Phys. Chem. Solids **39** (1978) 813

- [46] N. Valverde, *Ionen- und Elektronen-Bewegung in festem Silbersulfid, Silbersele- nid und Silbertellurid*, Z. Phys. Chem. N. F. **70** (1970) 128
- [47] W. Sitte, *Chemical Diffusion in mixed conductors*, Solid State Ionics **94** (1997) 85
- [48] K. D. Becker, H. Schmalzried und V. v. Wurmb, *The Chemical Diffusion Coefficient in (Low Temperature)  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S Determined by an Electrochemical Relaxation Method*, Solid State Ionics **11** (1983) 213
- [49] R. Cava, D. Mc Whan, *Diffuse-X-Ray-Scattering Study of the Fast-Ion Conductor  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S*, Phys. Rec. Letters **45** (1980) 2046
- [50] S. Hull, M. Wilson, *The high-temperature superionic behaviour of Ag<sub>2</sub>S*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2002 L9
- [51] R. Cava, F. Reidinger, B. J. Wuensch, *Single Crystal neutron diffraction studies on the fast-ion conductor  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S between 186 and 325 °C*, J. Solid State Chem. **31** (1980) 69
- [52] H. Rau, *Defect Equilibria in Silver Sulfide*, J. Phys. Chem. Solids **35** (1974) 1553
- [53] S. Miyatani,  *$\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S as a mixed conductor*, J. Phys. Soc. Japan **24** (1968) 328
- [54] M. H. Hebb, *Electrical conductivity of silver sulfide*, J. Chem. Phys. **20** (1952) 185
- [55] P. Rahlfs, *The cubic high-temperature modifications of sulfides, selenides and tellurides of silver and of univalent copper*, Z. Phys. Chem. **B31** (1936) 157
- [56] A. J. Rosenberg, *Activity Coefficients of Electrons and Holes at High Concentrations*, J. Chem. **33** (1960) 665
- [57] H. Rickert, V. Sattler und Ch. Wedde, *Thermodynamische Größen der Elektronen in  $\alpha$ -Silbersulfid*, Z. Phys. Chem. N.F. **98** (1975) 339
- [58] B. Hartmann, H. Rickert und W. Schendler, *Messungen des chemischen Diffusionskoeffizienten in  $\alpha$ -Silbersulfid und  $\alpha$ -Silbersele- nid als Funktion der Stöchiometrie*, Electrochimica Acta **21** (1976) 319
- [59] S. Miyatani, *On the polarisation of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S*, J. Phys. Soc. Japan **10** (1955) 786
- [60] T. Ohachi, S. Imai, T. Tanaka, H. Yamai und I. Taniguchi, *Semiconducting and atomic properties of the mixed conductor  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S*, Solid State Ionics **28-30** (1988) 1160
- [61] S. Myatani, *Ionic conductivity in silver chalcogenides*, J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981), 3415

- [62] A. K. Shukla und H. Schmalzried, *Electron Transport Studies of  $\alpha$ -Silver Sulfide*, Z. Phys. Chem. N. F. **118** (1979) 59
- [63] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford 1975
- [64] H. Rickert, *Zur Kinetik der Sulfidierung von Silber und Kupfer in flüssigen Schwefel*, Z. Phys. Chem. N. F. **23** (1960) 355
- [65] C. Wagner, *On the theory of scaling reactions*, Z. Phys. Chem **B21** (1933) 42, **B23** (1933) 469
- [66] W. Biermann, W. Jost, *Electronic conductivity of solid electrolytes with structural disorder*, Z. Phys. Chem. **25** (1960) 139
- [67] C. Tubandt, E. Lorenz, *The molecular condition and electrical conductivity of crystallized salts*, Z. Physik. Chem. **87** (1914) 513
- [68] B. Ilshner, *Determination of the electronic conductivity in silver halides by means of polarization measurements*, J. Chem. Phys **28** (1958) 1109
- [69] J. Mizusaki, T. Mukaibo, *The determination of the chemical diffusion coefficients for silver bromide and  $\alpha$ -silver iodide by an improved d.c. polarization cell*, Bull. Chem. Soc. Japan **52** (1979) 1890
- [70] F. F. Aliev, V. I. Eminova, *The Effects of Defects on Electrical Properties of  $Ag_2S$  at Phase Transition*, Semicond. Sci. Technol. **44** (2010) 719
- [71] J. McDougall, E. C. Stoner, *The computation of Fermi-Dirac functions*, Phil. Trans. A **237** (1938) 67
- [72] P. Rhodes, *Fermi-Dirac functions of integral order*, Proc. Roy. Soc. (Lond) **204** (1950) 396
- [73] S. Yamaguchi, *Nanoionics - Presents and future prospects*, Sci. Technol. Adv. Mater. **8** (2007) 503
- [74] J. Maier, *Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems*, Nature Materials **4** (2005) 805
- [75] J. Maier, *Nanocrystalline Metals and Oxides*, Kluwer Boston **7** (2002)
- [76] J. Maier, *Defect Chemistry and ion transport in nanostructured materials Part II. Aspects of nanoionics*, Solid State Ionics **157** (2003) 327
- [77] J. Maier, *Nano-sized mixed conductors (Aspects of nano-ionics. Part III)*, Solid State Ionics **148** (2004) 367

- [78] J. Jamnik, J. Maier, *Nanocrystallinity effects in lithium battery materials. Aspects of nano-ionics. Part IV*, Phys. Chem. Chem. Phys **154-155** (2003) 5215
- [79] J. Maier, *Mass storage in space charge regions of nano-sized systems (Nano-ionics. Part V)*, Faraday Discuss **134** (2007) 51
- [80] P. Heitjans, S. Indris, *Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics*, J. Phys. Cond. Matter **15** (2002) R1257
- [81] J. Maier, *Nano-Ionics: Trivial and Non-Trivial Size Effects in Ion Conduction in Solids*, Z. Phys. Chem **217**, (2007) 51-56
- [82] J. Maier, *Ionic Transport in nano-sized systems*, Solid State Ionics **175** (2004) 7
- [83] J. Maier, *Thermodynamics of Nanosystems with a Special View to Charge Carriers*, Adv. Mater. **21** (2009) 2571
- [84] J. Schoonman, *Nanostructured materials in solid state*, Solid State Ionics **135** (2000) 5
- [85] H. L. Tuller, *Ionic conduction in naocrystalline materials*, Solid State Ionics **131** (2000) 143
- [86] J. Maier, *Nanoionics: ionic charge carriers in small systems*, Phys. Chem. Chem. Phys. **11** (2009) 3011
- [87] J. Maier, *Physical Chemistry of Ionic Materials, Ion and Electrons in Solids*, John Wiley& Sons Ltd, Chichester (2004)
- [88] J. Maier, *Defect Chemistry. Composition, transport and reaction in the solid state. Part I: Thermodynamics*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32** (1993) 313
- [89] J. Maier, *Defect Chemistry. Composition, transport and reaction in the solid state. Part II: Kinetics*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32** (1993) 538
- [90] J. Jamnik, J. Maier, *Interfaces in solid ionic conductors: Equilibrium and small signal picture*, Solid State Ionics **75** (1995) 51
- [91] J. Maier, *Festkörper-Fehler und Funktion*, B.G. Teubner (2000)
- [92] C. C. Liang, *Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminium Oxide Solid Electrolytes*, J. Electrochem. Soc **120** (1973) 1289
- [93] K. Shahi, J. B. Wagner, *Fast ion transport in silver halide solid solutions and multi-phase systems*, Appl. Phys. Lett. **37** (1980) 757

- [94] W. Puin, P. Heitjans, *Frequency dependent ionic conductivity in nanocrystalline  $\text{CaF}_2$  studied by impedance spectroscopy*, Nano-Struct. Materials **6** (1995) 885
- [95] W. Puin, P. Heitjans, J. Maier, *Local and overall ionic conductivity in nanocrystalline  $\text{CaF}_2$* , Solid State Ionics **131** (2000) 159
- [96] A.J. Bhattacharyya, J. Maier, *Second Phase Effects on the Conductivity of Non-Aqueous Salt Solutions: Soggy Sand Electrolytes*, Adv. Mater, **16** (2004) 811
- [97] A. Jarosik, J. Maier, *Ion conducting particle networks in liquids: modeling of network percolation and stability*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (2010) 2663
- [98] U. Lauer, J. Maier, *Ionic Contact Equilibria in Solids-Implication for Batteries and Sensors*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990) 973
- [99] U. Lauer, J. Maier, W. Göpel *Gas-Sensitivity on  $\text{AgCl}$  Interfaces*, Solid State Ionics **40/41** (1990) 463
- [100] Y. Saito, J. Maier, *Ionic Conductivity Enhancement of the Fluoride Conductor  $\text{CaF}_2$  by Grain Boundary Activation Using Lewis Acids*, J. Electrochem. Soc. **142** (1995) 3078
- [101] P. Balaya, L. Kienle, J. Maier, *Fully Reversible Homogeneous and Heterogeneous  $\text{Li}$  Storage in  $\text{RuO}_2$  with High Capacity*, Adv. Mater. Sci **13** (2003) 621
- [102] H. Li, J. Maier,  *$\text{Li}$ -Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides*, J. Electrochem. Soc. **151** (2004) A1878
- [103] J. Maier, *Ionic Conduction In Space Charge Regions*, Prog. Solid. St. Chem. **23** (1995) 171
- [104] A. Bunde, E. Roman, *Monte Carlo studies of ionic conductors containing an insulating second phase*, Solid State Ionics **18/19** (1986) 147
- [105] E. Roman, A. Bunde, W. Dieterich, *Dispersed ionic conductors and percolation theory*, Phys. Rev. B **34** (1985) 6012
- [106] P. Knauth, G. Albinet, J. M. Debievre, *Enhanced electrical conductivity of  $\text{CuBr-TiO}_2$  composites. Dependence on temperature, volume fractions and grain size*, Phys. Rev. B **34** (1985) 6012
- [107] J. F. Zhukovski, P. Balaya, J. Maier, *Evidence for Interfacial-Storage Anomaly in Nanocomposites for Lithium Batteries from First-Principles Simulations*, Phys. Rev. Let. **96** (2006) 1
- [108] F. A. Kröger, *Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Amsterdam, 1964

- [109] N. Valverde, *Coulometrische Titrationen an  $Ag_3SJ$  und  $Ag_3SBr$* , Z. Phys. Chem. N. F. **75** (1971) 1
- [110] A. V. Chadwick, *Encyclopedia of Applied Physics*, VCH Publishers, New York **8** (1994) 193
- [111] F. Agullo-Lopes, C. R. A. Catlow, P. D. Townsed, *Point Defects in Materials*, Academic Press, London (1988)
- [112] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, New York (1946)
- [113] J. Maier, *Space Charge Regions in Solid Two Phase Systems and Their Conduction Contribution-III: Defect Chemistry and Ionic Conductivity in Thin Films*, Solid State Ionics **23** (1987) 59
- [114] A. Lidiard, *Ionic conductivity. Handbuch der Physik XX*, (1957) 246
- [115] J. B. Wagner, *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, World Scientific, Singapore, (1989) 149
- [116] J. Maier, *Space Charge Regions in Solid Two Phase Systems and Their Conduction Contribution. VI. The Behaviour of Minority Charge Carriers. Part A: Concentration Profiles, Conductivity Contribution, Determination by Generalized Wagner-Hebb-Procedure*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93** (1989) 1468
- [117] J. Maier, *Space Charge Regions in Solid Two Phase Systems and Their Conduction Contribution. VI. The Behaviour of Minority Charge Carriers. Part A: Application to the Interface  $AgCl/Al_2O_3$  and  $Sn/SnO_2$* , Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93** (1989) 1474
- [118] N. F. Mott, *The Theory of Crstal Rectifiers*, Proc. R. Soc. London **171** (1939) 27
- [119] W. Schottky, *The semiconductor theory of the blocking layer and point rectifier*, Z. Phys. **113** (1939) 367
- [120] W. Schottky, *Simplified and extended theory of barrier-layer rectifiers*, Z. Phys. **118** (1942) 539
- [121] G. Gouy, *Constitution of the Electric Charge at teh Surface of an Electrolyte*, J. Phys. Theor. Appl. **9** (1910) 457-467
- [122] D. L. Chapman, *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity*, Philos. Mag. **25** (1913) 475
- [123] S. Kim, J. Maier, *Space Charge conduction: Simple analytical solutions for ionic and mixed conductors and application to nanocrystalline ceria*, Phys. Chem. Chem. Phys. **5** (2004) 5215

- [124] H. K. Henisch, *Semiconductor Contacts*, Clarendon Press, Oxford (1984)
- [125] S. M. Sze, *Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Ltd., New York (1985)
- [126] J. Th. G. Overbeek, *Colloid Science*, H.R. Kruyt, Elsevier, Amsterdam, (1952) **I**
- [127] J. Maier, *Kröger-Vink Diagrams of Boundary Regions*, Solid State Ionics **32/33** (1989) 727
- [128] J. Maier, *Electrochemical Investigation Methods of Ionic Transport Properties in Solids*, Solid State Phenomena **39/49** (1994) 35
- [129] J. Jamnik, J. Maier, *Generalised equivalent circuits for mass and charge transport chemical capacitance and its implications*, Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001) 1668
- [130] W. T. Petuskey, *Interfacial effects on Ag:S nonstoichiometry in silver sulfide/alumina composites*, Solid State Ionics **21** (1986) 117
- [131] E. A. Kotomin, R. A. Evarestov, J. Maier, *DFT plane wave calculations of the atomic and electronic structure of LaMnO<sub>3</sub> (001) surface*, Phys. Chem. Chem. Phys. **7** (2005) 2346
- [132] V. S. Stubican, E. Macey, *Study of surface diffusion in oxides by using isotopes*, Adv. Ceram. **23** (1987) 97
- [133] V. S. Stubican, *Diffusion of isotopes in surface layers of some oxides*, Philos. Mag **68** (1993) 809
- [134] M. Mangalam, C. V. Suryanaryana, *Preparation and Characteristics of Photoconductive Silver Sulphide Layers*, Indian J. Pure Appl. Physics. **7** (1969) 628
- [135] C. D. Lokhande, *Preparation of silver sulphide films from chemically deposited silver films*, Mater. Chem. Phys. **41** (1995) 75
- [136] C. D. Lokhande, *Studies on the preparation and characterization of chemically deposited Ag<sub>2</sub>S films from an acidic bath*, Thin Solid Films **240** (1991) 1
- [137] I. Grozdanov, *Solution growth and characterization of silver sulfide film*, Appl. Surf. Sci **84** (1995) 325
- [138] C. D. Lokhande, *Chemical deposition of Ag<sub>2</sub>S films from an acidic bath*, Mater. Chem. Phys. **1** (1991) 141
- [139] C. D. Lokhande, S. S. Dhumure, *Conversion of tin disulphide into silver sulphide by a simple chemical method*, J. Phys. D: Appl. Phys. **25** (1992) 315

- [140] D. Karashanova, N. Starbov, *Crystalline structure and phase composition of epitaxially grown  $Ag_2S$  thin films*, Solid State Ionics **171** (2004) 269
- [141] T. Fleisch, R. Abermann, *The vacuum deposition and structure of thin  $Ag_2S$  films*, Thin Solid Films **42** (1977) 255
- [142] H. Haefke, V. Dimov, *Thin Film Growth Of Silver Sulphide I: Initial Stages Of Heteroepitaxy On NaCl*, Thin Solid Films **188** (1990) 133
- [143] P. Junod, *Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons  $Ag_2S$ ,  $Ag_2Se$ ,  $Cu_2Se$* , Helv. Phys. Acta **32** (1959) 567
- [144] A. Ichimescu, *Some semiconductive properties of silver sulfide*, Rev. Roumaine de Chimie **17** (1965) 985
- [145] A. Ichimescu, *Properties of silver sulfide epitaxial thin films*, Rev. Roumaine de Chimie **17** (1972) 163
- [146] S. S. Dhumure, C. D. Lokhande, *Solution growth of silver sulphide films*, Mater. Chem. Phys **27** (1991) 321
- [147] M. M. El-Nahass, S. Abd-El-Raman, *Structural, optical and electrical properties of thermally evaporated  $Ag_2S$  thin films*, Vacuum **72** (2004) 453
- [148] D. Karashanova, N. Starbov, *Surface assisted electric transport in  $Ag_2S$  thin films*, Appl. Surf. Sci **252** (2006) 3011
- [149] H. Meherzi-Magharaoui, D. Lincot, *Structural, optical and transport properties of  $Ag_2S$  films deposited chemically from aqueous solution*, Thin Solid Films **288** (1996) 217
- [150] H. Dlala, D. Barjon, *Structural and optical properties of  $Ag_2S$  thin films prepared by spray pyrolysis*, Eur. Phys. J. **2** (1998) 13
- [151] C. D. Lokhande, *A Chemical Method For Preparation Of Metal Sulfide Thin Films*, Mater. Chem. Phys. **28** (1991) 145
- [152] H. Tsung, N. P. Murarka, *Characteristics and applications of silver sulfide ( $Ag_2S$ ) films in the millimeter wavelength region*, Millimeter Opt. **259** (1980) 38
- [153] N. Starbov, *Subsurface ionic disorder in silver halides*, J. Inf. Rec. Mater. **13** (1985) 307
- [154] R. C. Beatzold, J. F. Hamilton, *Ionic Conductivity of AgBr Films*, Surf. Sci. **33** (1972) 461

- [155] K. L. Kliewer, *Space Charge In Ionic Crystals III. Silver Halides Containing Divalent Cations*, J. Phys. Chem. Solids. **27** (1965) 705
- [156] H. Aydin, C. Korte, *Oxygen tracer diffusion along interfaces of strained  $Y_2O_3$  / YSZ multilayers*, PCCP **6** (2013) 1944
- [157] N. Schichtel, C. Korte, *On the influence of strain on ion transport. Microstructure and ionic conductivity of nanoscale YSZ /  $Sc_2O_3$  multilayers*, PCCP **43** (2010) 14596
- [158] A. Peters, C. Korte, *Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices - the semicoherent multilayer system YSZ /  $Y_2O_3$* , PCCP **31** (2008) 4635
- [159] M. J. Schwuger, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1996) 185
- [160] D. K. Owens, R. C. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*, J. Appl. Polym. Sci. **13** (1969) 1741
- [161] W. Rabel, *Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendungen auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren*, Farbe und Lack **77** (1971) 997
- [162] R. A. De Souza, M. Martin, *Secondary Ion Mass Spectrometry-SIMS*, Bunsen-Magazin **8** (2006) 42
- [163] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Effekt*, Annalen der Physik **322** (1905) 132
- [164] W. P. Davey, *Precision measurements of the lattice constants of some common metals*, Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem. **63** (1926) 316
- [165] S. G. Mokrushin, N. Demenev, *Experimental studies of laminar Systems. VII. Wetting phenomena on surface of metallic sulfides*, Zh. Fiz. Khim **6** (1935) 1066
- [166] G. Schwarz, *Untersuchung zu Defekten auf und nahe der (110)-Oberfläche von GaAs und weiteren III-V-Halbleiter*, Doktorarbeit, Technische Universität Berlin (2002)
- [167] H. Wysk, *Kinetische Untersuchungen an fest/fest Phasengrenzen mit galvanischen Mikrosensoren*, Doktorarbeit, Universität Hannover (1995)
- [168] V. A. Lubarda, *On the effective lattice parameter of binary alloys*, Mech. Mater. **35** (2003) 53
- [169] R. Herrera, E. Martinez, *Ethylene Oxidation Over  $\alpha$ -Alumina Supported Silver-Gold Catalysts*, New Developments in Selective Oxidation **I** (1990) 717

- 
- [170] D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *The adsorption of oxygen on Ag and Ag-Au alloys: Mechanistic implication in ethylene epoxidation catalysis*, *New Developments in Selective Oxidation II* (1994) 471
- [171] L. You-Ying, L. Chui, *An investigation of silver diffusion through gold films by Auger electron spectroscopy*, *Vacuum* **35** (1985) 537
- [172] K. Meinel, H. Bethge, *Diffusion Of Ag In Au Thin Films Studied By Auger Spectroscopy*, *Thin Solid Films* **34** (1976) 157
- [173] A. Bukaluk, *Analysis of Diffusion Mechanisms in Thin Polycrystalline Au-Ag Films Using Auger Electron Spectroscopy*, *Surf. Interfac. Anal.* **5** (1983) 20
- [174] H. Siyu, L. Xinyu, J. Zhiliang, *The preparation of nanoporous gold electrodes by electrochemical alloying/dealloying process at room temperature and its properties*, *Mater. Lett.* **64** (2010) 2296