

Impedanzspektroskopie an Nanokompositen

DIPLOMARBEIT

zur
Erlangung des Grades eines
Diplom-Physikers

an der Fakultät Naturwissenschaften
der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
am Lehrstuhl von
Prof.Dr.A.Lorke
vorgelegt von

Vladimir A. Tchernychev

geboren am 13.03.1978 in Uljanowsk

Duisburg, den 11. Dezember 2002

für meine Ellen

0.1 Einleitung

Seit dem es möglich geworden ist, die Strukturen mit der Nanogrößen herzustellen und sie zu charakterisieren, ist es bekannt, dass die Eigenschaften der Nanostrukturen sich wesentlich von den Eigenschaften der größeren Strukturen unterscheiden. Die Keramiken aus den Pulvern, die aus den Partikeln mit den verschiedenen Größen bestehen, haben verschiedene Eigenschaften. Die Herstellung der Keramiken besteht in dem Sintern der kompaktierten Pulvern. Um die innere elektrische Eigenschaften der Pulvern während der Kompaktierung zu untersuchen wurde die Impedanzspektroskopie (IS) verwendet. Die IS ist ein relativ neues und leistungsfähiges Verfahren zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von den Stoffen und ihren Grenzflächen mit den elektronisch leitenden Elektroden. Es kann zur Untersuchung der Dynamik gebundener oder beweglicher Ladungsträger sowohl im Volumen als auch an den Grenzflächen mehrerer festen und flüssigen Stoffe (ionischen, halbleitenden, elektronisch-ionischen und sogar isolierenden(dielektrischen)) verwendet werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des Verhaltens der granularen Materie unter verschiedenen Bedingungen. Als Untersuchungsmethode soll die IS verwendet werden. Als der Untersuchungstoff wurde aufgrund seiner Piezoresistivität der Silizium ausgewählt. Die Pulver aus den Mikro- und den Nanopartikeln und später die entsprechende Presslinge sollen untersucht werden. Die variable Parameter, die die Eigenschaften des Untersuchungsmaterial beeinflussen, sind der Druck und die Temperatur. Aus den Impedanzspektren sollen die elektrische Parameter der Körner und der Korngrenzen betrachtet werden. Die Impedanzspektren von der gesinterten und ungesinterten Presslinge sollen bei den verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden.

0.2 Zusammenfassung

Für das Si-Pulver wurde der Effekt des zunehmenden Widerstandes der granularen Materie bei konstantem Druck entdeckt. Für den Effekt wurde eine Hypothese vorgeschlagen. Sie besteht darin, dass nach der Kraftanlegung eine inhomogene instabile Druckverteilung entsteht. Im Bereiche der starken Kräfte ist der Widerstand aufgrund der besseren Kontakte und der Piezoresistivität kleiner, was zur Zunahme der Makroleitfähigkeit der Probe führt. Die Homogenisierung der Kräfteverteilung verursacht die Reduzierung der lokalen Leitfähigkeit, was den Effekt des zunehmenden Widerstandes erklärt. Für das Mikropulver wurde die Abnahme des Widerstandes nach der Homogenisierung gemessen. Die erklärende Arbeitshypothese dafür besteht darin, dass der Abstand zwischen den Elektroden sich ändert. Der Effekt wurde bei den verschiedenen Drücken untersucht. Es wurde gezeigt, dass der Effekt mit dem Druck kleiner wird. Der abnehmende Sättigungswiderstand lässt sich sowohl mit der Exponent als auch mit dem Potenz-Gesetz approximieren, was auf die Doppelnatur der Reduzierung des Widerstandes zuweist. Es wurde behauptet, dass die Reduzierung des Widerstandes bei den niedrigen Drücken vom Tunneleffekt und bei den höheren von der Hertz'schen Änderung der Kontaktfläche beeinflusst wurde. Aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeiten der Änderungen des Widerstandes vom Druck könnten vermutlich materialspezifischen Größen ausgerechnet werden. Dafür werden benötigt: erstens, die Messungen des Widerstandes des Pulvers aus dem Nano- und dem Mikroteilchen, sowohl aus dem piezoresistiven als auch aus dem nicht piezoresistiven Stoff, zweitens, die Computersimulation für den Effekt des zunehmenden Widerstandes. Die Messung soll die längere Zeit dauern und im breiteren Druckbereich stattfinden. Die verschiedene Massen des Pulvers sollen untersucht werden. Die Abhängigkeit des Effektes von der Partikelgröße soll untersucht werden. Das Kriterium für den qualitativen Unterschied zwischen dem Nano- und dem Mikropulver soll gefunden werden. Die Piezoresistive und nicht piezoresistive Stoffe sollen verglichen werden. Das Verhalten des Pulvers soll mit dem Verhalten von dem Pressling verglichen werden. Die Computersimulation soll den Verlauf des makroskopischen Widerstandes errechnen. Dabei soll der nicht piezoresistive Stoff mit dem piezoresistiven Stoff unter Berücksichtigung der Anisotropie der Piezoresistivität verglichen werden. Aus der statistischen Verteilung der anisotropen piezoresistiven Partikeln und der Kräfteverteilung soll die Widerstandsverteilung ausgerechnet werden.

Die Impedanzspektren bei den verschiedenen Drücken wurden aufgenommen.

Aus den IS wurden die resistive und kapazitive Eigenschaften der Körner und der Korngrenzen in der Abhängigkeit vom Druck ermittelt. Es wurde gezeigt, dass das Verhalten des Nanopulvers sich qualitativ vom Verhalten des Mikropulvers unterscheidet. Der Einfluss der Dicke der Presslinge und der Kompaktierungsbedingungen auf die Impedanzspektren soll untersucht werden.

Die Messungen bei den verschiedenen Temperaturen wurden durchgeführt. Die Aktivierungsenergien wurden aus der IS-Messung sowohl für den DC-Widerstand, als auch für die resistive Parameter des vorgeschlagenen Ersatzschaltbildes ausgewertet. Aus den ermittelten Ergebnisse kann man beschließen, dass die Volumeneigenschaften bei den hohen Frequenzen die dominante Rolle spielen. Die Korngrenzen beeinflussen die Leitfähigkeit des polykristallinen Stoffes bei den niedrigen Frequenzen. Die weitere Messungen bei den unterschiedlichen Temperaturen wären sinnvoll mit den folgenden Korrekturen durchzuführen. Die Möglichkeit der Probe sich zu bewegen muss ausgeschlossen werden. Um mehr Punkten im Arrhenius-Diagrammen zu bekommen, soll der Temperaturbereich in den Bereich der tieferen Temperaturen ausgedehnt werden. Die Kombination aus der Kühlung mit dem flüssigen Stickstoff und der Heizung mit dem Ofen wären für die Regelung sinnvoll.

0.3 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen, die mir behilflich waren, die interessante Forschung zu treiben, gute Laune zu behalten und fähig zu sein diese Diplomarbeit anzufertigen, bedanken.

Vor Allem bedanke ich mich bei allen Professoren und Dozenten Uljanowsker Universität, die mir unschätzbare Kenntnisse beigebracht haben.

Besonderen Dank möchte ich Herrn Prof.Dr.Axel Lorke aussprechen, der dieses Thema ermöglicht hat.

Für die Möglichkeit im Labor zu arbeiten und die hilfreiche und freundliche Betreuung bedanke ich mich bei Herrn Dr.Hartmut Wiggers.

Bei Herrn Frank Ebert bin ich dankbar für die Möglichkeit mit der Presse zu arbeiten und freundliche Unterhaltung .

Für die nützliche Diskussionen und die Einführung in ihre Arbeiten bedanke ich mich bei den Herren Prof.Dr.D.Wolf, Dipl.Phys.D.Kadau.

Bei dem Herrn H.Zähres bedanke ich mich für die Hilfe zur Bearbeitung der Teile der Messzelle.

Für die Fragestellung und freundliche Atmosphäre während meiner Oberseminar-Vorträge bedanke ich mich bei der ganzen Arbeitsgruppe.

Für die gute Atmosphäre im Büro bin ich dankbar bei den Herrn P.Ifeacho und V.Simanzhenkov.

Nicht zuletzt möchte ich danken meine Familie und Freunden, die mich sehr unterstützt haben.

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst, Zitate kenntlich gemacht und keine anderen als die hier angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Duisburg, 28.November 2002

Inhaltsverzeichnis

0.1	Einleitung	ii
0.2	Zusammenfassung	iii
0.3	Danksagung	v
1	Impedanzspektroskopie	1
1.1	Grundlagen	1
1.1.1	Prinzip des Experimentes	1
1.1.2	Einführung in die Wechselstrommessung	2
1.1.3	Impedanzverwandte Funktionen	3
1.1.4	Vor- und Nachteile der Impedanzspektroskopie	5
1.1.5	Analyse von den Impedanzspektren	6
1.2	Elektrische Nachbildungen der physikalischen Vorgänge	10
1.2.1	Ersatzschaltbild für ein homogenes, leitendes Medium	10
1.2.2	Einfluss der Korngrenzen	12
1.3	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	16
1.4	Piezoresistivität	18
2	Experimentdurchführung	20
2.1	Herstellung von Proben	20
2.2	Aufbau der Anlage	20

2.2.1	Durchführung der Messungen bei verschiedenen Drücken	21
2.2.2	Messungen bei verschiedenen Temperaturen	22
3	Messergebnisse	25
3.1	Kontrolle des Kontakts	25
3.2	Messungen bei den verschiedenen Drücken	26
3.2.1	Effekt des zunehmenden Widerstandes	33
3.2.2	Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Drücken	39
3.3	Die Messungen bei den verschiedenen Temperaturen	48

Kapitel 1

Impedanzspektroskopie

1.1 Grundlagen

1.1.1 Prinzip des Experimentes

Um elektrisches Materialverhalten zu bestimmen, werden zwei identischen Elektroden an der Oberfläche der zylindrischen oder quaderförmigen Probe angebracht. Diese Geometrien sind aber nicht immer möglich, z.B. im Fall lebendiger Zellen oder chemischer Sensoren. Das Untersuchungsmaterial kann sich sowohl im Vakuum als auch in einer inerten oder oxidierenden Atmosphäre befinden. Das Messprinzip besteht darin, eine elektrische Anregung (bekannte Spannung oder Strom) anzulegen und die Antwort (Strom oder Spannung) zu beobachten. Es wird vorausgesetzt, dass die Eigenschaften des Stoffes auf der Zeitskala der Dauer der Messung zeit-invariant sind. Es ist der Zweck der IS, diese Eigenschaften, Zusammenhänge und Abhängigkeiten von regulierbaren Variablen (Temperatur, Partialdruck vom Sauerstoff, angelegter hydrostatischer Druck und angelegte Spannung oder Bias-Spannung) zu bestimmen. Eine Menge von den mikroskopischen Vorgängen, die in dem Messobjekt stattfinden, führen zu einer allgemeinen elektrischen Antwort. Bei der Betrachtung der elektrischen Antwort ionenleitender Systeme sind folgende Vorgänge einzuschließen:

1. Elektronentransport durch die elektronische Leiter
2. Übergang der Elektronen von der Elektrode-Elektrolyt Grenzfläche in den Elektrolyten

3. Fluss geladener Atome und Agglomerate durch die Defekte im Elektrolyten.

Die Flusstärke der geladenen Teilchen hängt von dem Widerstand der Elektroden und des Elektrolyten und von der Reaktionsrate an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche ab. Sie kann durch Abweichungen der Bänderstruktur an den Korngrenzen und durch Punktdefekte verändert werden. Wir nehmen an, dass die Elektroden glatt sind und einen perfekten Kontakt zu den Elektrolyten haben. Mikroskopisch sind sie rau und mit fremden Chemikalien verunreinigt, was das lokale Feld beeinflusst.

In der IS werden drei verschiedene Arten der elektrischen Anregung angewandt. Erstens wird eine Spannung angelegt, die von der Zeit stufenmäßig abhängt [$V(t) = V_0$ für $t > 0$, $V(t) = 0$ für $t < 0$] und der in der Zeit variierende Strom gemessen. Beim zweiten Verfahren wird ein weißes Rauschen enthaltendes Signal angelegt und die Antwort gemessen. Das dritte Verfahren besteht in der Messung der Impedanz bei einer bestimmten Frequenz, wobei sowohl Amplitude als auch Phasenverschiebung gemessen werden. In dieser Arbeit wird nur das dritte Verfahren verwendet. Die Parameter, die aus einem IS-Spektrum abgeleitet werden können, verteilen sich in zwei Gruppen:

1. charakteristische Stoffeigenschaften wie die Leitfähigkeit, die Dielektrizitätskonstante, die Beweglichkeiten der Ladungsträger, die Gleichgewichtskonzentration der geladenen Atome und Generation- und Rekombinationsrate
2. Eigenschaften der Grenzfläche zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt, so wie die Adsorptions-Reaktionsrate, die Kapazität des Grenzflächenbereiches und die Diffusionskoeffizienten von den neutralen Atome in die Elektroden.

1.1.2 Einführung in die Wechselstrommessung

Das monochromatische Signal $V(t) = V_m \sin(\omega t)$, das eine Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ enthält, wird an die Elektroden der Messzelle angelegt. Der Strom $I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, der durch die Zelle fließt, wird gemessen, wobei θ die Phasenverschiebung zwischen der Spannung und dem Strom ist. Diese ist im Fall des ohmschen Widerstandes gleich Null. Damit kann man Impedanz definieren:

$$|Z(\omega)| \equiv V_m/I_m(\omega) \quad (1.1)$$

mit dem Phasenwinkel $\theta(\omega)$. Die Impedanz kann sowohl als das Vektordiagramm als auch in der komplexen Ebene dargestellt werden. Der Betrag und die Richtung des Vektors können als Vektorsumme der Komponenten a und b angegeben werden; das heißt als die komplexe Zahl $Z = a + ib$, wobei $i \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(i\pi/2)$. Demnach ist a der reale Anteil von Z und wird auf der X Achse aufgetragen und der imaginäre Anteil b wird auf der Y Achse aufgetragen. So kann Impedanz $Z(\omega) = Z' + iZ''$ sowohl in Polarkoordinaten, als auch in kartesischen Koordinaten dargestellt werden. Kartesische Koordinaten:

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \quad (1.2)$$

und

$$\operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad (1.3)$$

mit dem Phasenwinkel

$$\theta = \arctan(Z''/Z') \quad (1.4)$$

und dem Betrag

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (1.5)$$

Die Darstellung der Impedanz in den Kartesischen Koordinaten, wobei die Frequenz als der variable Parameter betrachtet wird, nennt man das Argand-Diagramm. Diese Definition des Argand Diagramms wird sowohl in der Mathematik als auch in der Elektrotechnik verwendet. In den Polarkoordinaten kann Z als $Z(\omega) = |Z| \exp(i\theta)$ geschrieben werden, was durch eine Eulerrelation $\exp(i\theta) = \cos(\theta) + i \sin(\theta)$ in Kartesische Koordinaten konvertiert werden kann. Es sei erwähnt, dass die Zeitänderung der Spannung und des Stromes in den Spektren nicht zu sehen ist und die Impedanz zeit-invariant ist (Angenommen, dass das System selbst zeit-invariant ist). Im Allgemeinen hängt Z von der Frequenz ab. Das Impedanzspektrum kann man sich als eine Messung der Impedanz vorstellen. Die Impedanz ist dabei eine Funktion von der Frequenz in einem breiten Frequenzbereich. Sie enthält die Information über die elektrischen Eigenschaften des Elektroden-Probe Systems.

1.1.3 Impedanzverwandte Funktionen

Die Impedanz wird oft als die AC-Impedanz oder der komplexe Widerstand bezeichnet. Beide Bezeichnungen sind überflüssig und sollen nicht verwendet werden. Unter der Impedanz versteht man immer die in einem Frequenzbereich definierte Funktion. Die Z hat immer komplexen Charakter und ist nur in einem Fall reel, wenn $\theta = 0$

ist, also $Z(\omega) = Z'(\omega)$, was einen ohmschen Widerstand beschreibt. In diesem Fall ist Z frequenzunabhängig. Ist Z eine variable Funktion der Frequenz, so kann Z (und θ) nicht gemäß der Kramers-Kronig-Relation bei allen Frequenzen gleich null sein.

Es gibt die etliche gemessene oder die abgeleitete Größen, die mit der Impedanz verwandt sind und oft eine wichtige Rolle in der IS spielen. Allgemein bezeichnet man diese als Immitanzen (Admittanz, $Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + iY''$). In der komplexen Ebene kann man $V = ZI$ oder $I = YV$ schreiben, wobei V, I und Z komplex sind. Es ist üblich in der IS, Z und Y in Form von resistiven und kapazitiven Komponenten auszudrücken. $Z = R_s(\omega) - iX_s(\omega)$ und $Y = G_p(\omega) + iB_p(\omega)$, wobei $X_s \equiv [\omega C_s(\omega)]^{-1}$ die Reaktanz und $B_p \equiv \omega C_p(\omega)$ der Leitwert sind. Die Indizes s und p stehen hier für „*seriell*“ und „*parallel*“. Zwei andere Größen sind der Modulus $M = i\omega C_c Z = M' + iM''$ und die dielektrische Permittivität $\epsilon = M^{-1} \equiv Y/(i\omega C_c) \equiv \epsilon' - i\epsilon''$, wobei $C_c \equiv \epsilon_0 A_c/l$ die Kapazität der leeren Messzelle mit Elektrodenfläche A_c und l der Abstand zwischen den Elektroden sind. Der Index c steht für „*cell*“ und bedeutet, dass die Größe mit dem Index c die Messzelle charakterisiert. Die Größe $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ist die dielektrische Konstante des Vakuums. Oft wird ϵ als ϵ^* geschrieben, um den komplexen Charakter zu unterstreichen. Wir reservieren den Stern für die Bezeichnung der komplexen Konjugation, also $Z^* = Z' - iZ''$. Die Zusammenhänge zwischen den Größen sind in der Tabelle 1.1 dargestellt, wobei $\mu \equiv i\omega C_c$ ist.

Tabelle 1.1: Relationen zwischen den Immitanzfunktionen

	M	Z	Y	ϵ
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \epsilon$
ϵ	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ϵ

Die Messung und die Auswertung der komplexen Funktion $\epsilon(\omega)$ sind besonders für die dielektrischen Stoffe mit der verschwindend kleinen Leitfähigkeit geeignet, aber alle vier Funktionen sind wegen der unterschiedlichen Abhängigkeiten von der Frequenz nützlich.

1.1.4 Vor- und Nachteile der Impedanzspektroskopie

Die IS ist zu einem populären Instrument der Materialforschung geworden, denn sie schließt relativ einfache automatisierbare elektrische Messungen ein, deren Ergebnisse mit mehreren Materialeigenschaften korrelieren: mit dem Massentransport, der Reaktionsrate, der Korrosion, den dielektrischen Eigenschaften von den Defekten, der Mikrostruktur und ihrem Einfluss auf die Leitfähigkeit. Die IS kann das Leistungsverhalten chemischer Sensoren vorhersagen und sie wird bei der Erforschung des Membranverhaltens in den lebenden Zellen angewendet. Sie ist nützlich als empirische Kontrollprozedur bei der Qualitätskontrolle und kann einen Beitrag zur Interpretation von den grundlegenden elektrochemischen und elektronischen Vorgängen leisten. Man analysiert die experimentell erhaltene Impedanz eines Elektroden-Probe Systems entweder, indem ein exaktes mathematisches Modell, das auf eine plausible physikalische Theorie bezogen ist, die theoretische Impedanz vorhersagt, oder mit einem elektrischen Ersatzschaltbild, das das gleiche Impedanzverhalten wie die Untersuchungssubstanz zeigt. In jedem Fall können die Parameter vom mathematischen Modell oder empirischen Ersatzschaltbild abgeschätzt werden und die experimentellen Daten können mit diesen Modellen verglichen werden. Solche Anpassungen sind mit einem CNLS (complex non-linear least square) Verfahren realisierbar und bei R. Macdonald [1] beschrieben.

Die Nachteile der Impedanzspektroskopie sind die möglichen Undeutlichkeiten bei der Interpretation. Das Grundproblem der Analyse liegt darin, dass die Parameter der idealen Ersatzschaltbilder die diskreten elektrischen Parameter der Probe beschreiben. Und da das Messobjekt im Raum ausgedehnt ist, können die mikroskopischen Eigenschaften der Probe im Raum unabhängig verteilt sein. Unter dieser Bedingung kann ein Ersatzschaltbild die elektrische Antwort inadäquat beschreiben. Es wird oft gefunden, dass die experimentelle Daten durch die Impedanz der Schaltung, die eine endliche Anzahl von den Elementen einschließt, nicht approximiert werden können. Es wird beobachtet, dass die Benutzung von den verteilten Impedanzelementen (s.g. constant-phase element - CPE) die Anpassung an die Messdaten bedeutend verbessert.

Es gibt ferner noch ein ernsthaftes Problem: Welches Ersatzschaltbild aus der unendlichen Menge soll man auswählen? Die Elemente des Ersatzschaltbildes, das drei oder mehr Elementen enthält, können unterschiedlich umgeordnet werden, wobei die entsprechenden Parameter sich quantitativ ändern. Das Spektrum sieht aber immer gleich aus. Bei der verschiedenen Zusammenschaltungen müssen die Parameter unterschiedlich sein, um dasselbe Spektrum darzustellen. Es gibt aber immer gewisse Unein-

deutigkeiten. Welches von zwei oder mehr Schaltungen, die das gleiche Spektrum für alle Frequenzen darstellen, soll man vorziehen und bei der Interpretation nutzen? Diese Frage kann nicht nur aufgrund einer Messung beantwortet werden; die Antwort wird mit der Hilfe der physikalischen Intuition und nicht ohne Hilfe mehrerer Messungen bei verschiedenen Bedingungen gefunden. Dabei wird einer der äußeren Parameter (Temperatur, hydraulische Druck, partielle Druck der oxidierenden Atmosphäre) geändert. Die Änderung der elektrischen Parameter des Ersatzschaltbildes wird dabei theoretisch vorhergesagt und in Zusammenhang mit der Änderung der äußeren Variable interpretiert.

1.1.5 Analyse von den Impedanzspektren

Physikalische Modelle für die Schaltelemente

Ein ausführliches Modell aller Vorgänge, die in dem Elektroden-Probe System auftreten können, kann fehlen, unfertig oder zu kompliziert sein, um am Anfang der Untersuchung verwendet zu werden. Es ist zu zeigen, dass die experimentellen Daten mit der Ersatzschaltung, die die Widerstände, die Kapazitäten, vielleicht die Induktivitäten und die verteilten Elemente enthält, approximiert werden können. In so einer Schaltung stellt der Widerstand mehrere integrierte Leitfähigkeitswege dar. Ähnlich werden die Kapazitäten und Induktivitäten mit den Raumladungszonen und spezifischen Adsorptionsvorgängen an den Elektroden verbunden. Es sei erwähnt, dass die Schaltelemente immer als diskret betrachtet werden. Reale Elementen haben immer eine endliche Größe und sind im Raum ausgedehnt; deshalb schließen sie immer sowohl Induktivitäten, Kapazitäten, Verzögerungszeit der Antwort als auch Widerstände ein. Diese parasitären Eigenschaften sind unwichtig in den großen Frequenzbereichen, deswegen wird der Widerstand als ideales Element, das nur die resistive Eigenschaften nachweist, approximiert. Die physikalische Interpretation des verteilten Elementes (auch CPE - constant phase element) in der Schaltung ist schwieriger fassbar. Ein CPE muss in Zusammenhang mit den anderen Elementen der Schaltung betrachtet werden. Diese Elemente sind jedoch beim Verstehen und der Interpretation der mehreren Impedanzspektren notwendig. Es gibt zwei Arten von Verteilungen, mit denen wir uns beschäftigen könnten. Erste ist mit den nicht lokalen Vorgängen verbunden, so wie Diffusion, die auch in homogenen Materialien auftreten kann, wobei die physikalischen Eigenschaften überall dieselben sind. Die andere entsteht, weil die mikroskopischen Eigenschaften selbst

verteilt sind. Zum Beispiel ist die Fläche zwischen der Elektrode und Elektrolyt nicht ideal glatt, sondern enthält Flächendefekte wie lokale Ladungsinhomogenitäten, Zwei- und Dreiphasenbereiche und adsorbierte Atome. Die Beiträge des Widerstands und der Kapazität von den verschiedenen Elektrodenbereiche schwanken um einen Mittelwert, den wir messen können. Wenn die Transporteigenschaften im Volumen der Probe bzw. an der Grenzfläche verteilt sind, so ist es von idealen Widerständen und Kapazitäten zu den verteilten Impedanzelementen überzugehen.

Einfache Ersatzschaltungen

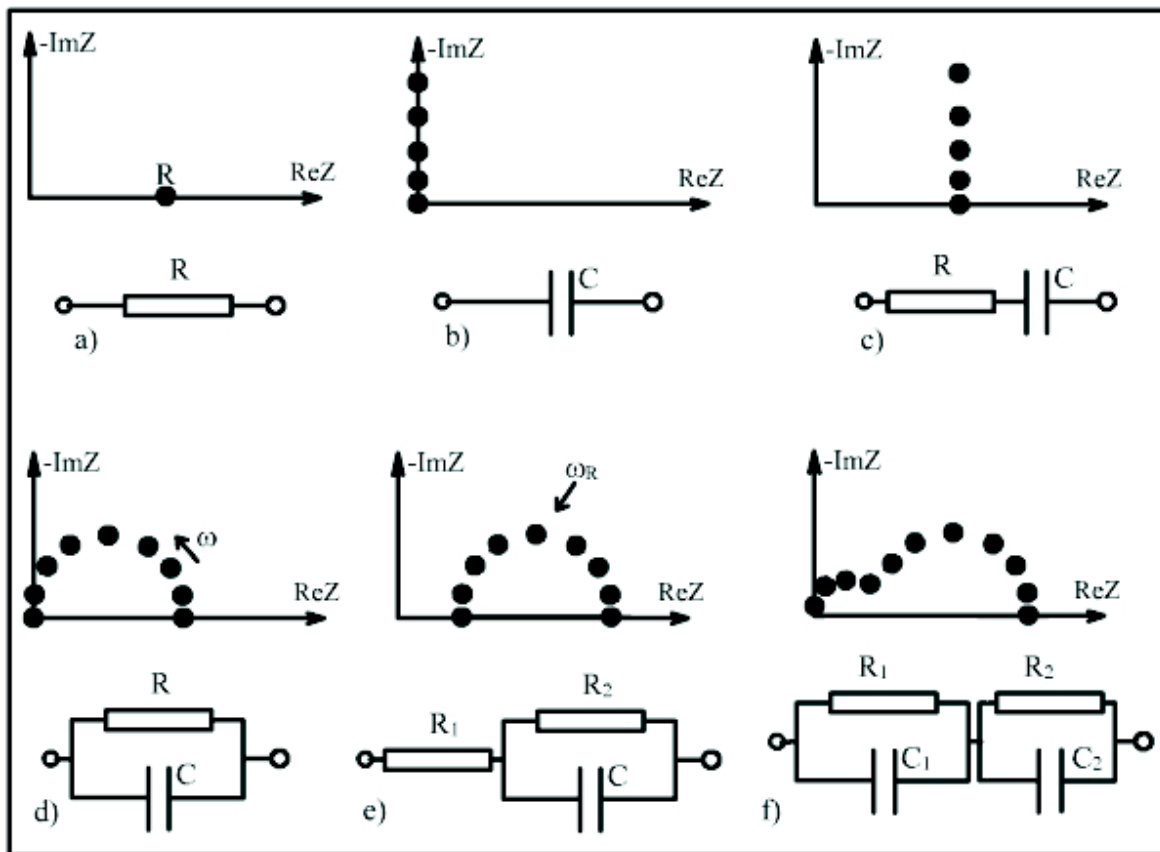


Abbildung 1.1: IS von einfachen elektrischen Schaltungen

Für eine Probe wird eine Ersatzschaltung vorgeschlagen, je nach dem, welche elektrischen Eigenschaften von der Probe erwartet werden, und wie das Impedanzspektrum aussieht (am häufigsten wird die Auftragung des imaginären Teils mit negativen Vorzeichen gegen den realen Teil verwendet, wobei die Frequenz als unabhängiger Parameter

gebraucht wird). Zur Orientierung sind in Abb.1.1 die Spektren von einfachen bekannten Elementen gezeigt. In der Abb.1.1a ist das einfachste Spektrum aufgetragen: alle Punkte liegen auf der realen Achse, wobei die Werte miteinander übereinstimmen. So sollte das Spektrum eines idealen Widerstands aussehen. Eine ideale Kapazität wird mit Punkten auf der imaginären Achse abgebildet (Abb.1.1b). Wird zur Kapazität in Reihe ein Widerstand angeschlossen, so verschiebt sich das Spektrum einer Kapazität nach rechts (Abb.1.1c). Sind die Kapazität und der Widerstand parallel zusammengeschaltet, so sieht das Spektrum als wie ein Halbkreis aus (Abb.1.1d). Wenn zu dieser Parallelschaltung noch ein Widerstand seriell angeschlossen wird, verschiebt sich der Halbkreis nach rechts (Abb.1.1e). Falls statt des Widerstandes noch eine Parallelschaltung angeschlossen wird, entstehen zwei Halbkreise. Wenn die Resonanzfrequenzen der Schaltungen sich nicht sehr stark unterscheiden, so kann man nicht die Halbkreise voneinander visuell abtrennen.

Wichtig ist, dass die Ersatzschaltung möglichst einfach sein soll (Siehe Abschnitt.1.1.4). Anhand der Analyse der experimentellen Daten in der komplexen Ebene (Abb.1.1d) können die Informationen der Parameter R_1 und C_1 zur Verfügung gestellt werden, was zur quantitativen Beschreibung der Leitfähigkeit, Relaxationszeit und Grenzflächenkapazität führt. In der Praxis sind die Daten selten in nur einem Halbkreis mit dem Mittelpunkt auf der realen Achse angeordnet. Es existieren drei Ursachen [1]:

1. Es ist noch ein Halbkreis bei höheren Frequenzen vorhanden
2. Der Mittelpunkt des Halbkreises liegt unter der Real-Achse und zwar wegen der räumlichen Verteilung der Mikroeigenschaften in dem Elektroden-Probe System. Ähnliche Verschiebungen sind oft in anderen Auftragungen zu finden. Die Relaxationszeit ist nicht eindeutig, sondern um einen Mittelwert verteilt.
3. Es existiert noch ein Halbkreis, dessen Relaxationszeit innerhalb der Größenordnungen der Frequenz mit dem ersten Relaxationszeit liegt.

Werden die Elemente mit verteilten Parameter betrachtet, also wie im zuvor beschriebenen zweiten Fall, so kann man die experimentellen Daten mit einer aus Widerstand und CPE-Element bestehenden Schaltung approximieren. Die CPE-Admittanz ist [1]

$$Y_{CPE} = Z_{CPE}^{-1} \equiv A_0(i\omega)^\alpha \quad (1.6)$$

Für den gebrochenen Exponent α gilt $-1 \leq \alpha \leq 1$. Mathematisch sind allerdings auch andere Werte zulässig. Sie haben aber keine physikalische Bedeutung. Falls $\alpha = 0$ ist, so folgt aus Gl.1.6 $Z_{CPE}^{-1} = A_0$. Das CPE ist in diesem Fall ein idealer Widerstand mit $R = A_0^{-1}$. Wenn $\alpha = -1$ ist, so ist $Z_{CPE} = i\omega \frac{1}{A_0}$, was einer Induktion mit $L = A_0^{-1}$ entspricht. Wenn $\alpha = 1$ ist, so ist $Z_{CPE} = \frac{1}{i\omega A_0}$, was einer Kapazität mit $C = A_0$ entspricht. Wenn α gebrochen ist und in der Nähe der ganzen Zahlen (-1, 0 und 1), so bedeutet das, dass bei der Interpretation der Ergebnisse die räumliche Verteilung der physikalischen Größen berücksichtigt werden muss.

1.2 Elektrische Nachbildungen der physikalischen Vorgänge

1.2.1 Ersatzschaltbild für ein homogenes, leitendes Medium

Im Falle linearer Medien beeinflussen sich die Felder gegenseitig nicht und deshalb ist es sinnvoll, auch die materialabhängigen Feldgrößen \mathbf{D} , \mathbf{B} , \mathbf{J} und \mathbf{P} in monochromatische Anteile zu zerlegen. Linearität bedeutet dann, dass die jeweilige monochromatische Materialgröße proportional der induzierenden Feldgröße gleicher Frequenz ist. Aus den Maxwell-Gleichungen:

$$\begin{cases} \operatorname{rot} E = -\frac{\partial}{\partial t} B \\ \operatorname{rot} H = \frac{\partial}{\partial t} D + j \\ \operatorname{div} D = \rho \\ \operatorname{div} B = 0 \end{cases}$$

wird mit $\rho = 0$, und der Substitution $G \rightarrow G(\omega)\exp(i\omega t)$ (vgl. [10]):

$$\begin{cases} \operatorname{rot} E = -i\omega B \\ \operatorname{rot} H = i\omega D + j \\ \operatorname{div} D = 0 \\ \operatorname{div} B = 0 \end{cases}$$

Für uns ist nur die zweite Gleichung unter Hinzunahme der Materialgleichungen

$$\begin{cases} \operatorname{rot} H = i\omega D + j \\ D = \epsilon\epsilon_0 E \\ j = \sigma E \end{cases}$$

wichtig, wobei $\operatorname{rot} H = 0$ ist; D ist der Verschiebungsstrom, E ist die Feldstärke, σ ist die Leitfähigkeit. Wenn wir die Materialgleichung

$$D = \epsilon\epsilon_0 E \tag{1.7}$$

in die Maxwell-Gleichung

$$j = i\omega D \tag{1.8}$$

einsetzen und mit der anderen Materialgleichung

$$j = \sigma E \quad (1.9)$$

vergleichen, so bekommen wir ein Ausdruck für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = i\omega\epsilon_0\epsilon \quad (1.10)$$

Die Stromdichte und die elektrische Feldstärke können durch makroskopische Meßgrößen ausgedrückt werden:

$$j = \frac{I(t)}{A_c} \quad (1.11)$$

$$E = \frac{U(t)}{l} \quad (1.12)$$

Aus Gl.1.11, 1.12 und 1.1 folgt:

$$\sigma = \frac{l}{A_c} Y \quad (1.13)$$

Da σ und ϵ komplexe Größen sind, lässt sich Gl.1.10 umrechnen:

$$\sigma' + i\sigma'' = \omega\epsilon_0\epsilon'' + i\omega\epsilon_0\epsilon' \quad (1.14)$$

wobei für leitende Körper gilt : $\frac{l}{A_c} Y' = \frac{1}{\rho}$, unter Berücksichtigung der Tab.1.1

$$\sigma = 1/\rho + i\omega\epsilon_0\epsilon \quad (1.15)$$

Aus Gl.1.9 und Gl.1.15 lässt sich die Admittanz für die Probe ausrechnen:

$$Y = \frac{A_c}{l} (1/\rho + i\omega\epsilon_0\epsilon) = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (1.16)$$

Dies entspricht der Admittanz der Kapazität und des parallel geschalteten Widerstandes. Deswegen wird als Ersatzschaltung für homogene Medien gerechtfertigt par(RC)-Glied verwendet, wobei

$$R = \frac{l}{A_c} \rho \quad (1.17)$$

und

$$C = \frac{A_c}{l} \epsilon_0 \epsilon \quad (1.18)$$

1.2.2 Einfluss der Korngrenzen

Die Ersatzschaltung für einen isotropen, homogenen, leitenden Festkörper besteht aus einem Widerstand mit parallel geschalteter Kapazität. Dieses Modell setzt die Abwesenheit der Elektrodenpolarisation und Relaxationsvorgänge im Inneren des Kristalls voraus. Mehrere Messungen beweisen seine Gültigkeit. Es wird gebraucht, die Festkörper in polykristalliner Form zu untersuchen. Die polykristalline Körper haben möglicherweise eine kleinere Dichte als die Kristalle gleichen Material und chaotisch orientierte Körner. Im einfachsten Fall führen diese Eigenschaften zur Abnahme der Leitfähigkeit im Vergleich zum einzelnen Kristall. Außerdem dürfen die möglichen Verunreinigungen an der Korngrenzen als zweite Phase dargestellt werden. Bei Untersuchungen von polykristallinem Zirkonoxyd [2] stellte sich heraus, dass die Anwesenheit der Verunreinigungen für den zweiten Relaxationsvorgang verantwortlich ist. Beim reinen Stoff konnte keine zusätzliche Impedanz nachgewiesen werden. Bauerle [2] stellte eine isolierende Grenze als Engstelle zwischen den besser leitenden Körner vor. Später zeigte sich, dass die Einführung der zweiten Phase im polykristallinen Körper an den Korngrenzen nicht nötig ist, um zur Impedanz des Systems beizutragen. Hooper [3] hat in seiner Arbeit einzelkristalline und polykristalline Körper verglichen und gezeigt, dass es möglich ist, aus den Spektren des polykristallinen Körpers die Werte der Volumen-Leitfähigkeit zu bekommen. Die Korngrenzenleitfähigkeit hatte dieselbe Aktivierungsenergie, obwohl die absoluten Werte der Leitfähigkeit unterschiedlich sind. Dies gilt für dichte polykristalline Körper. Nachdem bei polykristallinen Proben der anomale Charakter der Dispersion nachgewiesen wurde, ist oft das CPE (Gleichung 1.6) zur Approximation angewandt worden [1]. Beekmans und Heyne [4] haben für polykristalline Materialien das Brick Layer Model - BLM (Abbildung 1.2) vorgeschlagen. Das BLM geht davon aus, dass polykristalline Materialien aus den kubischen Körnern (Abb.1.2, a) bestehen, die durch die dünne Korngrenzen voneinander getrennt sind. Bei der Annahme, dass die Korngrenzen eine kleinere Leitfähigkeit haben, wird die Einfluss der senkrecht zu den Elektroden stehenden Korngrenzen vernachlässigt [5]. Als Folge besteht der Stoff aus aufeinander liegenden Schichten (Abb.1.2, b). So kann man

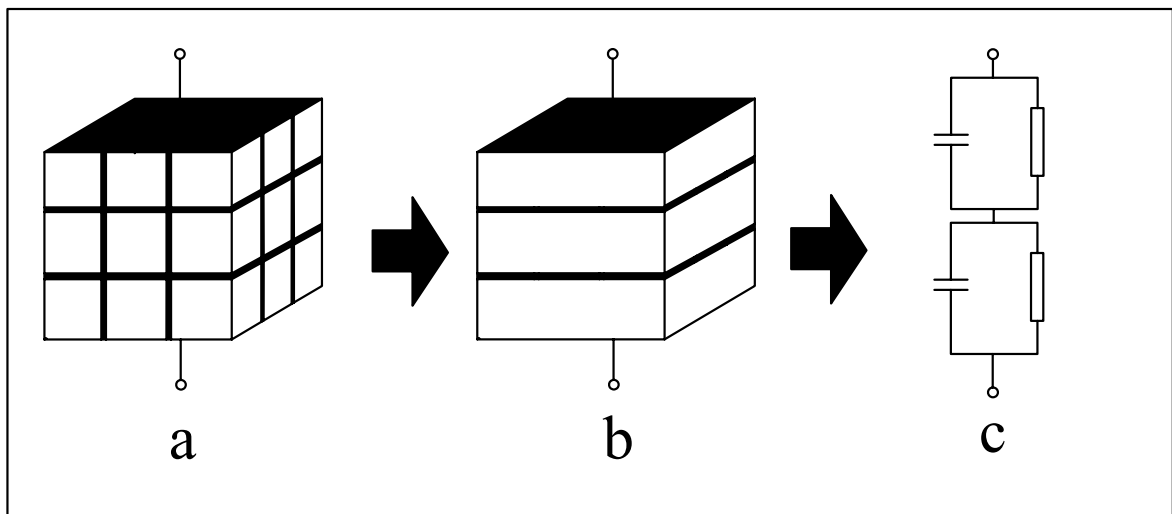


Abbildung 1.2: Brick Layer Model

a - kubische Körner sind durch die dünne Korngrenzen getrennt, b - bei den hochresistiven Korngrenzen werden nur die parallel zu den Elektroden liegende Korngrenzen betrachtet, c - daraus folgendes Ersatzschaltbild

daraus ein Ersatzschaltbild, das aus zwei in Reihe geschalteten RC-Gliedern besteht, konstruieren (Abb.1.2, c). In einer Reihe moderner Arbeiten wird BLM zur Interpretation der Ergebnisse verwendet [21], [22].

In [6] werden die Gültigkeit und Begrenzung des BLM's betrachtet. Man beachtet drei Abweichungen vom BLM:

1. Abweichung der Körner von der kubischen Form
2. Imperfekter Kontakt zwischen den Körnern
3. Verteilung der Korngrenzeigenschaften im Raum

In [7] werden unterschiedliche Abweichungen der Körner von der kubischen Form untersucht. Verschiedene Änderungen der Form der Körner verursachen unterschiedliche Abweichungen (sowohl positive, als auch negative) der Widerstandswerte von denen mit klassischem-BLM ausgerechneten Werte. In realen Polykristallen werden sie gemittelt, deswegen unterscheiden sich der Widerstand und die Aktivierungsenergie nicht mehr als 3-10 Prozent von den Werten, die das BLM liefert. Das bedeutet, dass das BLM zur Untersuchung der Korngrenzeigenschaften verwendet werden darf, Es wird allerdings problematisch sein, das BLM anzuwenden, wenn die

1. Verteilung der Korngröße zu breit ist, und die Probe sowohl sehr große, als auch sehr kleine Körner enthält (Der Strom kann in diesem Fall den Umweg durch größere Körner finden)
2. räumliche Verteilung der Korngröße inhomogen ist (Wieder findet der Strom den Umweg durch die kleineren Grenzschichten)
3. Verteilung der Korngrenzenorientierung anisotrop ist (Nicht nur die quantitative Abweichung von dem BLM ist vorhanden, sondern auch die Form des Spektrums kann sich merklich ändern).

Der Einfluß der Geometrie der Kontakt zwischen den Körner wird in [8] beschrieben. Der Widerstand der Korngrenze ist in der folgenden Gleichung gegeben:

$$R_2 = \frac{1}{\sigma_{bulk}} \frac{g_{corr}}{\sqrt{\alpha_{contact} n}} \frac{l}{A_c} \quad (1.19)$$

wobei σ_{bulk} die Bulk-Leitfähigkeit, $\alpha_{contact} = A_{contact}/A_{grain}$ der Anteil der Kontaktfläche (A_{grain} ist die Korngrenzenfläche, $A_{contact}$ ist die Fläche des leitenden Kontakts an einer Korngrenze), n die Anzahl der Kontakte pro Korngrenze, l die Länge und A_c die Fläche der Probe ist. Der geometrische Korrekturfaktor lautet

$$g_{corr} = \sqrt{\frac{\pi}{4}} \left(\frac{1 - \sqrt{4\alpha_{contact}/\pi}}{1 + \sqrt{\alpha_{contact}/\pi}} \right) \quad (1.20)$$

Als grobe Näherung kann man $g_{corr} = 0.5$ annehmen [8]. Andere Parameter der Ersatzschaltung lassen sich folgendermaßen ausrechnen:

$$R_1 = \frac{1}{\sigma_{bulk}} \frac{l}{A_c} \quad (1.21)$$

wobei R_1 der Bulk-Widerstand ist.

$$C_2 = \epsilon_0 \epsilon_{gb} \frac{A_c}{N w_{gb}} \quad (1.22)$$

wobei C_2 die Kapazität, ϵ_{gb} die Permittivität, w_{gb} die Dicke einer Korngrenze sind, $N = l/d_g$ die Anzahl der Korngrenzen, die parallel zu den Elektroden liegen, und d_g die Größe der Körner ist.

$$C_1 = \epsilon_0 \epsilon_{bulk} \frac{A_c}{l} \quad (1.23)$$

wobei C_1 die geometrische Kapazität und ϵ_{bulk} die Bulk-Permittivität ist. Wenn die Korngröße d_g bekannt ist, lässt sich die Korngrenzendicke w_{gb} ausrechnen [8] :

$$w_{gb} = \epsilon_0 \epsilon_{bulk} \frac{d_g A_c}{C_2 l} \quad (1.24)$$

C_2 wird aus dem Spektrum bestimmt.

Die Verteilungen der Korngrenzeigenschaften im Raum sind in [6] beschrieben. Der zweite Halbkreis im Spektrum könnte wegen der Umwegeffekte verformt sein. Im Fall der starken Verformung des Spektrums misslingt die BLM-Beschreibung. Die Information kann nur aus dem hochfrequenten Halbkreis, der für Bulk-Eigenschaften verantwortlich ist, gezogen werden. In bestimmten Grenzen ist das BLM gut anwendbar, dafür wird zur Interpretation der Ergebnisse das Ersatzschaltbild in der Abb.1.2 verwendet. Statt der Kapazität in einer Parallelschaltung ist es sinnvoll ein CPE (Gleichung 1.6) anzuwenden, um die Verteilung der Eigenschaften der Korngrenzen zu beschreiben. Die Korngrenzenkapazität aus dem Fit-Parameter der Schaltung mit dem CPE lässt sich folgendermaßen ausrechnen [5] und [9]:

$$C_2 = (R_2^{1-\alpha} \times A_0)^{1/\alpha} \quad (1.25)$$

Von den Elementen des Ersatzschaltbildes werden folgende Eigenschaften erwartet:

- R_1 (GL.1.21) und C_1 (Gl.1.23) sind identisch mit dem Wert des Bulk-Materials
- C_1 (Gl.1.22) hat die Größenordnung der geometrischen Kapazität
- R_2 wird mit der Gleichung 1.19 beschrieben; es kann aber Abweichungen geben, falls die Korngrenzen durch fremde Atome stark verschmutzt sind, weswegen die reziproke Abhängigkeit von der Bulk-Leitfähigkeit gestört sein kann.

1.3 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit eines Halbleiters wird folgendermaßen beschrieben:

$$\sigma = e\mu_e n_e + e\mu_h n_h \quad (1.26)$$

wobei e die Elementarladung, $\mu_{e,h}$ die Beweglichkeit und $n_{e,h}$ die Konzentration der Elektronen bzw. Löcher sind. Einer der beiden Transportmechanismen spielt in der Regel eine geringe Rolle im Vergleich zum anderen, deshalb macht es Sinn, nur einen von beiden zu betrachten ($e\mu_e n_e$ oder $e\mu_h n_h$).

Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur ist ein nützliches Verfahren, mit dem sich die Bandlücke E_g der Halbleiter bestimmen lässt [11].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (1.27)$$

Es ist nicht zu vergessen, dass $n_e \propto T^{\frac{3}{2}}$ und $\mu_e \propto T^p$, wobei $p = \pm\frac{3}{2}$, (+) für die Streuung an elektrisch aktiven Inhomogenitäten und (-) für Streuung an Phononen. Nehmen wir den Logarithmus der Gl.1.27, erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T} \quad (1.28)$$

Aus der Auftragung $\ln\sigma$ gegen die reziproke Temperatur lässt sich die Bandlücke bestimmen. Da die Widerstände nach den Gleichungen 1.19 und 1.21 reziprok proportional zur spezifischen Leitfähigkeit sind, sollte man nicht die Leitfähigkeiten aus den experimentellermittelten Widerständen auswerten, sondern die Widerstände logarithmieren und gegen die reziproke Temperatur auftragen. Die Aktivierungsenergie in beiden Fällen die gleiche:

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T} \quad (1.29)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Korngrenzen, sieht folgendermaßen aus [12]:

$$\sigma_{gb} = \frac{e^2 w_{gb}}{\sqrt{2\pi}(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{eV_{gb}}{kT}\right) \left(\frac{n_{h1}}{\sqrt{m_1}} + \frac{n_{h2}}{\sqrt{m_2}}\right), \quad (1.30)$$

wobei V_b die Höhe der Potenzialbarriere zwischen den Körnern ist, m die effektive Masse und n_h die Konzentration von leichten(1) bzw. schweren Löchern(2) sind. Dieser Ausdruck ist auf dem folgenden Modell gegründet: die einzelnen Körner sind durch Potentialbarrieren der Korngrenzen voneinander abgetrennt. Nur die Ladungsträger, die genug Energie haben, um zu tunneln, nehmen an dem Ladungstransport teil.

1.4 Piezoresistivität

Die IS ist ein Verfahren, bei dem die Interpretation der Spektren besonders schwierig ist. Eine beliebige Änderung des Spektrums ist aber leicht zu erkennen. Um die Änderung der elektrischen Eigenschaften des Pulvers mit dem steigendem Druck zu beobachten, wurde zur Untersuchung ein piezoresistives Material ausgewählt. Daher ist es nötig, die Grundlagen der Piezoresistivität zu beschreiben. Die Änderung des Widerstandes von einzelkristallinem Silizium mit dem Druck wurde vom Smith [13] entdeckt. Für die Analyse lässt sich Gl.1.9 schreiben

$$E = \rho j \quad (1.31)$$

wobei die Leitfähigkeit als spezifischer Widerstand dargestellt ist.

Im allgemeinen Fall ist ρ eine symmetrische (3×3) Matrix. Im Falle der kubischen Kristalle ist ρ skalar. Tritt eine Änderung des Widerstandes wegen des Druckes auf wobei die Stromdichte konstant bleibt, kann man für die Änderung des elektrischen Feldes schreiben:

$$\delta E = \delta(\rho)j \quad (1.32)$$

wobei $\delta(\rho)$ die symmetrische (3×3) Matrix ist. Durch das Dividieren der beiden Teile durch ρ bekommt man

$$\delta E = \Delta j \quad (1.33)$$

um genauer zu sein,

$$\begin{cases} \delta E_1/\rho = \Delta_{11}J_1 + \Delta_{12}J_2 + \Delta_{13}J_3 \\ \delta E_2/\rho = \Delta_{12}J_1 + \Delta_{22}J_2 + \Delta_{23}J_3 \\ \delta E_3/\rho = \Delta_{13}J_1 + \Delta_{23}J_2 + \Delta_{33}J_3 \end{cases}$$

wobei $\Delta_{ij} = (\delta\rho)_{ij}/\rho$ ist und als eine Spalte mit sechs Elementen Δ_{11} , Δ_{22} , Δ_{33} , Δ_{23} , Δ_{31} und Δ_{12} geschrieben werden kann. Die Belastung X lässt sich genauso schreiben. Daraus bekommen wir

$$\Delta = \Pi X \quad (1.34)$$

wobei Π eine (6×6) Matrix von piezoresistiven Koeffizienten ist.

$$\Pi = \begin{pmatrix} \Pi_{11} & \Pi_{12} & \Pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \Pi_{12} & \Pi_{11} & \Pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \Pi_{12} & \Pi_{12} & \Pi_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Pi_{44} \end{pmatrix}$$

Die Werte für den Siliziumkristall sind in Tab.1.2 aufgeführt.

Tabelle 1.2: Piezoresistive Koeffizienten für einzelnkristallines Silizium

	$\Pi_{11}, 10^{-9} Pa^{-1}$	$\Pi_{12}, 10^{-9} Pa^{-1}$	$\Pi_{44}, 10^{-9} Pa^{-1}$
n-typ	-1,022	0,534	-0,136
p-typ	0,066	-0,011	1,381

Man sieht, dass die Koeffizienten unterschiedlich sind, was durch die Anisotropie der Piezoresistivität des Siliziums hervorgerufen wird. Sie haben die verschiedene Vorzeichen. Der Widerstand kann nicht nur zunehmen, sondern auch abnehmen. Es hängt von der Richtung der angelegten Kraft ab. Die Art der Dotierung des Siliziums spielt bei der Piezoresistivität nicht die letzte Rolle. Sowohl Beträge als auch Vorzeichen der piezoresistiven Koeffizienten des n-dotierten Siliziums unterscheiden sich von den Beträgen und Vorzeichen der Koeffizienten des p-dotierten Siliziums. Die Piezoresistivität des polykristallinen Siliziums wurde zuerst von Onuma u.a. [14] untersucht. Auf Grund der Anisotropie der Piezoresistivität und der statistischen Verteilung der Orientierung der Körnern sind die piezoresistiven Koeffizienten des polykristallinen Siliziums kleiner als die monokristallinen [15]. Dass das Interesse zu diesem Thema in den folgenden Jahren nicht abgenommen hat, beweist die Recherche von French [15]. Die Frage nach der theoretischen Beschreibung wurde ebenfalls in den letzten Jahre bearbeitet [12].

Kapitel 2

Experimentdurchführung

2.1 Herstellung von Proben

Zur Herstellung der Proben wurden kristalline Silizium-Pulver mit Kristalliten unterschiedlicher Größe verwendet. Der Mikropulver wurde bei der Firma STREM CHEMICALS in der Größe 325 msh ($78\mu m$) gekauft. Das Nanopulver wurde in einem Heißwand Reaktor durch die thermische Zersetzung von Silan bei der Temperatur $T = 1000^{\circ}C$ unter Atmosphärendruck hergestellt. Die monokristalline Primärpartikeln waren 25-28nm gross. Diese haben Agglomerate in der Größenordnung ca. 270nm im Durchschnitt gebildet. Die weitere Beschreibung zur Herstellung und Charakterisierung ist in der Arbeit von H.Wiggers [16] zu finden. Die Probe für die Messung bei den unterschiedlichen Drücke stellte eine Menge vom gewissen Pulver (Nano oder Mikro) dar. Die Bezeichnung für die Proben ist DN für Nanopulver bzw. DM für Mikropulver. Für die Messung wurden diese Pulver in spröde, aber mechanisch stabile Tabletten gepresst. Die Presslinge wurden zu den Messungen bei den unterschiedlichen Temperaturen verwendet. Die weitere Bezeichnung für die Proben wurde zu TN und TM für Tablette aus Nano- bzw. Mikropulver. Eine von den TN-Proben wurde in einer Sputter-Anlage mit Gold beschichtet; diese hat die Bezeichnung TN-Au.

2.2 Aufbau der Anlage

Zur Messung der Impedanzspektren wurde ein kommerzielles Gerät (1255 H.F. Frequency Response Analyser (FRA)) der Firma Solartron (weiter FRA) verwendet. Der

eingebaute Frequenzgenerator kann Frequenzen im Bereich von $10\mu Hz$ bis $20 MHz$ mit einer Auflösung von $10\mu Hz$ bis $1 Hz$ erzeugen. Der Effektivwert der Amplitude liegt im Bereich von $5mV$ bis $3V$ mit einer Auflösung von $5mV$. Die Messungen sind im Bereich von $10 Hz$ bis $1 MHz$ durchgeführt worden, um die Geschwindigkeit der Aufnahme eines Spektrums zu erhöhen. Der Messbereich des Gerätes beträgt 100Ω bis $100 T\Omega$. Die Sollfrequenz wird von einem Steuer-Rechner vorgegeben. Der reale Teil, der imaginäre Teil der Impedanz und die generierte Frequenz werden in einer Datei auf dem Rechner gespeichert.

2.2.1 Durchführung der Messungen bei verschiedenen Drücken

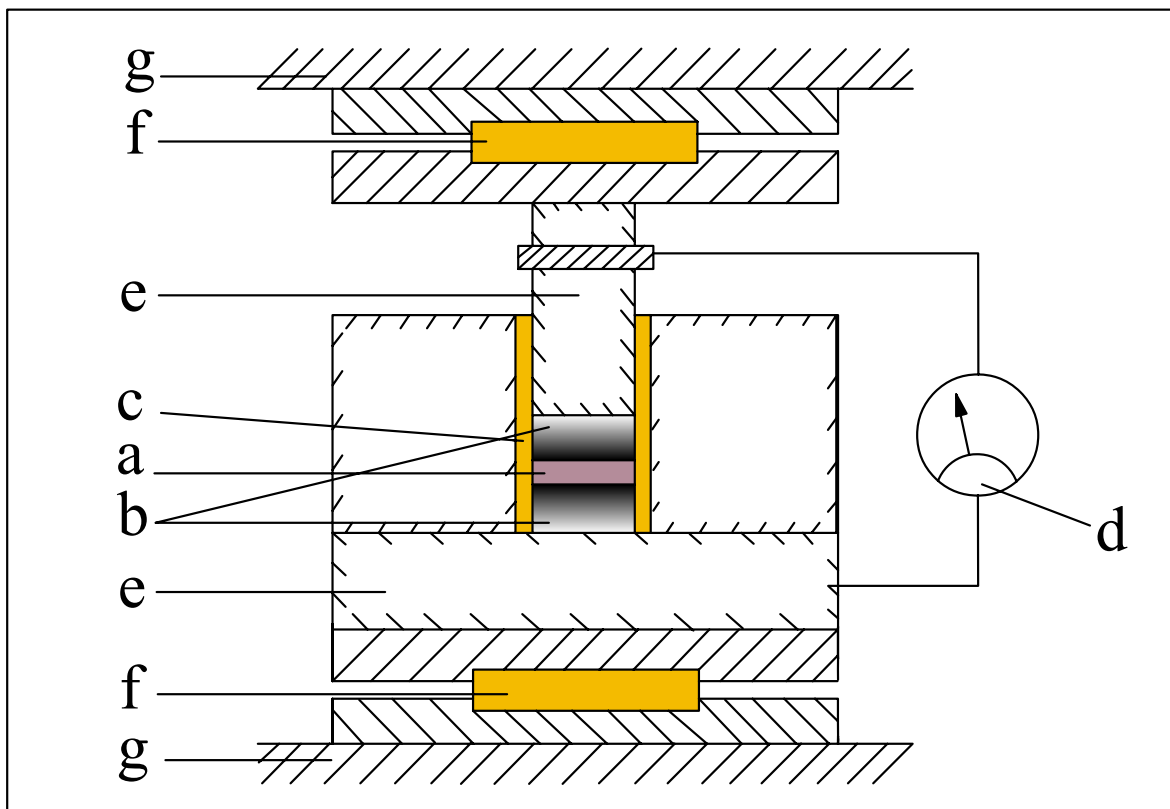


Abbildung 2.1: Messaufbau zur Messung bei unterschiedlichen Drücken

(a- Probe, b- Stempel aus dem gehärteten Stahl, c- keramisches isolierendes Rohr, d- Messgerät, e- Presswerkzeuge, f- keramische isolierende Scheibe, g- Platte der Presse)

Die Sinterungsvorgänge bzw. die Eigenschaften gesinterter Keramiken hängen davon ab, wie die Pulver vor dem Sintern gepresst werden [19]. Deswegen ist es nötig zu unter-

suchen, wie die Pulver sich während der Kompaktierung verhalten. Die IS ist ein Verfahren, mit dem die Änderung der Struktur durch die elektrische Messung untersucht werden kann. Der Messaufbau zur Messung der Impedanzspektren von Pulvern bei verschiedenen Drücken ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Probe DN oder DM (a) ist zwischen den zylindrischen Flächen ($A = 132,732\text{mm}^2$) des aus gehärtetem Stahl angefertigten Presswerkzeugs(b), die auch als Elektroden dienen, platziert. Die Presswerkzeuge(b) befinden sich in einem keramischen isolierenden Rohr(c). Zur Kontaktierung der Probe(a) mit dem Impedanzanalyser(d) werden die Presswerkzeuge(b,e) verwendet. Damit zwischen den Elektroden keinen Kontakt durch die Presse vorhanden ist, liegen zwischen der Messzelle und jeder der Platten(g) der Presse isolierende Keramikscheiben(f). Der vorgegebene Druck wird durch die Presse kontrolliert und bleibt konstant mit einer Abweichung von 0,5%. Die Impedanz wird im Frequenzbereich von 100Hz bis 1MHz mit 15 Messpunkten pro Dekade gemessen. Die Daten werden dabei auf dem Rechner gespeichert.

2.2.2 Messungen bei verschiedenen Temperaturen

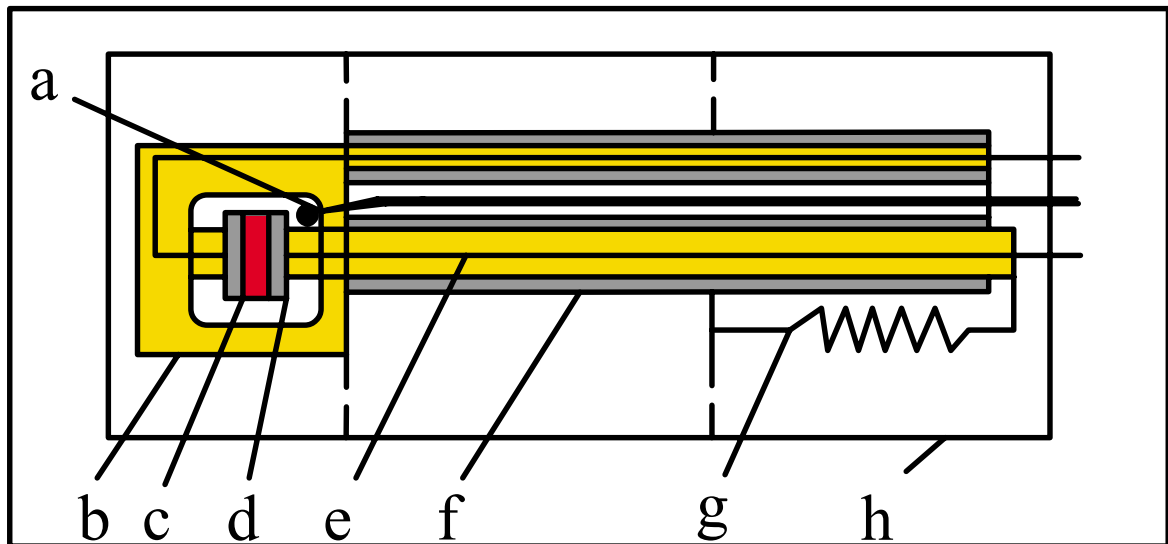


Abbildung 2.2: Messzelle zur Messung bei unterschiedlichen Temperaturen
(a- Thermoelement, b- Keramik, c- Probe, d- Elektrode, e- Zuleitung, f- metallisches Rohr, g- Feder, h- Gehäuse)

Das Heizen ist ein wichtiger Schritt bei der Herstellung von Keramiken. Deswegen ist es wichtig zu verstehen, welche Vorgänge bei der Temperaturerhöhung in den zu sinternden Keramiken laufen. Die elektrische Leitfähigkeit des Siliziums ist stark von der Temperatur abhängig, deshalb ist es mit Hilfe der IS möglich, den Einfluss der steigenden Temperatur auf die Strukturänderung zu beobachten.

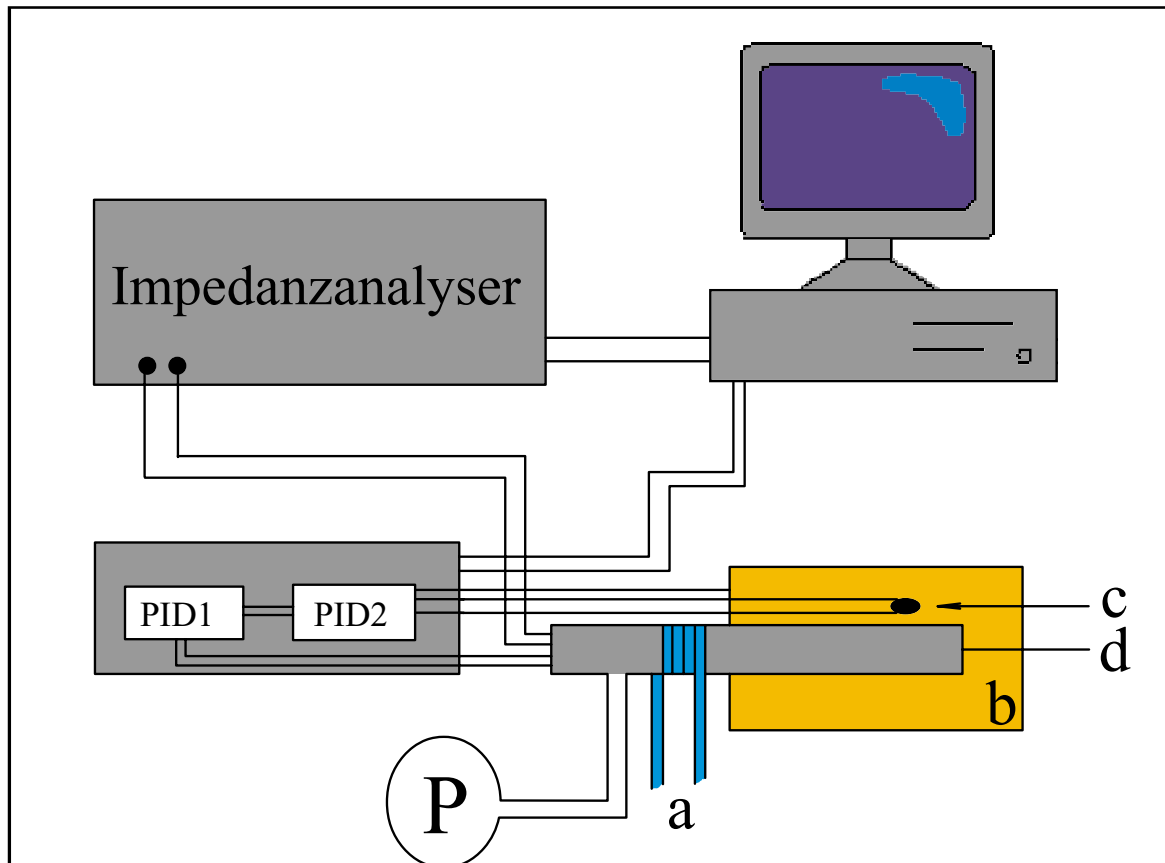


Abbildung 2.3: Messaufbau zur Messung bei unterschiedlichen Temperaturen
(a- Wasserkühlung, b- Ofen, c- Thermoelement, d- Messzelle, P- Pumpe)

In Abb.2.2 ist der schematische Aufbau der Messzelle für die Messung bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Die Probe(c) wird in der Messzelle mit einer Feder(g) festgehalten. Die metallische Elektroden(d) werden mit dem Impedanzanalyser verbunden, wobei die Zuleitung(e) innerhalb der Messzelle mit einem keramischen Rohr isoliert ist. Der schematische Messaufbau zur Aufnahme der Impedanzspektren bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Um chemische Reaktionen der Probe mit den Luftgasen zu vermindern, wird durch eine Drehschieber-Pumpe innerhalb des Gehäuses der Messzelle ein Vakuum erzeugt. Das Heizen der Probe wird durch einen

Ofen der Firma CARBOLITE erreicht. Die Regelstrecke bei diesem Aufbau ist sehr schlecht. Die Wärme vom Ofen(b) soll durch die Luft die Stahlwände des Gehäuses der Messzelle(d) erhitzen. Durch die von den Wände erzeugten Thermostrahlung soll die Probe die Solltemperatur erreichen und bei dieser bleiben. In der Zeit von Anfangspunkt des Regelvorganges bis die Probe die Solltemperatur erreicht hat, hat der Ofen viel mehr Leistung abgegeben, wodurch die Isttemperatur der Probe größer als die Solltemperatur geworden ist. Für die Kühlung der Probe sind die Konvektion der Luft zwischen dem Ofen und der Messzelle und die Wasserkühlung(a) außerhalb der Heizzone verantwortlich. Deswegen sollte die Temperatur mit einer Kaskadenregelung geregelt werden. Die Solltemperatur der Probe wird vom Rechner vorgegeben. Die Isttemperatur der Probe wird mit einem Thermoelement am Pulver (Abb.2.2a) gemessen und an PID1-Regler(Master), der die Leistung den zweiten PID2-Regler(Slave) kontrolliert, weitergegeben. Der PID2-Regler(Slave) kontrolliert die Temperatur des Ofens und regelt die Leistung des Ofens. Mit diesem Messaufbau ist es möglich, die Temperatur konstant zu halten, die Temperaturschwankungen betragen während der Messung maximal $0,3^{\circ}\text{C}$. Bleibt die Temperatur der Probe in den vorgegebenen Grenzen konstant, so wird die Messung nach einer Wartezeit von 10 Minuten gestartet. Am Ende der Aufnahme des Spektrums wird das Temperaturregelungsprogramm gestartet und der nächste Temperaturwert eingestellt. Die IS werden bei den Temperaturen von 40°C bis 500°C in 20°C Schritten gemessen. Dann lässt man die Probe bis auf Zimmertemperatur abkühlen und wiederholt die Messung.

Kapitel 3

Messergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Im Abschnitt 3.1 wird es überprüft, ob das Silizium mit den Elektroden ohmsches Kontakt hat. Ferner werden die Messungen bei den verschiedenen Drücken (Abschnitt 3.2) und Temperaturen (Abschnitt 3.3) vorgestellt.

3.1 Kontrolle des Kontakts

Silizium ist ein halbleitender Stoff, deshalb können einige Metalle mit ihm eine so genannte Schottky-Barriere bilden. Dadurch könnte die Probe aus dem Silizium mit den metallischen Elektroden den gleichrichtender Kontakt bilden. Deshalb ist es nötig zu prüfen, ob der Kontakt zwischen den Elektroden und der Probe das ohmschen Verhalten zeigt.

In der Abb.3.1 ist die Amplitude des Stromes gegen die effektiven Spannung aufgetragen. Die Kennlinie ist mit einer Gerade approximiert worden (Korrelationskoeffizient ist gleich 1), was den gleichrichtenden Kontakt ausschließt. Wenn die Kontakten gleichrichtender Charakter hätten, so hätte die Kennlinie kein lineares Verhalten, sondern eine Sättigungslinie gezeigt.

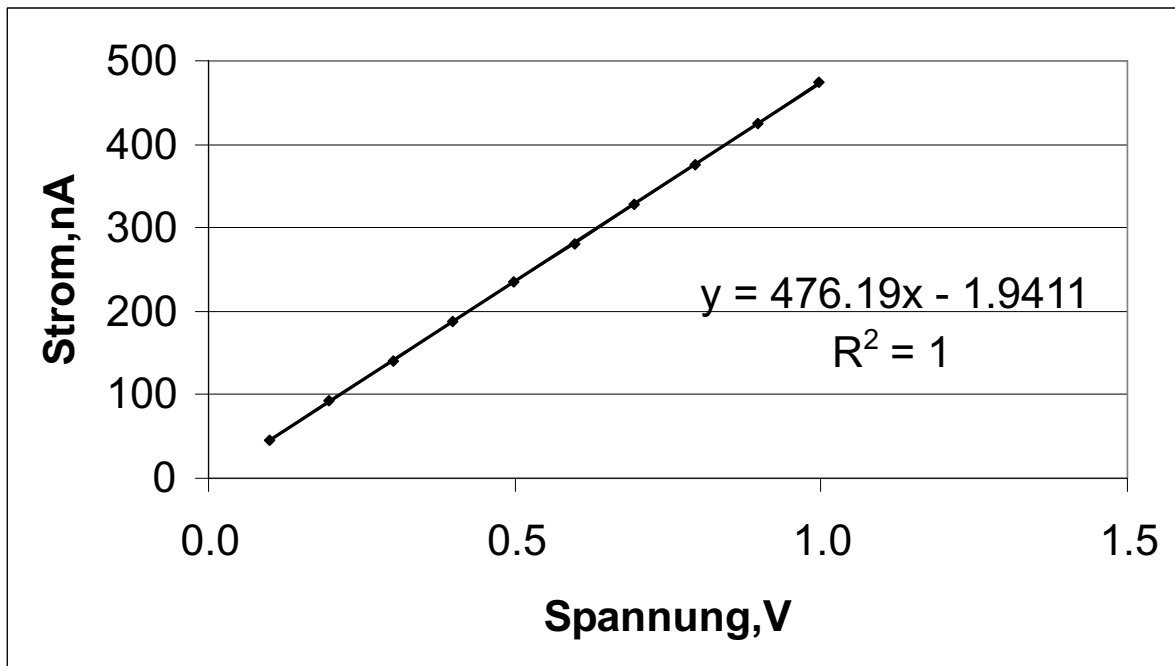


Abbildung 3.1: Kennlinie des Systems Elektrode-Probe(DN)-Elektrode für die Messzelle in der Abb.2.1

3.2 Messungen bei den verschiedenen Drücken

In diesem Abschnitt handelt es sich um die Aufnahme der Impedanzspektren im Frequenzbereich von 10Hz bis 10MHz von den Proben DN und DM in der für diese Messung entwickelten Messzelle (Abb.2.1). Die angelegte an die Presseplatten Kraft(F) ändert sich im Bereich von 5kN bis 50kN mit dem Schritt 5kN . An jedem Messpunkt bleibt der Druck während der Messung konstant, die maximale Abweichung beträgt 50N . An jedem Messpunkt wurden drei Spektren nacheinander aufgenommen. Als drittes Spektrum bei der Kraft 50kN aufgenommen wurde, wurde die Kraft sprunghaft auf Null gesetzt. Für die entstandene dabei Presslinge wurde die gleiche Messreihe durchgeführt, aber nicht mit drei, sondern mit zwei Spektren bei jedem Druck. Zur Bezeichnung der Proben(DN,DM) werden deswegen die Indizes 1,2 für die erste und die zweite Messreihe hinzugefügt. Der Druck an die Fläche der Arbeitselektroden wird folgendermaßen ausgerechnet $P = \frac{F}{A_c}$. Die Spektren wurden im Argand-Diagramm (mit Analogie zur Abb.1.1) dargestellt.

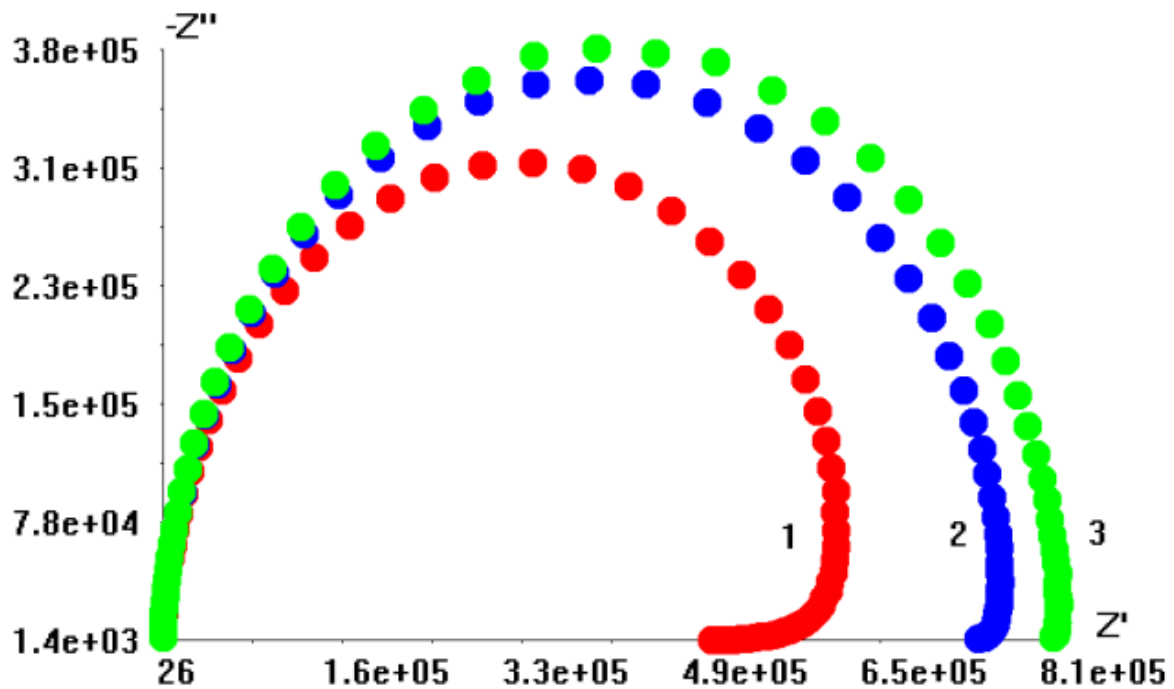


Abbildung 3.2: Argand-Diagramm für DN1 bei dem Druck 37MPa, 1-erste Wiederholung; 2,3-zweite und dritte Wiederholungen

Aus dem Bild 3.2 folgen zwei bemerkenswerte Tatsachen:

1. jedes Impedanzspektrum besteht nur aus einem Halbkreis
2. der reale Teil der Impedanz ändert sich bei niedrigen Frequenzen

Dass der reale Teil sich ändert, sieht man nicht nur aus dem einzelnen Spektrum, sondern auch daraus, dass die Radien der Halbkreise sich unterscheiden. Der erste Punkt könnte dadurch erklärt werden, dass die Resonanzfrequenzen zu nah zu einander liegen. Aus dem zweiten Punkt kann man beschließen, dass die Eigenschaften der Pulver unter konstantem Druck mit der Zeit sich ändern. Um zu vergleichen, wie der Widerstand der verschiedenen Pulver sich verhält, sind die reale Teile von den drei Wiederholungen sowohl für DN, als auch für DM gegen die Frequenz in der halblogarithmischen Auftragung dargestellt (Abb.3.3 und Abb.3.4).

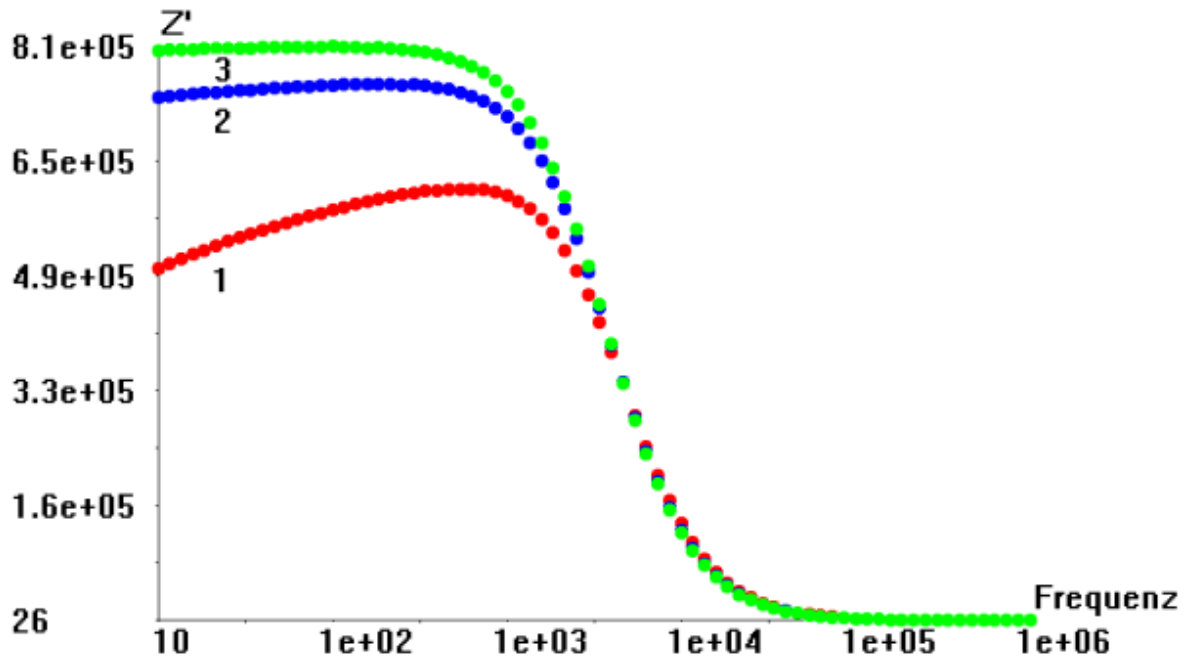


Abbildung 3.3: Realer Teil der Impedanz gegen die Frequenz für DN1 bei dem Druck 37MPa

1-erste Wiederholung, 2,3-zweite und dritte Wiederholungen

Bei der ersten Betrachtung sieht man, dass der reale Teil der Impedanz bei den niedrigen Frequenzen (Es ist nichts anderes als der DC-Widerstand) mit steigender Frequenz zunimmt. Der DC-Widerstand für die drei Spektren hat verschiedene Werte. Berücksichtigt man, dass die Messung bei einer Frequenz eine endliche Zeit braucht, so soll es bedeuten, dass der Widerstand nicht frequenzabhängig ist, sondern sich mit der Zeit ändert. Bei der Vergrößerung des Maßstabs sieht man die Änderung des Widerstandes von einem Spektrum zu anderem auch für das Mikropulver. Die Messpunkte aus der ersten und zweiten Dekaden ($10\text{Hz} - 160\text{Hz}$ für DN; $10\text{Hz} - 100\text{Hz}$ für DM) aus jedem Spektrum sind zeitaufgelöst aufgetragen. Die Messdaten sind mit den folgenden Gleichungen approximiert worden:

$$R = R_{dc}(1 - b \cdot \exp(-Ct)) \quad (3.1)$$

für die Probe-DN und

$$R = (R_{dc} - vt)(1 - b \cdot \exp(-Ct)) \quad (3.2)$$

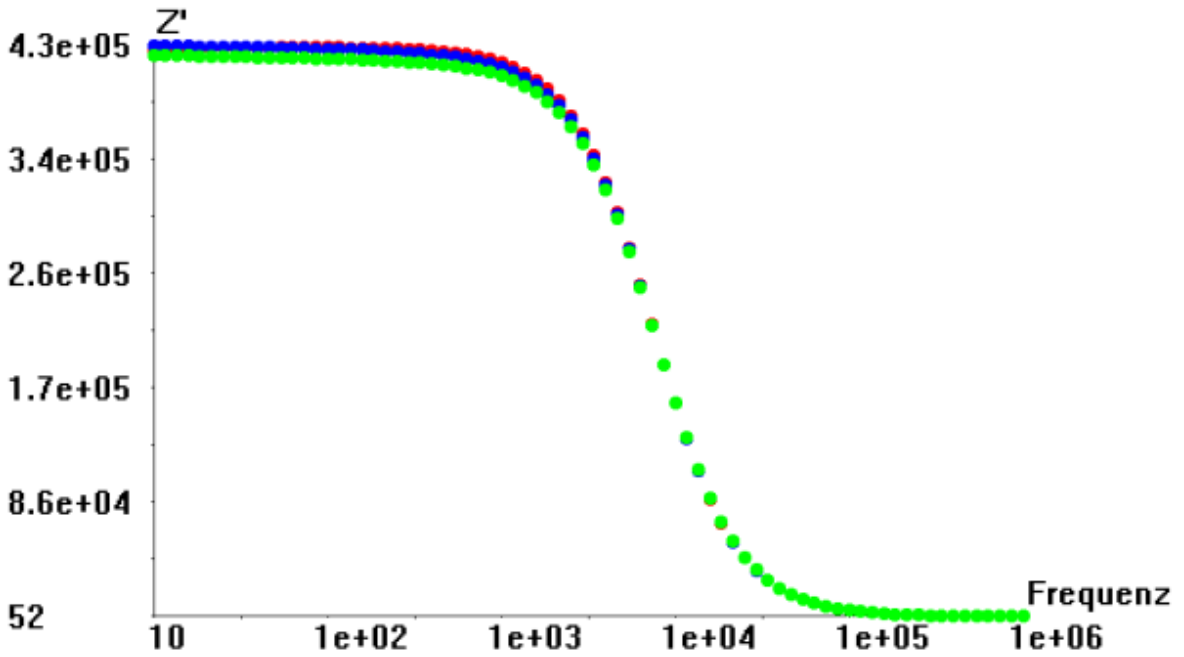


Abbildung 3.4: Realer Teil der Impedanz gegen die Frequenz für DM1 bei dem Druck 37 MPa

Aus diesen Spektren sind drei Wiederholungen kaum zu unterscheiden

für die Probe-DM, wobei R_{dc} der Sättigungswert des DC-Widerstandes sein soll, b ein Maß für den Effekt des zunehmenden Widerstandes, C ein Koeffizient mit der Maßeinheit Hz ist. Und v ist die charakterisierende die Änderung des Widerstandes wegen der Bewegung der Elektroden Größe. Wenn in Gl.1.17 der spezifische Widerstand ρ konstant ist und die Dicke der Probe nimmt linear ab, so sollte der Widerstand auch linear abnehmen. Bei der Annahme, dass die Änderung des spezifischen Widerstandes bei der Elektrodenbewegung vernachlässig klein ist, könnte die Abnahme des Widerstandes vom Mikropulver durch die Elektrodenbewegung erklärt werden. Diese Änderung kann mit dem Parameter v in Gl.3.2 charakterisiert werden. Die grafische Übereinstimmung der Anpassungsfunktion (Gl.3.2) mit den Messdaten für die Probe DM1 ist bei höheren Drücken besser als bei den niedrigeren Drücken. Das heißt, dass bei den größeren Drücken die Messpunkten näher zur Anpassungsfunktion liegen als bei den kleineren. Es könnte dafür eine physikalische Erklärung geben, es ist aber nicht auszuschließen, dass die Messung nicht gut gewesen sein könnte.

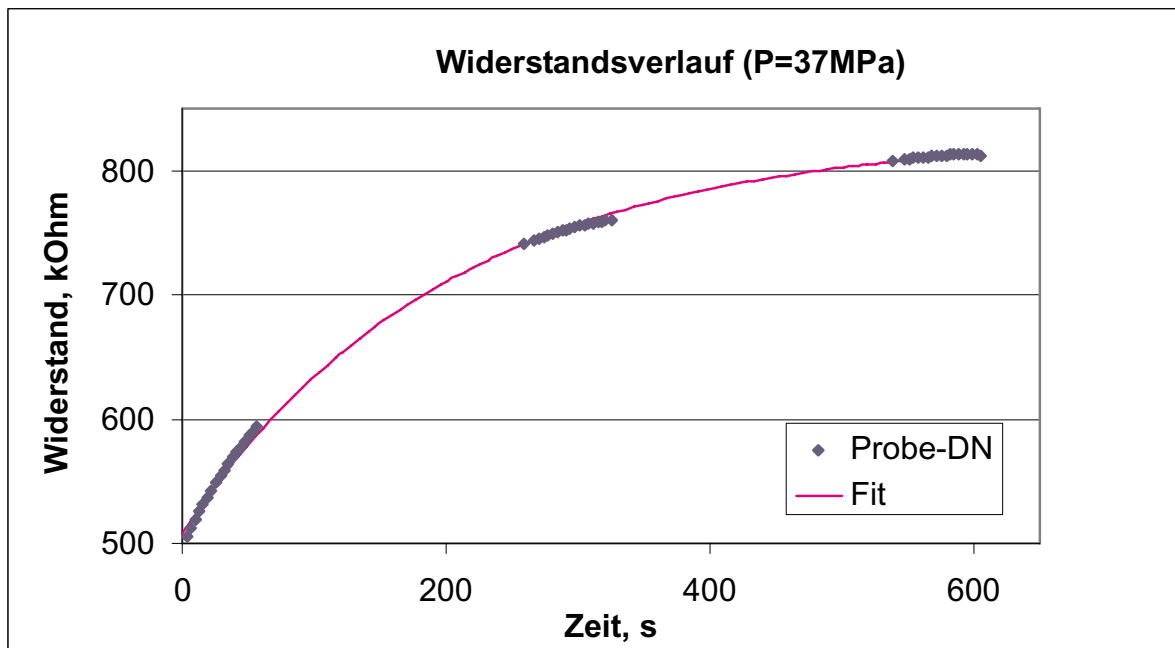


Abbildung 3.5: Widerstandsverlauf für DN1 bei dem Druck von 37MPa

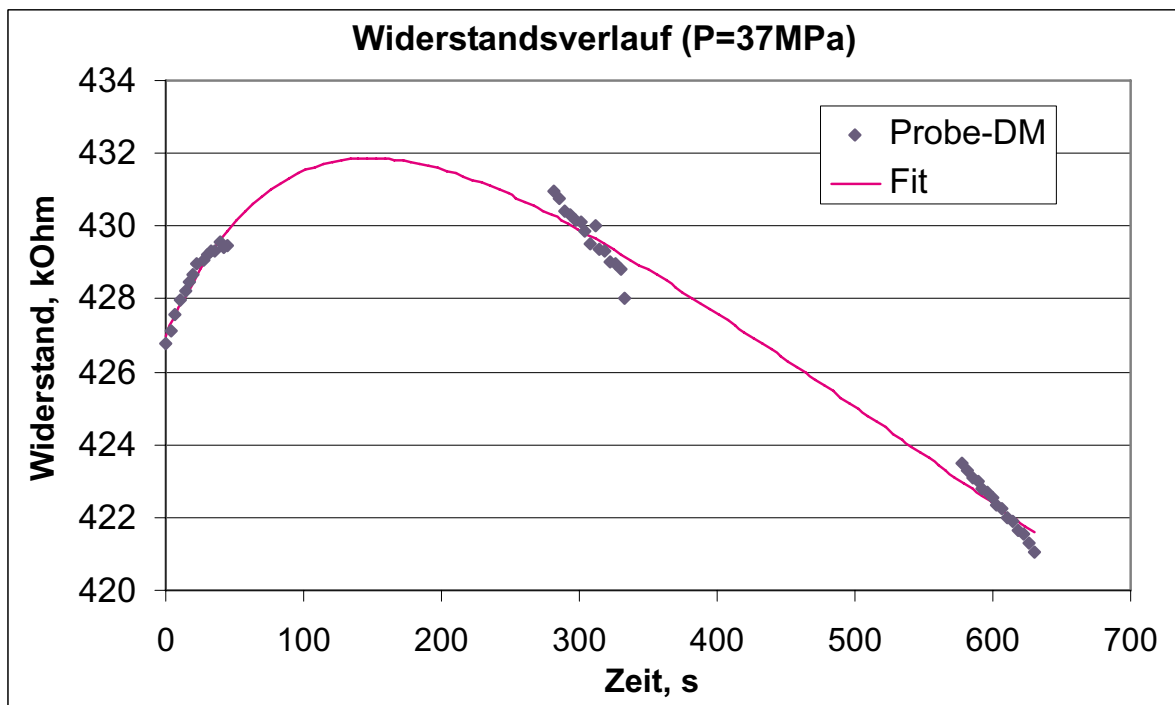


Abbildung 3.6: Widerstandsverlauf für DM1 bei dem Druck von 37MPa

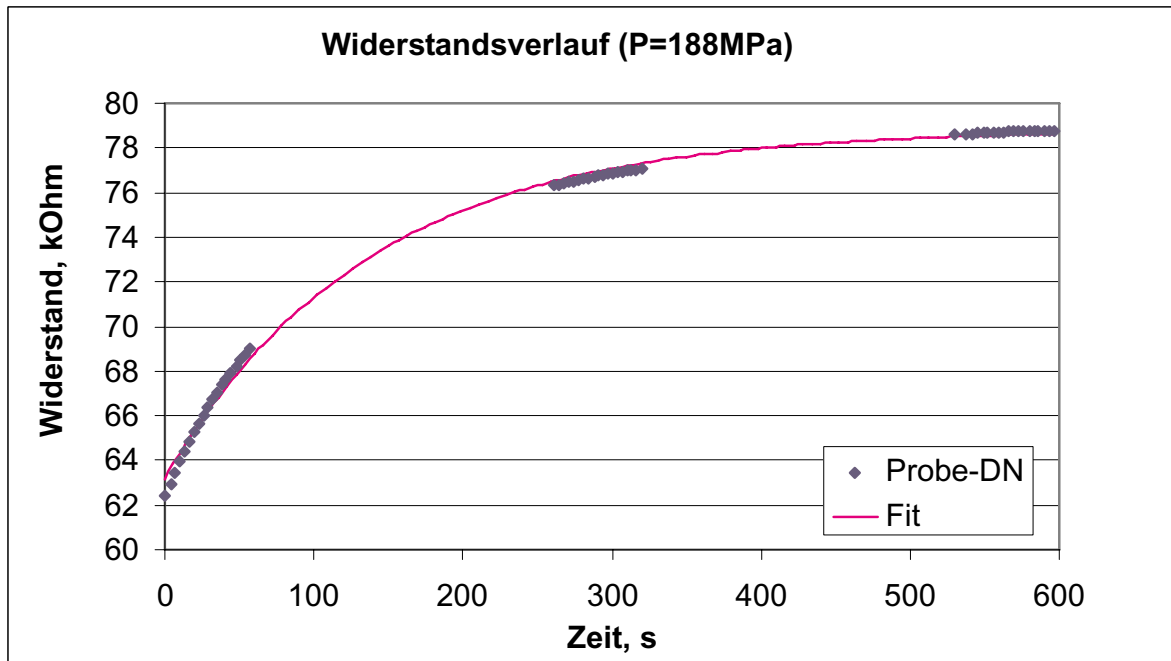


Abbildung 3.7: Widerstandsverlauf für DN1 bei dem Druck von 188MPa

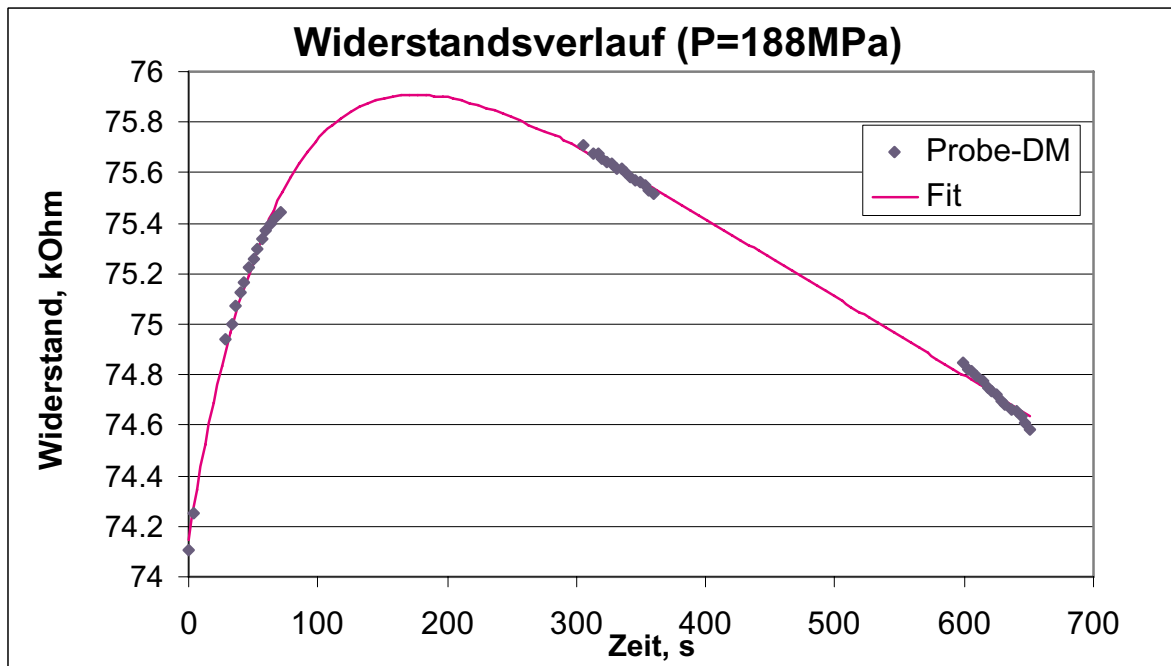


Abbildung 3.8: Widerstandsverlauf für DM1 bei dem Druck von 188MPa

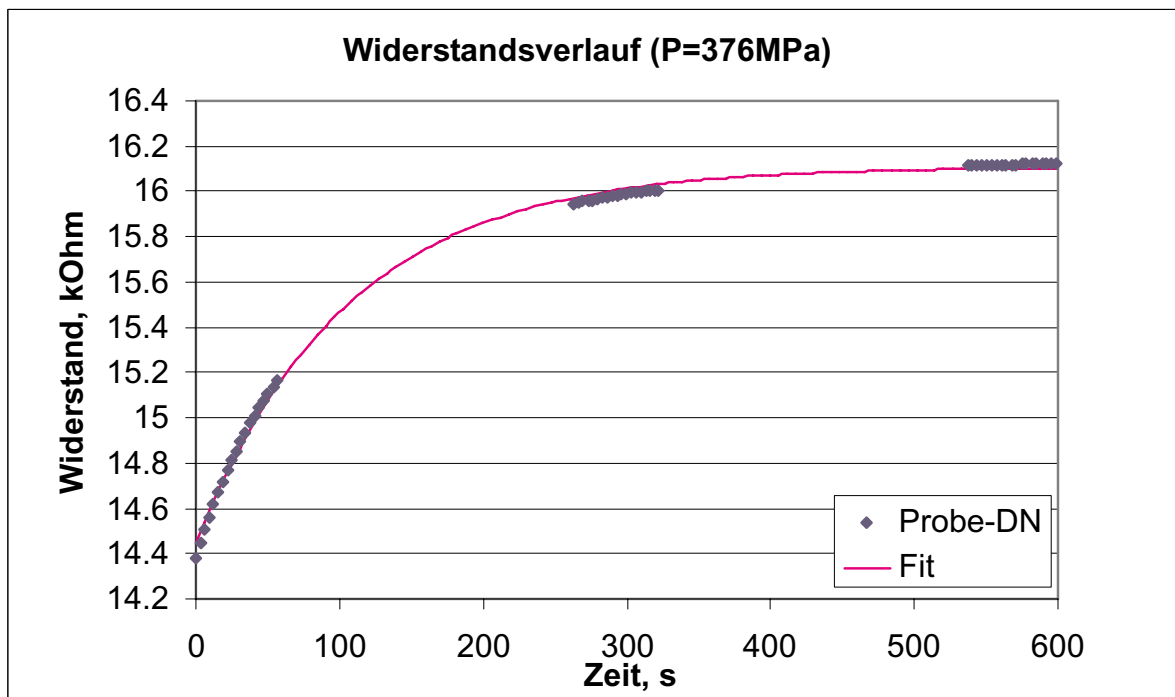


Abbildung 3.9: Widerstandsverlauf für DN1 bei dem Druck von 376MPa

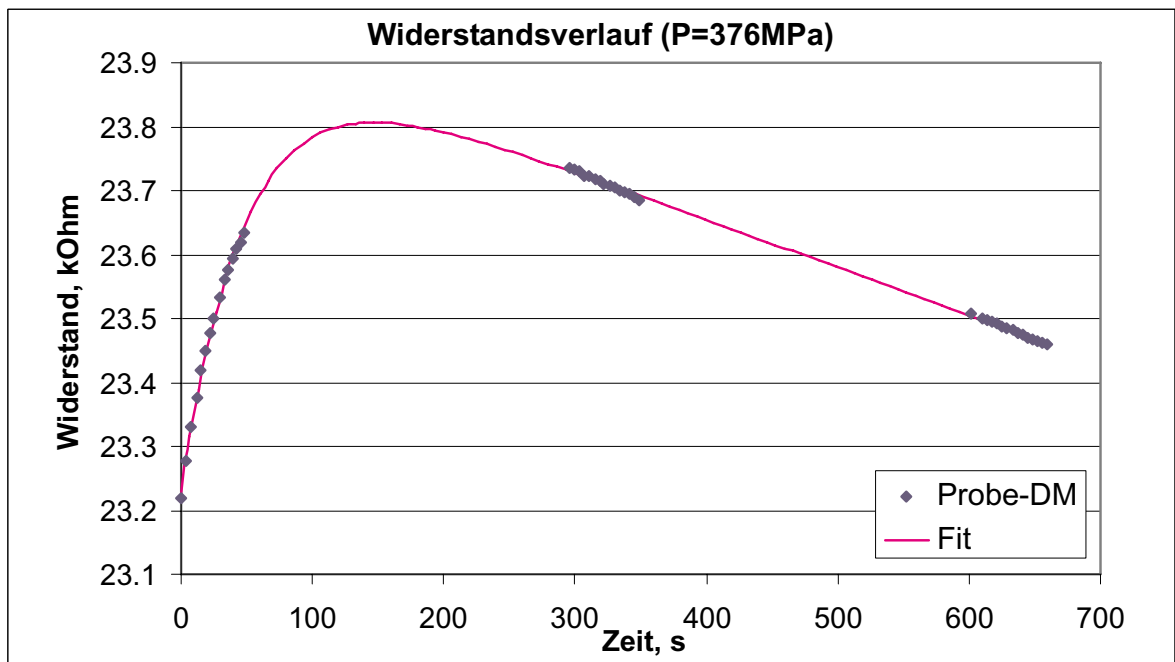


Abbildung 3.10: Widerstandsverlauf für DM1 bei dem Druck von 376MPa

3.2.1 Effekt des zunehmenden Widerstandes

Für die qualitative Erklärung des Effektes des zunehmenden Widerstandes wurde folgendes Modell vorgeschlagen. Beim Pressen der granularen Materie verteilt sich die Kraft innerhalb der Probe stark inhomogen (Abb.3.11, linke Seite). Es gilt auch für die monodisperse Pulver. Die Computersimulationen zur Kräfteverteilung sind in den Arbeiten von D.Kadau [17], [18] zu finden. Zwischen den Platten der Presse (in unserem Fall auch die Elektroden) entstehen die so genannte Kraftlinien. Auf dem Bild ist der Kraftbetrag umso höher, je dicker die Linie ist. Entlang dieser Kraftlinien ist der Kontakt zwischen den Körnern des Pulvers besser, außerdem aufgrund der Piezoresistivität kann der Widerstand der einzelnen Körner abnehmen. Die Körner werden aber statistisch verteilt und aufgrund der Anisotropie der Piezoresistivität ist die Größenordnung der Änderung des Widerstandes der Körner kleiner als der Effekt des zunehmenden Widerstandes. Dadurch sind zwischen den Elektroden die Bereiche mit höherer und niedrigerer Leitfähigkeit vorhanden. Im Laufe der Zeit wird die Probe verdichtet und die Kräfteverteilung homogener (Abb.3.11 rechte Seite), wobei die Bereiche der unterschiedlichen Leitfähigkeiten geglättet werden. Der Widerstand des Si-Pulvers bei der homogenen Kräfteverteilung ist größer als bei der inhomogenen. Die Ursache dafür, dass sich die Kräfteverteilung ändert, ist die Diffusion der einzelnen Atome und daraus folgende Kohäsion im Bereich der stärkeren Kräfte. Die Änderung der Kräfteverteilung wird mit dem Parameter C aus Gl.3.1 und Gl.3.2 charakterisiert. Sowohl aus diesen Gleichungen, als auch aus den Abbildungen 3.5-3.10 sieht man, dass die Widerstandsverläufe von Nano- und Mikropulver sich qualitativ unterscheiden. Für das Nanopulver ist die Annäherung an einen Sättigungswert typisch (Abb.3.5, Abb.3.7, Abb.3.9). Für das Mikropulver hat die Funktion des Widerstandsverlaufs ein Maximum. Nach dem dieses Maximum erreicht ist, nimmt der Widerstand linear ab. Die Abnahme ist durch die Änderung des Abstandes zwischen den Elektroden erklärbar. Zwei konkurrierende Vorgänge sind vorhanden: die Steigerung des spezifischen Widerstandes der Probe aufgrund der Homogenisierung der Kräfteverteilung und die Änderung des Abstandes zwischen den Elektroden, die die Verkürzung der Leitungswege verursacht, wodurch der gemeinsame Widerstand zuerst zunimmt und dann abnimmt. Bei dieser Erklärung ist es zu erwarten, dass der Widerstand des Nanopulvers das ähnliche Verhalten zeigt, wenn die Messung länger wird. Für die quantitative Beschreibung des Effektes des zunehmenden Widerstandes wurden die Parameter der Gl.3.1 und 3.2 für jede Kurve vom Widerstandsverlauf ausgewertet und in der Abhängigkeit vom Druck aufgetragen.

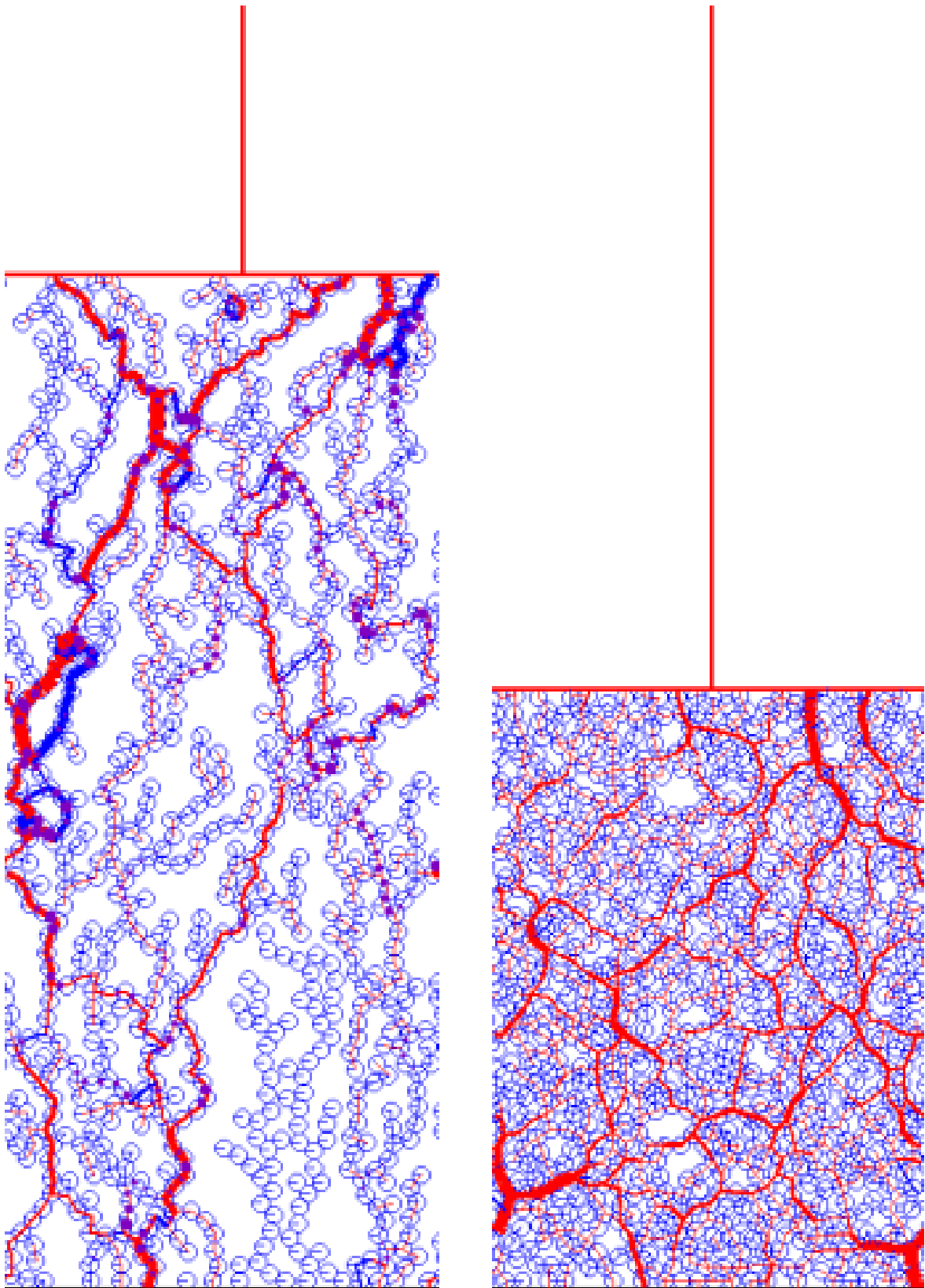


Abbildung 3.11: Kräfteverteilung (links - schwächer verdichtet, rechts - stärker verdichtet)

Vor allem charakterisieren den Effekt des zunehmenden Widerstandes die Parameter b und C aus den Gl.3.1 für das Nano- und bzw. für das Mikropulver Gl.3.2. Parameter b ist ein Maß für die Größe des Effektes und C ist eine charakteristische Größe für die Geschwindigkeit, mit der der Widerstand sich ändert.

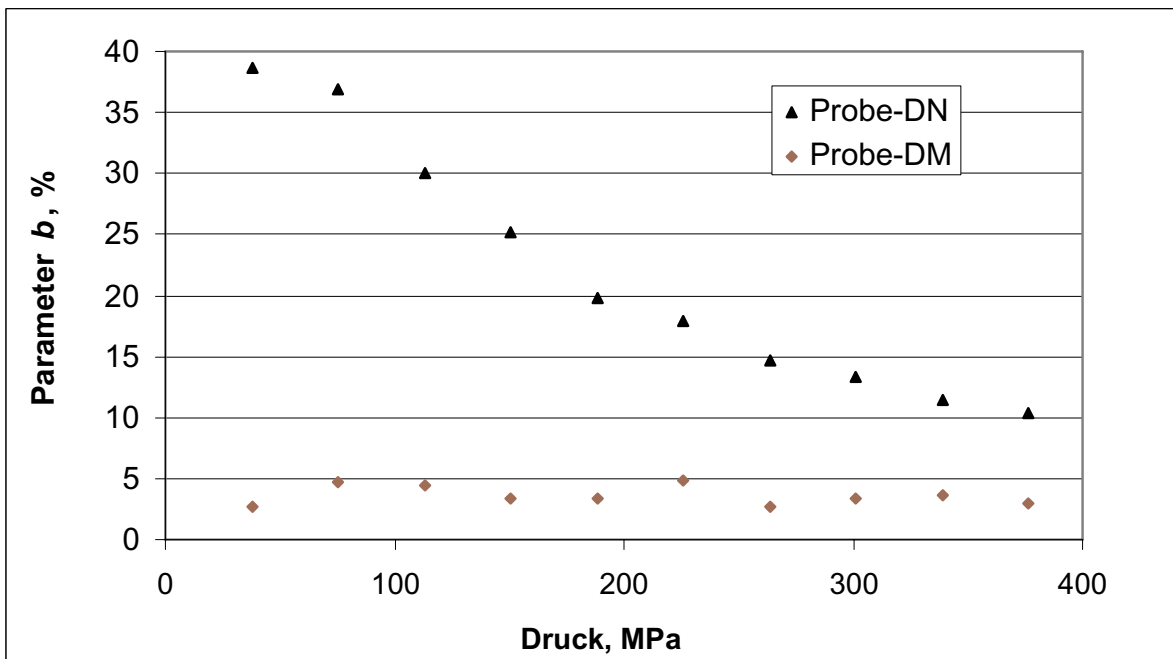


Abbildung 3.12: Abhängigkeit der Größe des Effektes des zunehmenden Widerstandes vom Druck

Parameter b [%] vergl. mit Gl.3.1 und 3.2

Aus Abb.3.12 sieht man, dass der Effekt für das Mikropulver die Größenordnung von 2% bis 5% hat. Im Gegenzug ist der Effekt bei Nanopulver stark druckabhängig und bei der zehnfachen Zunahme des Druckes reduziert sich von 40% auf 10%. Das kann bedeuten, dass die Inhomogenität der Kräfteverteilung in dem Pulver druckabhängig ist und mit steigendem Druck abnimmt. Die Geschwindigkeit der Zunahme des Widerstandes (Parameter C) für die beide Proben bei den verschiedenen Drücken ist in Abb.3.13 aufgetragen und linear approximiert. Parameter C ist eine Charakteristik für die Schnelligkeit der Homogenisierung der Kräfteverteilung. Aus der Abbildung sieht man, dass die Linien sich durch die Steigung unterscheiden. Die Messpunkte für die Probe-DM liegen höher. Die Proben unterscheiden sich nicht nur durch die Partikelgröße, sondern auch durch die Anzahl der Partikel pro Länge bzw. durch die Anzahl der Korngrenzen. Es ist nötig systematisch zu prüfen, wie dieser Parameter von der Korngröße abhängt.

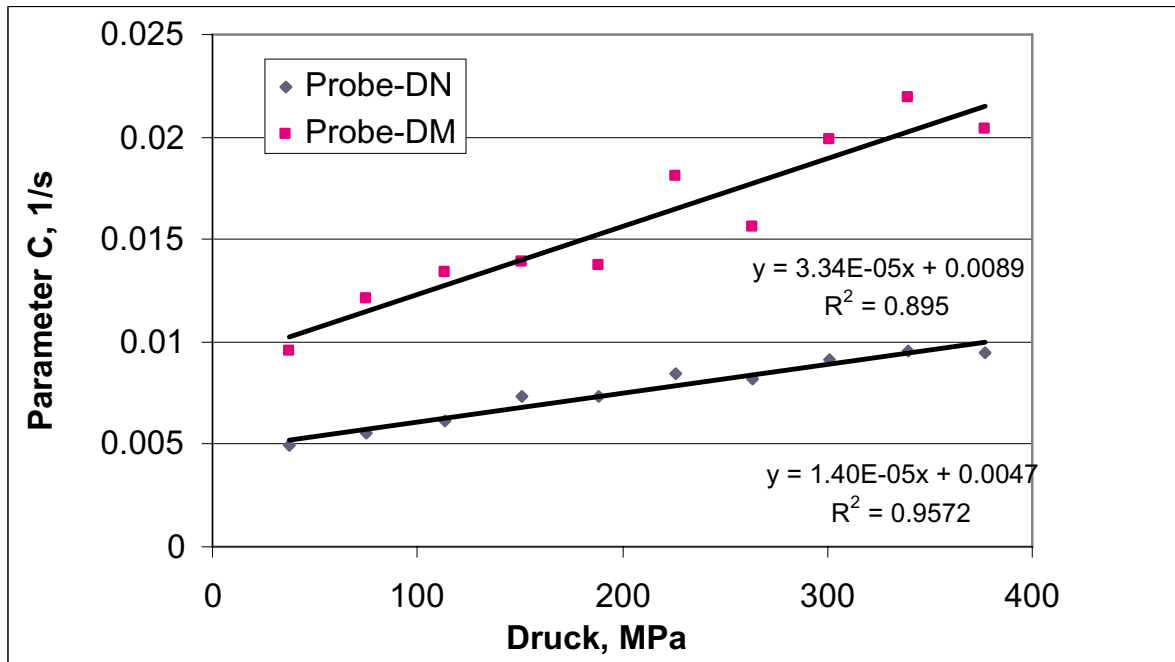


Abbildung 3.13: Geschwindigkeit der Zunahme des Widerstandes gegen den Druck

In Abb.3.14 ist der Parameter R_{dc} gegen den Druck für das Nano- und das Mikropulver aufgetragen. Der starke Abfall des Widerstandes mit dem Druck kann nicht durch die Piezoresistivität erklärt werden, weil die piezoresistiven Koeffizienten zu klein sind. Außerdem sind die Körner in einem Pulver statistisch verteilt, was bei der Berücksichtigung der Anisotropie der Piezoresistivität zur Senkung der Druckabhängigkeit des Widerstandes vom Pulver führt. Einen großen Beitrag zum Widerstand leisten die Korngrenzen. Die druckabhängige Änderung dieses Beitrags könnte durch folgende Effekte erklärt werden: Wenn der Druck auf das Pulver gering ist und kein Kontakt zwischen den Körnern vorhanden ist, kann durch das Pulver nur ein Tunnelstrom fließen, der exponentiell von dem Abstand zwischen den Körnern abhängt. Wenn der Druck größer wird und alle Körner den Kontakt mit den Nachbarn haben, so ändert sich die Kontaktfläche zwischen den einzelnen angenommen kugelförmige Körnern nach dem Hertzschen Gesetz. Deswegen kann man erwarten, dass der Widerstand des Pulvers sich nach dem Potenzgesetz ändern wird. In Abb.3.14 sind zum Vergleich mit den Daten die Anpassungsfunktionen ($y = a + bx^c$ und $y = a + b \exp(-\frac{x}{c})$) aufgetragen. Diese könnten zwei auf den Ladungstransport wirkende Vorgänge beschreiben. Die Anpassungsfunktion $y = a + bx^c$ wurde auch in der Arbeit von Dubois [19] verwendet, wobei

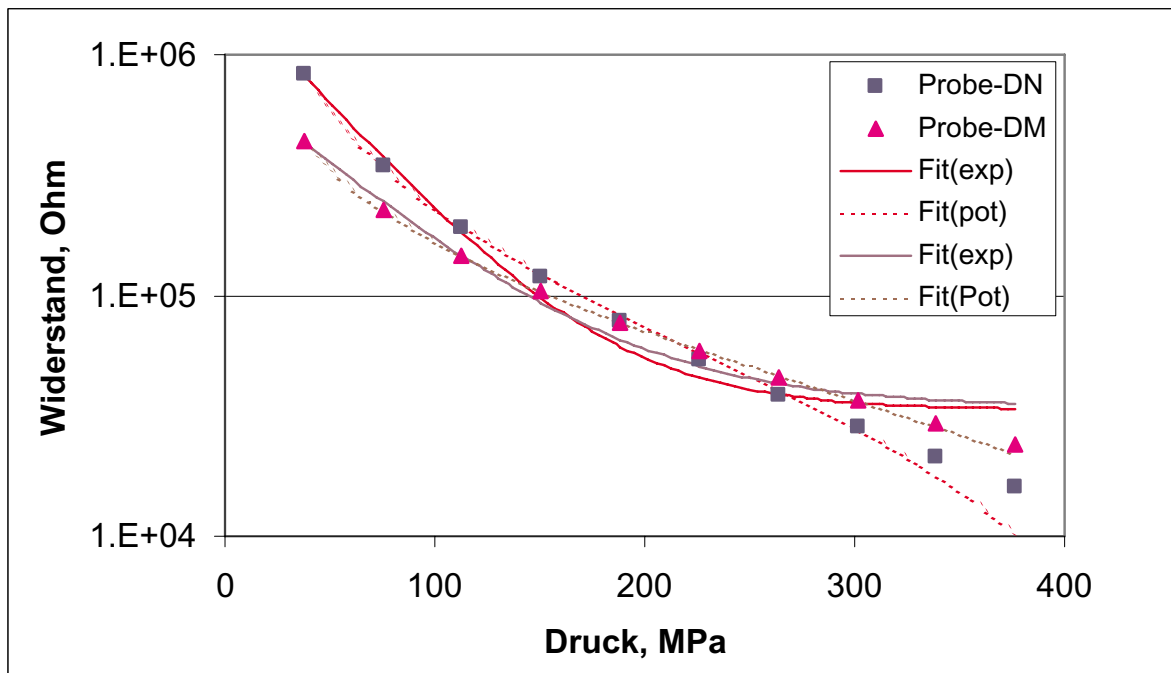


Abbildung 3.14: Abhängigkeit des DC-Widerstandes von dem Druck und Anpassungsfunktionen

y die spezifische Leitfähigkeit, x die Kraft und a gleich null waren. Die Parameter der Approximation sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Parameter der Approximation des DC-Widerstandes

Pulver	Nano	Nano	Mikro	Mikro
Funktion	$y = a + bx^c$	$y = a + b \exp(-\frac{x}{c})$	$y = a + bx^c$	$y = a + b \exp(-\frac{x}{c})$
a	-48145	33456	-49719	31362
b	63133444	1817438	10059509	751044
c	-1,178	45	-0,833	59
Korrelation	0,9997	0,9959	0,9999	0,9939

In Tabelle 3.1 sieht man, dass das Potenzgesetz eine unwesentlich bessere Korrelation hat. Vermutlich üben beide Transportmechanismen die Einfluß mehr oder minder im ganzen Messbereich. In der Arbeit von Dubois [19] war das Potenzgesetz in diesem Messbereich gut angepasst. Der Betrag der Potenz war aber größer: 1,7 im Vergleich mit den Werten -1,178 für das Nanopulver und -0,833 für das Mikropulver. Das positive Vorzeichen vor der Potenz steht in der Gleichung für die spezifische Leitfähigkeit, das

negative Vorzeichen für den Widerstand. Die Beträge der Potenzen sind unterschiedlich, weil die Änderung des Abstandes zwischen den Elektroden von dem Druck nach dem Potenzgesetz abhängen kann. In dieser Diplomarbeit wird diese mögliche Abhängigkeit nicht berücksichtigt. Der wesentliche Unterschied zwischen den Messungen an dem Mikro- und an dem Nanopulver besteht darin, dass nach der Homogenisierung der Widerstand des Mikropulver abnimmt, was bei dem Nanopulver nicht beobachtet wurde. Diese Abnahme ist nach der Arbeitshypothese mit der Änderung des Abstandes zwischen den Elektroden verbunden. Mit der Messung während der längeren Zeit soll untersucht werden, ob beim Nanopulver die ähnliche Abnahme vorhanden sei.

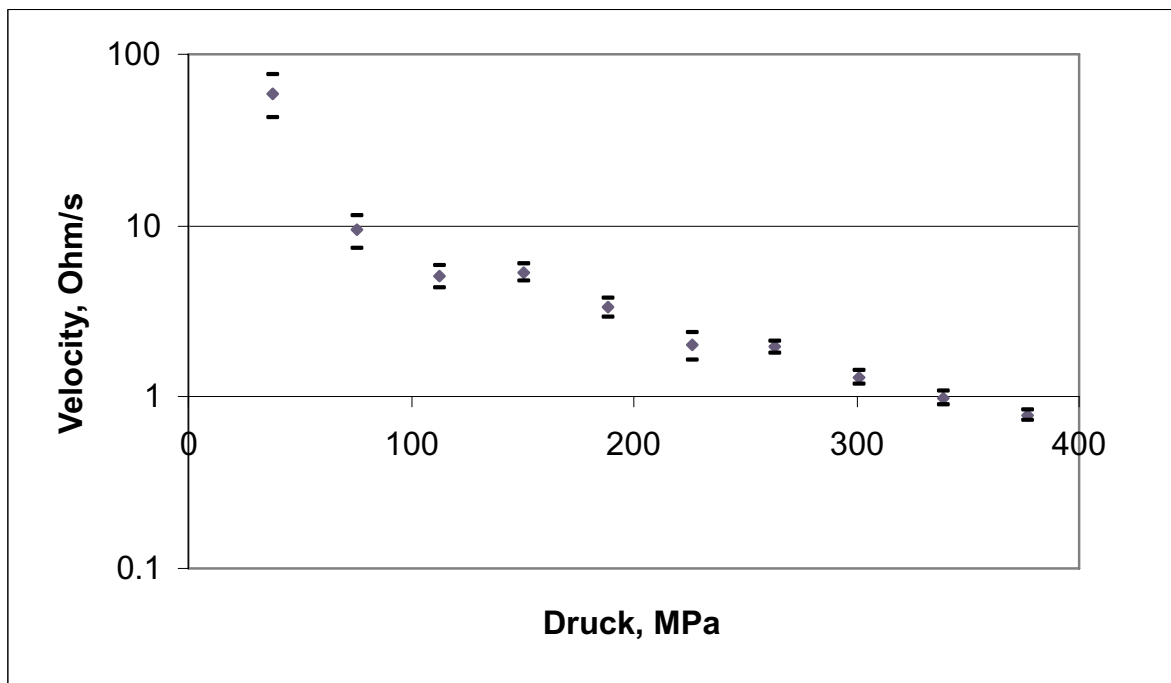


Abbildung 3.15: Verbundene mit der Elektrodenbewegung Schnelligkeit der Änderung des Widerstandes des Mikropulvers gegen den Druck

Der Parameter v der Gl.3.2 wurde aus drei Anpassungen bekommen. Erste Anpassung wurde mit allen drei Teilen der Messung durchgeführt (Abb.3.6, 3.8 und 3.10). Bei der zweiten Anpassung wurde der zweite Teil der Messung ausgeschlossen; bei der dritten Anpassung wurde der dritte Teil ausgeschlossen. Der Wert der Größe *velocity* wurde als arithmetisches Mittel von allen drei Werte des Parameters v und den Steigungen der zweiten und dritten Messungen. Der Fehler wurde als die Standardabweichung ausgerechnet. In Abb.3.15 sieht man, dass die Schnelligkeit der Widerstandsabnahme

von dem Druck abhängt. Bei niedrigem Druck nimmt diese Größe stark ab. Zwischen 100MPa und 300MPa gibt es zwei Stufen, zwischen denen die Funktion vermutlich nach dem Potenzgesetz abnimmt.

3.2.2 Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Drücken

Resistive Eigenschaften

Nach dem die Änderung des Widerstandes klein geworden ist, wurden für jeden Druck aus dem Messbereich (40-400MPa) die Impedanzspektren aufgenommen (Probenbezeichnung: DN1 für das Nanopulver, DM1 für das Mikropulver). Ferner wurden die gepressten Pulver entspannt und die Presslinge wurden nochmal gepresst, indem die Impedanzspektren für dieselbe Drücke aufgenommen wurden (Probenbezeichnung: DN2 für Nanopressling, DM2 für Mikropressling). Auf dem Argand-Diagramm sahen sie als die Halbkreise (Abb.3.2) aus, was dem Ersatzschaltbild aus dem Widerstand und der Kapazität entspricht. Die Auswertung mit solchem Schaltbild hat aber misslungen.

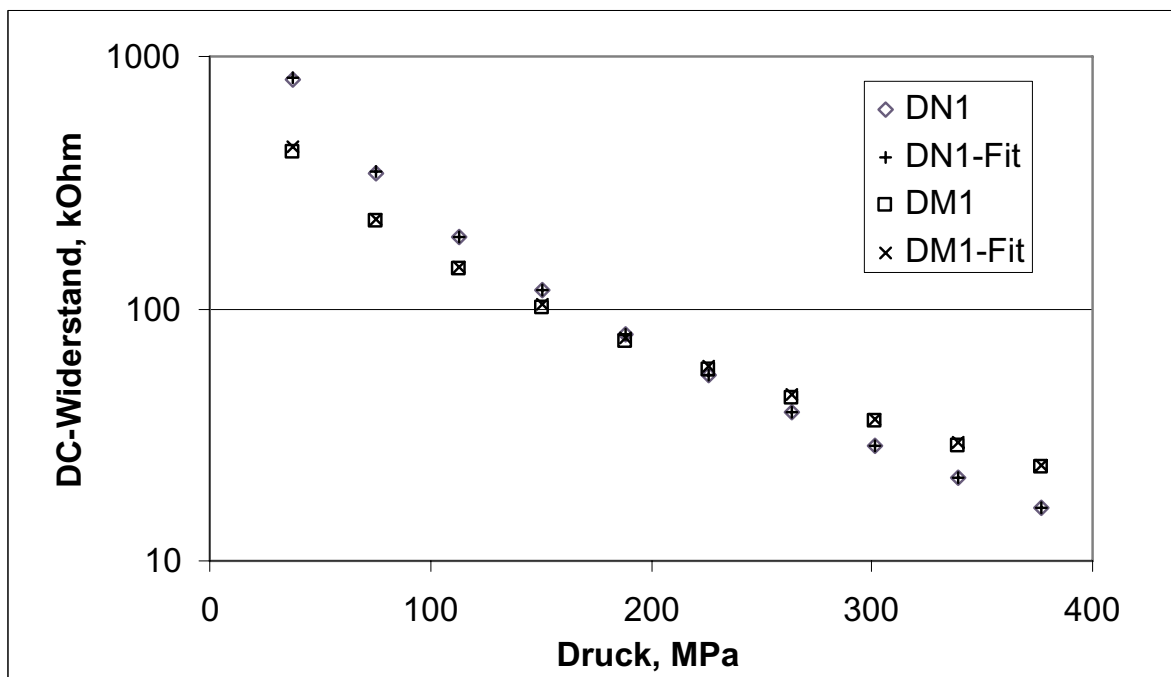


Abbildung 3.16: Korrelation der Widerstände aus den Approximationen und aus den Impedanzspektren

Dem BLM folgend, wurden die Spektren mit dem Ersatzschaltbild aus den zwei Parallelschaltungen (Abb.1.2) ausgewertet, wobei eine von den Kapazitäten mit dem CPE-Element ausgewechselt wurde, weil der Fehler beim Anpassen mit dem BLM zu groß war. Denn die Eigenschaften der Korngrenzen sind im Volumen verteilt, ist es besser ein verteilten Element anzuwenden, wie es in der Arbeit von J.Fleig [20] gemacht worden ist. Die elektrische Parameter des Schaltbildes wurden gegen den Druck aufgetragen. Vor allem wurde DC-Widerstand $R_{dc} = R_1 + R_2$ ausgerechnet und mit den Anpassungswerten aus Gl.3.1,3.2 verglichen (Abb.3.16). Sie stimmen fast überall überein. Die Ausnahme bilden einige Punkte bei den niedrigen Drücke. Die Anpassungswerte sind unwesentlich größer.

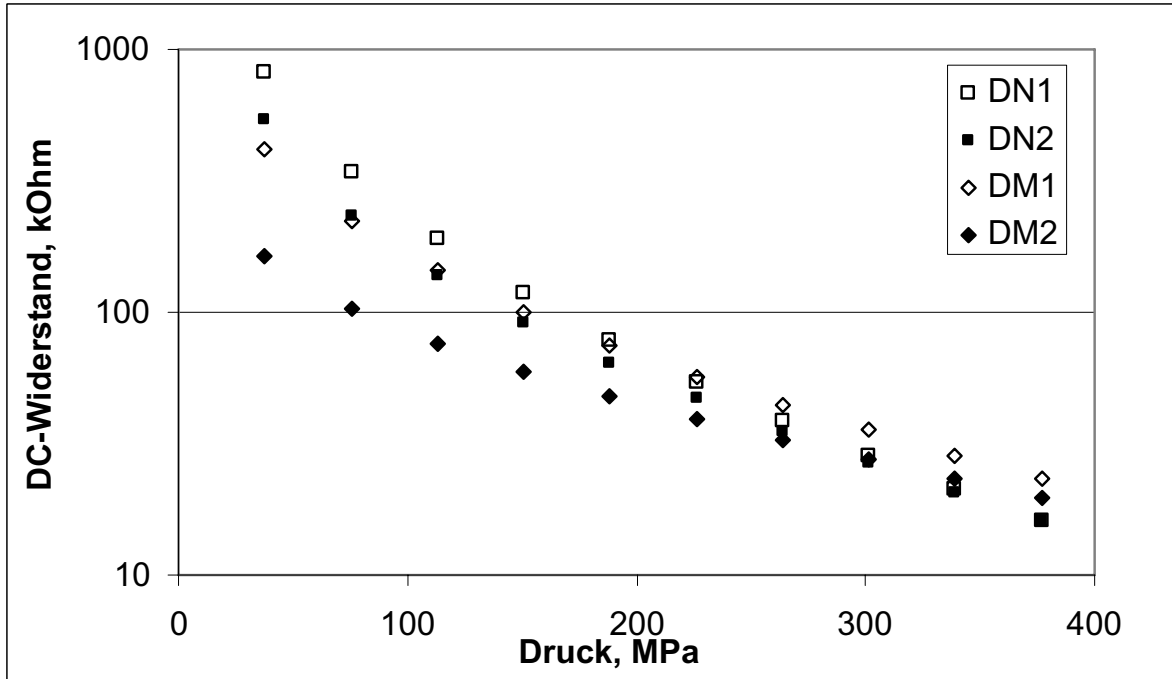


Abbildung 3.17: DC-Widerstände für das Nano- und das Mikropulver gegen den Druck

In Abb.3.17 werden die DC-Widerstände aus den IS-Messungen von den zu pressende Pulvern (Mikro- und Nano-) und Presslinge verglichen. Mit dem Druck nimmt der Widerstand entweder nach Exponent- oder nach Potenzgesetz ab. Diese Abnahme wird mit der inhomogenen Druckverteilung innerhalb der Probe verbunden [19]. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das Potenz-Gesetz sich von dem Hertzschen Gesetz unterscheidet [19]. Wahrscheinlich muss die Theorie mit der Berücksichtigung des Tunneleffektes zwischen den Körnern korrigiert werden.

Als man das Verhalten der Pulvern und der Presslinge betrachtet, sieht man, dass die Widerstände von Presslinge kleiner sind. Denn in den Presslinge haben die Körner besseren Kontakt zueinander. Solches Verhalten wurde sowohl für das Mikro- als auch für das Nanopulver beobachtet. Die Proben aus dem Mikropulver hatten deswegen kleineren Widerstand, weil es in ein bestimmten Volumen mehr Nanopartikeln, als Mikropartikeln passt. Aus diesem Grund enthält die Probe aus dem Nanopulver größerer Volumenanteil der Korngrenzen.

Die Impedanzspektroskopie lässt die elektrische Parameter von zwei Relaxationsvorgänge getrennt betrachten. Aufgrund des BLM wird der Widerstand $R1$ als der Körnerwiderstand angenommen; der Widerstand $R2$ entsprechend als der Korngrenzenwiderstand. Die Kapazität $C1$ hat die Größenordnung von der geometrischen Kapazität; $C2$ ist die für Korngrenzeigenschaften verantwortlich.

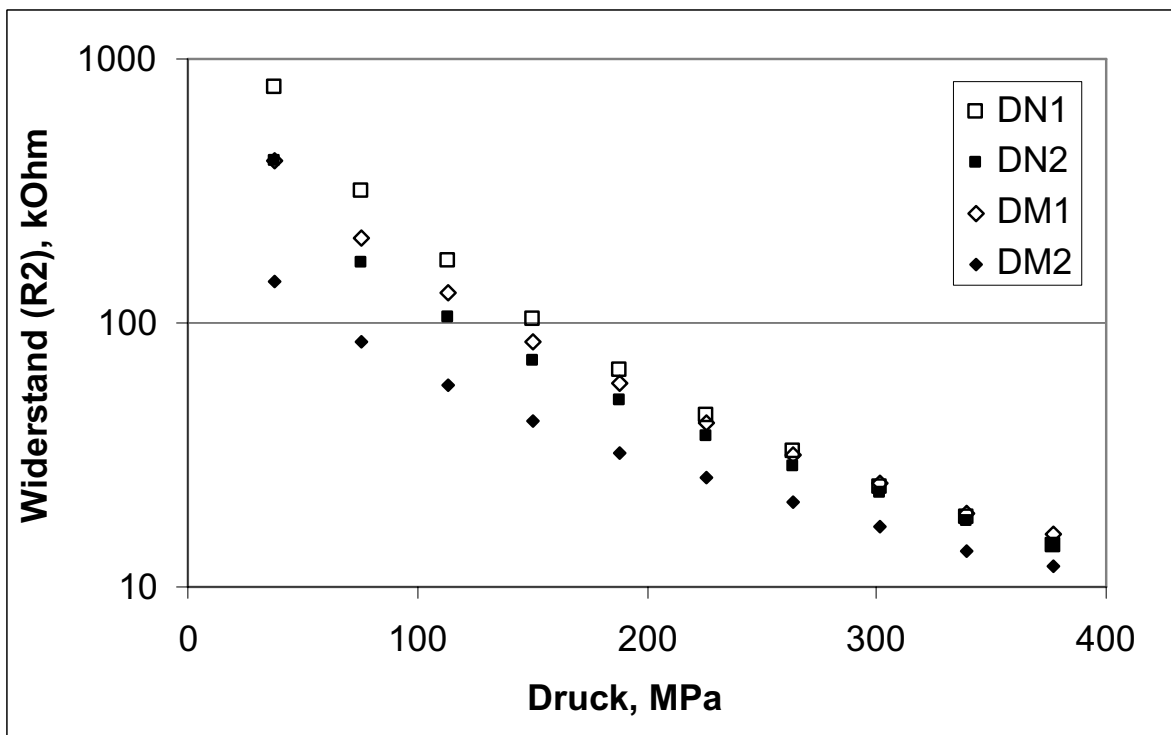


Abbildung 3.18: Widerstände von den Korngrenzen für die Proben aus dem Mikro- und dem Nanopulver gegen den Druck

In Abb.3.18 sieht man, dass der Widerstand der Korngrenzen stark abnimmt. Die Arbeitshypothese dafür besteht darin, dass die Struktur der Probe sich bei den niedrigen Drücke ändert. Dadurch nimmt die Anzahl der Kontakten in der Probe zu. Als Folge

werden die Leitungswege kürzer; dabei nimmt die Dichte der Leitungswege zu. Bei den hohen Drücken wird nach dem Hertzschen Gesetz die Kontaktfläche zwischen einzelne Körner größer. Der Strom findet dabei wieder die neue Umwege. Dieser Vorgang wird durch die Piezoresistivität beeinflusst. Der nichtpiezoresistive Stoff sollte untersucht werden, um diese Hypothese zu beweisen oder zu widerlegen. Nach der Arbeitshypothese ändert sich die Struktur der Presslinge nicht. Die Änderung des Widerstandes nach dem Potenzgesetz könnte aber auch für die Presslinge nicht vollständig nachgewiesen werden. Vermutlich wegen der Anisotropie der Piezoresistivität werden immer die Umwege mit der besseren Leitfähigkeit geändert. Das Verhalten der Mikro- und Nanopulvern unterscheidet sich nicht qualitativ überhaupt. Für alle Proben ist starker Abfall des Widerstandes vorhanden. Für den Körnerwiderstand stimmt diese Aussage aber nicht.

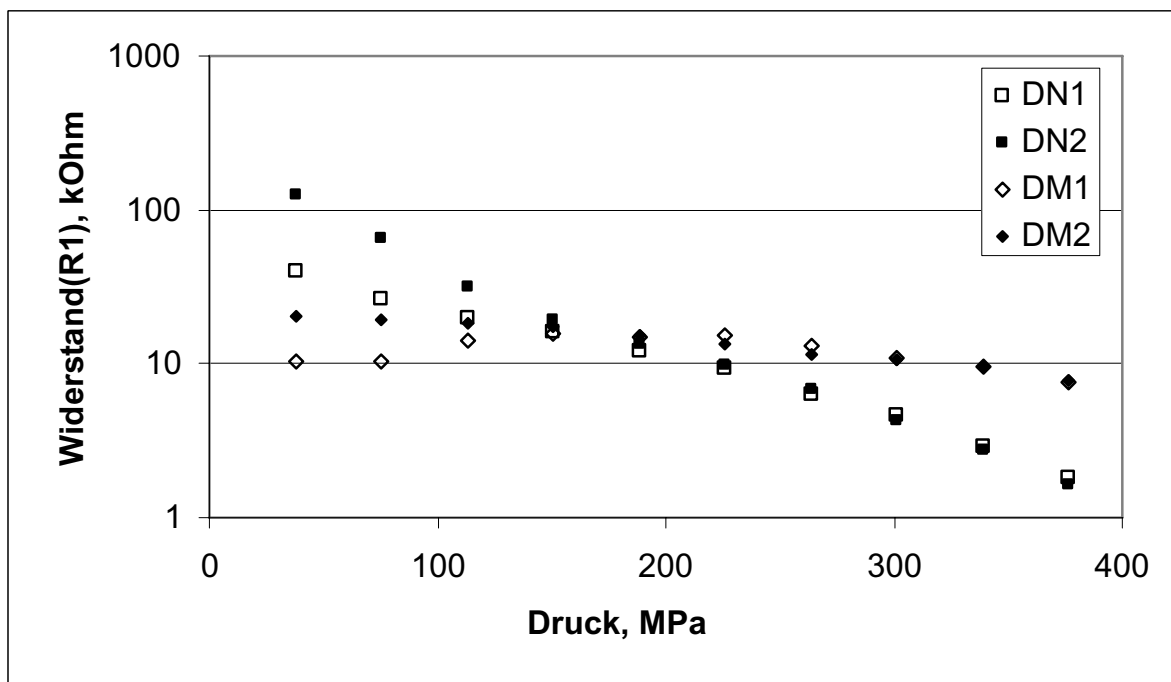


Abbildung 3.19: Widerstände der Körner für die Proben aus dem Mikro- und dem Nanopulver gegen den Druck

In Abb.3.19 sind die Abhängigkeiten der Körnerwiderstände der Proben aus dem Mikro- und dem Nanopulver von dem Druck aufgetragen. Sowohl das Pulver als auch das Pressling aus dem Nanopulver zeigen starke Abhängigkeit des Körnerwiderstandes von dem Druck; im Gegensatz den Proben aus dem Mikropulver. Das Mikropulver un-

terscheidet sich von eigenem Pressling. Der Körnerwiderstand des Mikropulvers nimmt bei den niedrigen Drücken zuerst zu, ohne die Regelmäßigkeit zu zeigen, und dann nimmt linear ab. Der Körnerwiderstand des Presslings hat bei den niedrigen Drücken den höheren Betrag als das Pulver und nimmt linear ab. Es ist bemerkenswert, dass bei den niedrigen Drücken die Widerstandsabhängigkeit der Körner in der kompaktierten Materie vom Druck stärker ist, als in den zu kompaktierenden Pulvern.

Kapazitive Eigenschaften

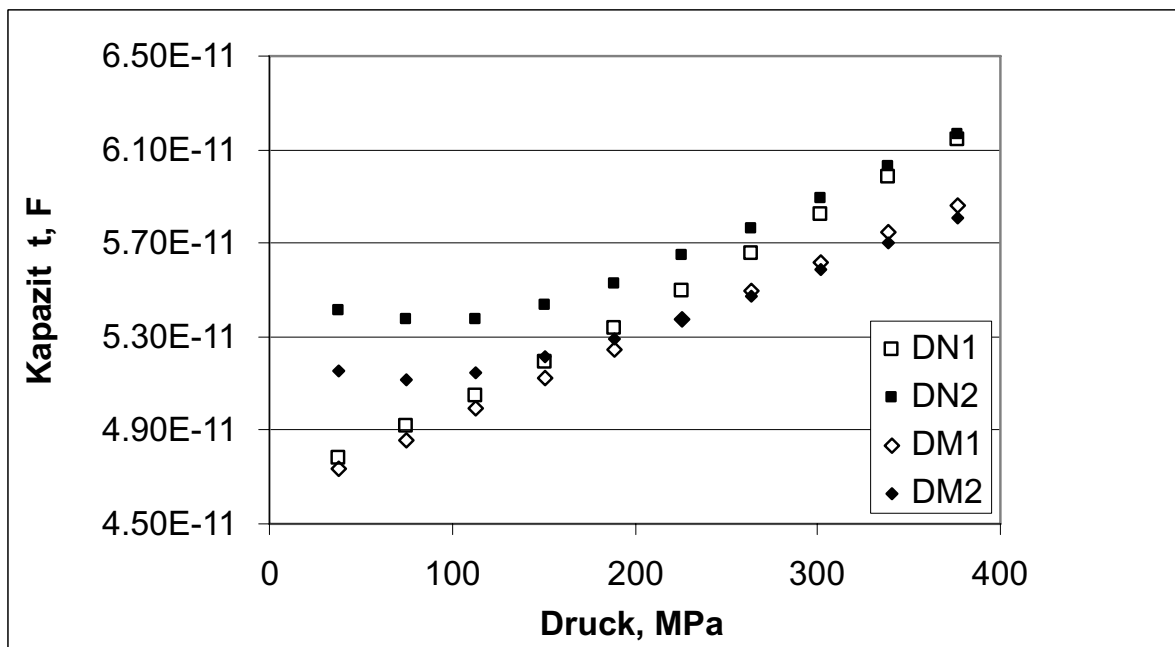


Abbildung 3.20: Gesamtkapazitäten der Proben aus dem Mikro- und dem Nanopulver gegen den Druck

Aufgrund der resistiven Eigenschaften der Pulvern und der Presslinge aus dem Silizium wurde die folgende Arbeitshypothese entwickelt:

1. Bei dem Pressen eines Pulvers entsteht die inhomogene Kräfteverteilung, die mit der Zeit homogener sein wird
2. Bei den höheren Druck wird die Probe homogener. Die Struktur ändert sich aber nur bis zu bestimmtem Druck

3. Bei den niedrigen Drücken wird der Widerstand vom Tunneleffekt beeinflusst, bei hohen - von Änderung der Kontaktfläche nach dem Hertz-Gesetz
4. Die Struktur der Presslinge ändert sich bis 400 MPa nicht.

Ferner sollen mit dieser Hypothese die kapazitive Eigenschaften erklärt werden. In der Abb.3.20 sind die Kapazitäten der Pulver und der Presslinge aufgetragen. Die Kapazitäten von den Pulvern nehmen linear zu und bei den niedrigen Drücken parallel zu einander, die Linie für das Nanopulver ändert aber die Steigung bei 150 MPa. Die Anomalie in diesem Punkt wurde schon aus dem Verhalten des DC-Widerstandes von dem Mikropulver bemerkt (Abb.3.15).

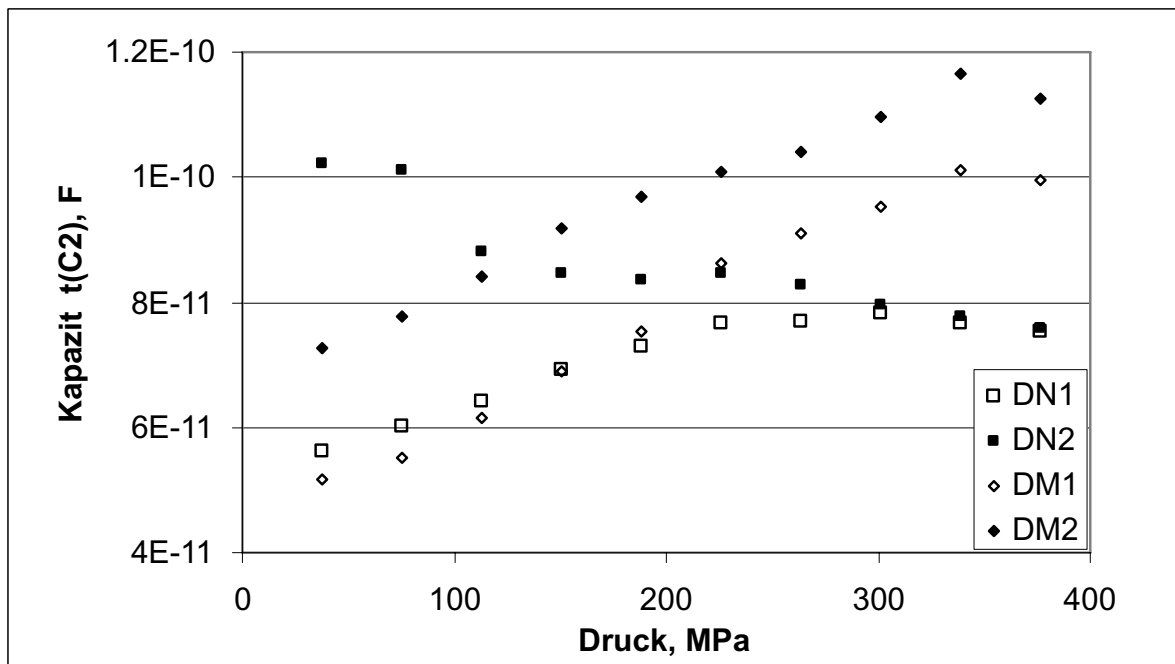


Abbildung 3.21: Korngrenzenkapazitäten von den Proben aus dem Mikro- und dem Nanopulver gegen den Druck

Es kann sein, dass dieser Druck die materialspezifische Bedeutung hat. Die Zunahme der Kapazität hängt möglicherweise mit der Homogenisierung und der Änderung des Abstandes zwischen den Elektroden zusammen. Für die Presslinge ist die Änderung der Struktur nach der Arbeitshypothese ausgeschlossen, was bei den niedrigen Drücken als der Unterschied zwischen den Kurven für das Pulver und die Presslinge zu sehen ist.

Es ist interessant, dass wenn die Korngrenzenkapazität und die geometrische Kapazität von einander getrennt betrachtet werden, so bekommt man unterschiedliche Abhängigkeiten der Kapazitäten vom Druck für das Mikro- und das Nanopulver (Abb.3.21, 3.22). Zuerst betrachten wir die Korngrenzenkapazität (C_2)(Abb.3.21). Für das Nanopulver nimmt C_2 bis zu einem Druck zu und dann bleibt konstant, für das Mikropulver ist die Zunahme in ganzem Druckbereich außer letztem Punkt vorhanden. Die Abhängigkeiten der Kapazitäten der Presslinge sehen qualitativ unterschiedlich aus.

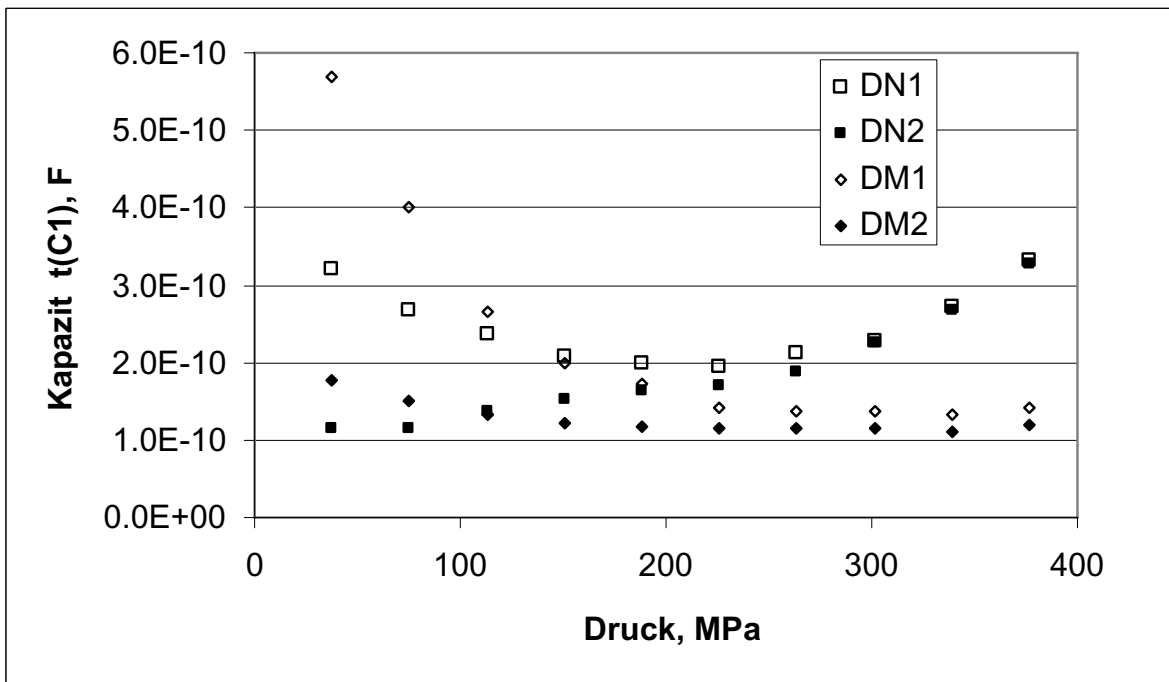


Abbildung 3.22: Geometrische Kapazitäten von den Proben aus dem Mikro- und dem Nanopulver gegen Druck

Für das Nanopressling ist die C_2 größer geworden und nähert sich abnehmend zur Kurve vom Nanopulver. Für die höhere Drücke stimmen die Kapazitäten fast überein. Für das Mikropressling ist C_2 kleiner geworden und ändert sich zunehmend parallel zur Kurve vom Mikropulver. Also, C_2 vom Nanopressling nimmt ab und C_2 vom Mikropressling nimmt zu. Betrachtet man die geometrischer Kapazität (C_1), so trifft man qualitative Unterschied zwischen den Proben aus dem Mikro- und dem Nanopulver schon beim ersten Pressen. Bei den niedrigen Drücken nimmt C_1 von dem Nanopulver ab, bei den hohen Drücken nimmt sie zu, und zeigt dabei den parabolischen Verlauf. Für

das Mikropulver nimmt C_1 bis ca. 200 MPa stark ab und bleibt weiter konstant. In den Abhängigkeiten der geometrischen Kapazitäten für die Presslinge vom Druck sieht man wieder den qualitative Unterschied zwischen den Kurven für Mikro- und Nanopulver.

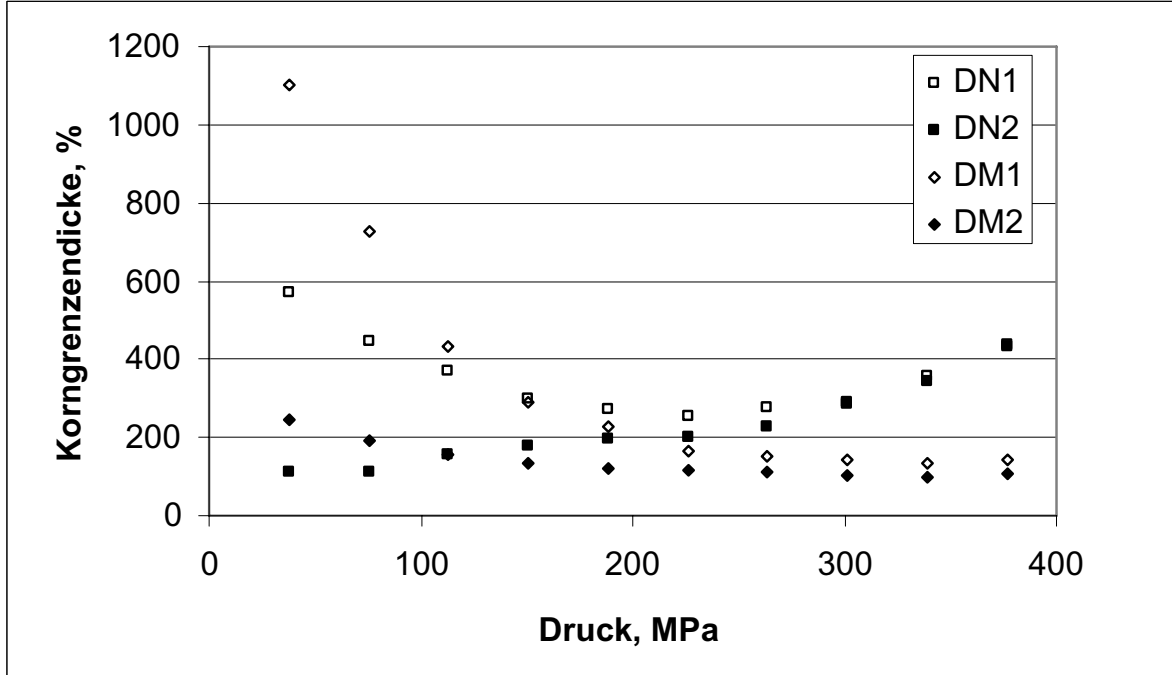


Abbildung 3.23: Verhältnis der Korngrenzendicke und der Korngröße in den Proben aus dem Mikro- und dem Nanopulver gegen Druck

Für den Nanopressling hat C_1 sich sprunghaft bei dem Entspannen reduziert und nimmt mit dem Druck zu, indem an die Kurve vom Nanopulver annähern. Für den Mikropressling hat C_1 bei den niedrigen Drücken den Wert, der größer ist, als der, den das gespannte Pulver bei den hohen Drücken hat. Während des zweiten Pressen hat C_1 schwach abgenommen. Mit der Hilfe des BLM kann aus den Kapazitäten die Dicke der Korngrenzen ausgerechnet (Gl.1.24) werden. Die Abhängigkeit vom Druck der gewichteten mit der Korngröße Korngrenzendicke (w_{gb}) für das Nano- und das Mikropulver sind in der Abb.3.23 aufgetragen.

Bei der Auswertung der w_{gb} wurde angenommen, dass die Permittivitäten der Körner und der Korngrenzen gleich sind, dass Korngröße während des Pressen konstant bleibt. Die Annahmen des BLM sind im Kap.1.2.2 beschrieben. Aus dem Bild ist es zu sehen, dass das Verhältnis w_{gb}/d_g von allen Pulvern viel größer als 100% sind. Das heißt, dass die Korngrenzendicke größer als die Korngröße ist. Das ist sehr unglaublich.

dig. Da die Partikeln den Sauerstoff enthalten, ist es nicht ausgeschlossen, dass an den Korngrenzen die Schicht aus dem Siliziumoxid gebildet worden ist. Wenn zwischen den Körnern keinen Kontakt vorhanden ist, so wird der Ladungstransport zwischen diesen Körnern durch die andere Mechanismen(Tunneln) geregelt. In der beiden Fälle bedeutet es, dass die Permittivitäten nicht gleich sind. Die Annahme über die Gleichwertigkeit von Permittivitäten ist also nicht gerechtfertigt. An dieser Stelle soll die Frage nach der Ursache der qualitativen Unterschiede zwischen dem Verhalten der Kapazitäten von dem Nano- und dem Mikropulvern gestellt werden. Aus der beschriebenen Tatsachen kann man beschließen, dass das BLM für die quantitative Beschreibung des Verhaltens der zu kompaktierenden granularen Materie nicht verwendbar ist.

3.3 Die Messungen bei den verschiedenen Temperaturen

In diesem Abschnitt wird die Messung der Impedanz der Partikeln aus dem Silizium dargestellt. Die entstandene während der Messungen bei den verschiedenen Drücken Proben wurden in die Messzelle eingesetzt. Die Probe aus dem Mikropulver wurde als TM1 bezeichnet. Eine von den Proben aus dem Nanopulver wurde in der Sputteranlage mit dem Gold beschichtet. Die Proben aus dem Nanopulver wurden als TN1Au und TN1 bezeichnet. TN1Au steht für die beschichtete Probe, TN1 steht für die unbeschichtete Probe. Bei der ersten Messung ändert sich wegen des Heizens die Struktur der Proben. Um diese Änderung zu untersuchen wurde jede Probe abgekühlt und wieder aufgeheizt (Kap.2.2.2). Bei dem zweiten Heizen werden die Proben als TM2, TN2 und TN2Au bezeichnet. Aus dem Argand-Diagramm konnten die Resonanzfrequenzen nicht abgetrennt beobachtet werden, deswegen wurde die Abhängigkeit des imaginären Teil des Modulus von der Frequenz betrachtet (Abb.3.24). Das Modulus-Diagramm

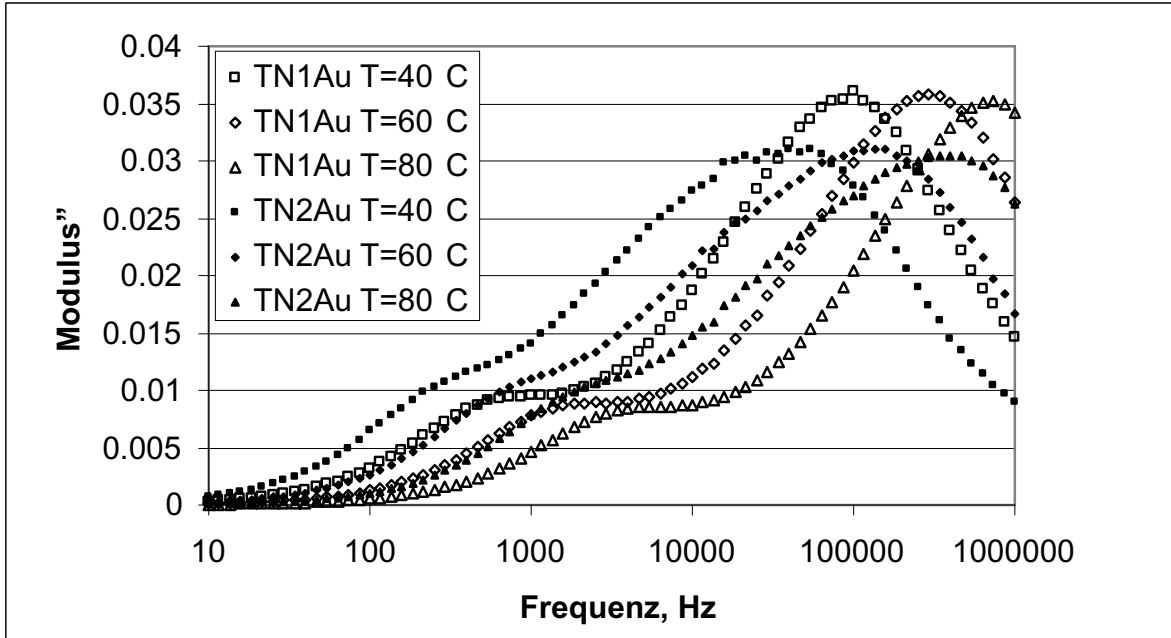


Abbildung 3.24: Imaginärer Teil des elektrischen Modulus gegen Frequenz

hat ein Maximum im hochfrequenten Bereich (ab 10^5 Hz) und eine Schulter bei den niedrigen Frequenzen. Es stimmt für zwei Relaxationsvorgänge. Mit der zunehmenden Temperatur ändert sich die Position sowohl des Maximums als auch der Schulter

in die Richtung der höheren Frequenzen. Die Amplitude bleibt dabei konstant. Dass die Resonanzfrequenz zunimmt, bedeutet, dass die elektrische Parameter der Proben sich ändern. Dass die Amplitude konstant bleibt, bedeutet, dass die kapazitive Eigenschaften stabil sind und der Widerstand abnimmt, was für den halbleitenden Stoff erwartet wird. Bei der Temperatur 100°C liegt die hochfrequente Resonanzfrequenz schon außerhalb des Messbereiches. Für die gleiche Temperaturen sind die Maxima in den Modulus-Diagrammen für die Probe TN2Au in den niederfrequenten Bereich verschoben. Die Amplitude der Maxima und die Resonanzfrequenzen wurden kleiner. Das bedeutet, dass der gemessene Widerstand und die Kapazität nach dem Heizen größer geworden sind. Es könnte wegen der Oxidation in den restlichen Sauerstoff passieren. Bei den höheren Temperaturen kann der Sauerstoff in die Tiefe der Probe diffundieren, was zur Oxidation der Korngrenzen führen kann. Bei der Proben TN1Au und TN2Au ist es aber nicht so, weil diese mit dem Gold geschützt worden.

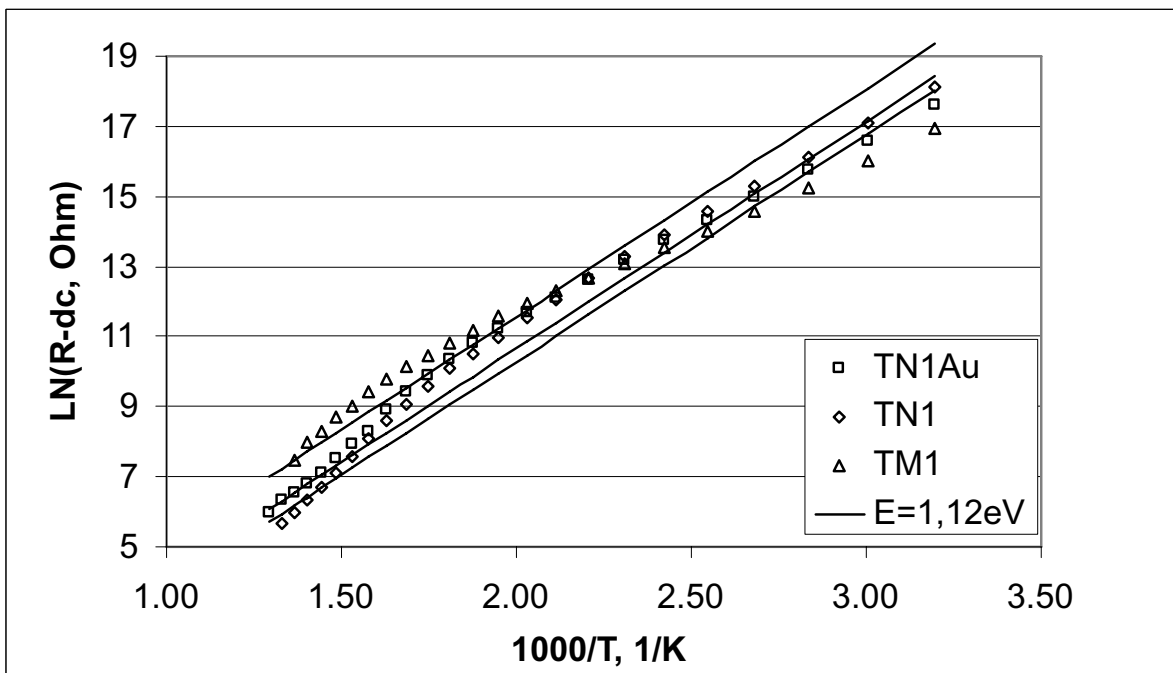


Abbildung 3.25: Arrhenius-Diagramm für die drei Proben: TN1Au, TN1 und TM1

In der Abb.3.25 sind die Arrhenius-Diagramme für die Proben TN1Au, TN1 und TM1 aufgetragen. Zum Vergleich sind in der Abbildung drei Linien mit einer Steigung $1,12\text{eV}$ aufgetragen (der Energielücke $1,12\text{eV}$ des monokristallinen Siliziums entspricht). Am besten passt an die Linie das Arrhenius-Diagramm der Probe TN1Au bei den hohen Temperaturen. Die Steigungen der anderen Diagrammen sind bei den hohen Tempera-

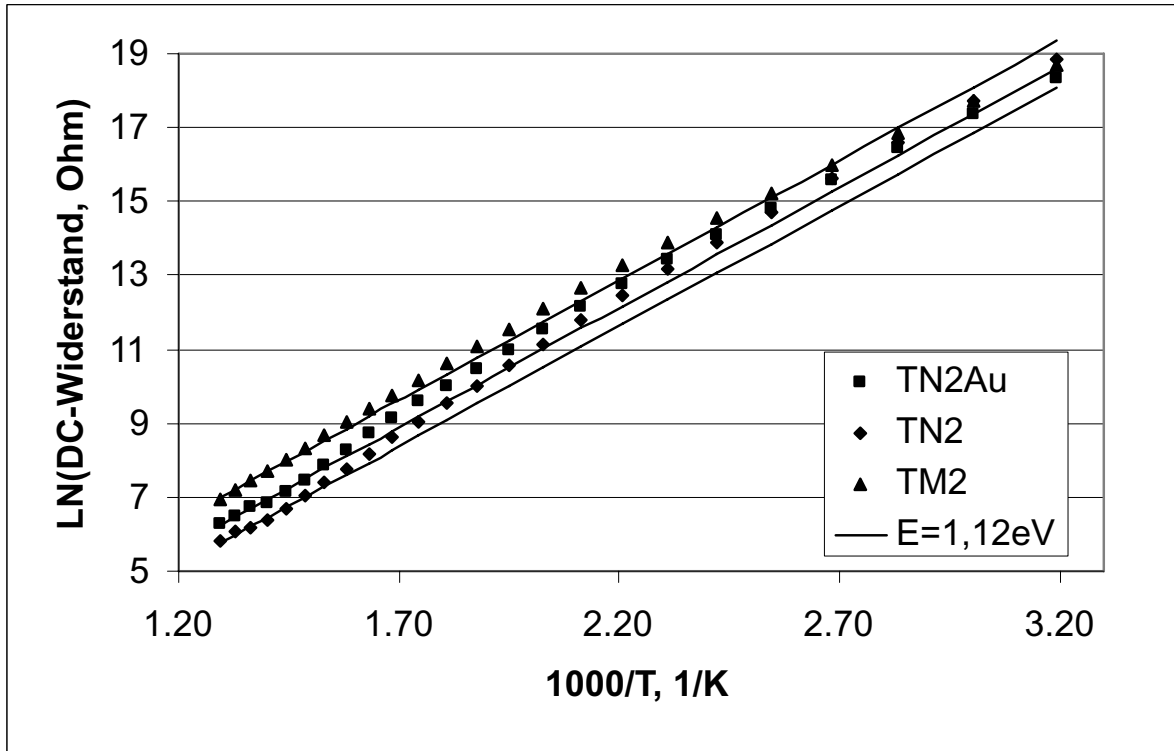


Abbildung 3.26: Arrhenius-Diagramm für die drei Proben: TN2Au, TN2 und TM2

turen größer. Im mittleren Temperaturbereich bilden die Punkte einen Bogen. Dies ist durch den Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger erklärbar. Im Bereich der kleineren Temperaturen sind die Steigungen kleiner.

In Abb.3.26 sind die Arrhenius-Diagramme für die Proben TN2Au, TN2 und TM2 dargestellt. Die Linien für die TN2Au zeigen mehr Struktur als die Anderen, vielleicht wird die Leitfähigkeit dieser Probe von den drei Prozessen beeinflusst. Für die Probe TN2 ist die ähnliche Strukturierung der Kurve nicht so deutlich zu sehen. Die Aktivierungsenergien sind aus der Kurven mit der Hilfe der Gleichung 1.29 ($\ln R = \ln R_0 + \frac{E_a}{2k} \frac{1}{T}$) ausgerechnet. Die E_h entspricht der Energielücke. Die E_t ist von dem Modell abhängig. Entweder ist es die Aktivierungsenergie der Donatoren (bzw. Akzeptoren) und $\propto \exp(\frac{E_{d,a}}{kT})$ oder ist es die Höhe der Tunnelbarriere zwischen den Körnern und $\propto \exp(\frac{eV_{gb}}{kT})$. Weil die Werte für die Aktivierungsenergien, die in der Tabelle 3.2 dargestellt sind, mit der Gl.1.29 bestimmt worden sind, wurden diese Werte verdoppelt.

Aus der Tabelle 3.2 sieht man, dass die E_t nach dem Heizen zugenommen hat. Es gilt für die alle drei Proben. Diese Tatsache stimmt dafür, dass die Dicke der Tunnelbarriere an

Tabelle 3.2: Aktivierungsenergien

(E_t bei den tieferen Temperaturen, E_h bei den höheren Temperaturen)

Probe	TN1Au	TN2Au	TN1	TN2	TM1	TM2
E_t, eV	0,86	0,95	0,97	1,12	0,75	0,93
E_h, eV	1,12	1,12	1,58	1,24	1,45	1,26

den Korngrenzen wegen der Oxidation zugenommen hat. Wenn E_t für die Ionisation der Donatoren (bzw. Akzeptoren) verantwortlich wäre, so müsse es sein, dass sich die Ionisationsenergien der Fremdatome ändern. Dass die Aktivierungsenergie E_h der unbeschichteten Proben nach dem Heizen den anderen Wert annimmt, als die E_h der beschichteten Probe konstant bleibt, bedeutet, dass die Kontaktierung der Proben eine wesentliche Rolle spielt.

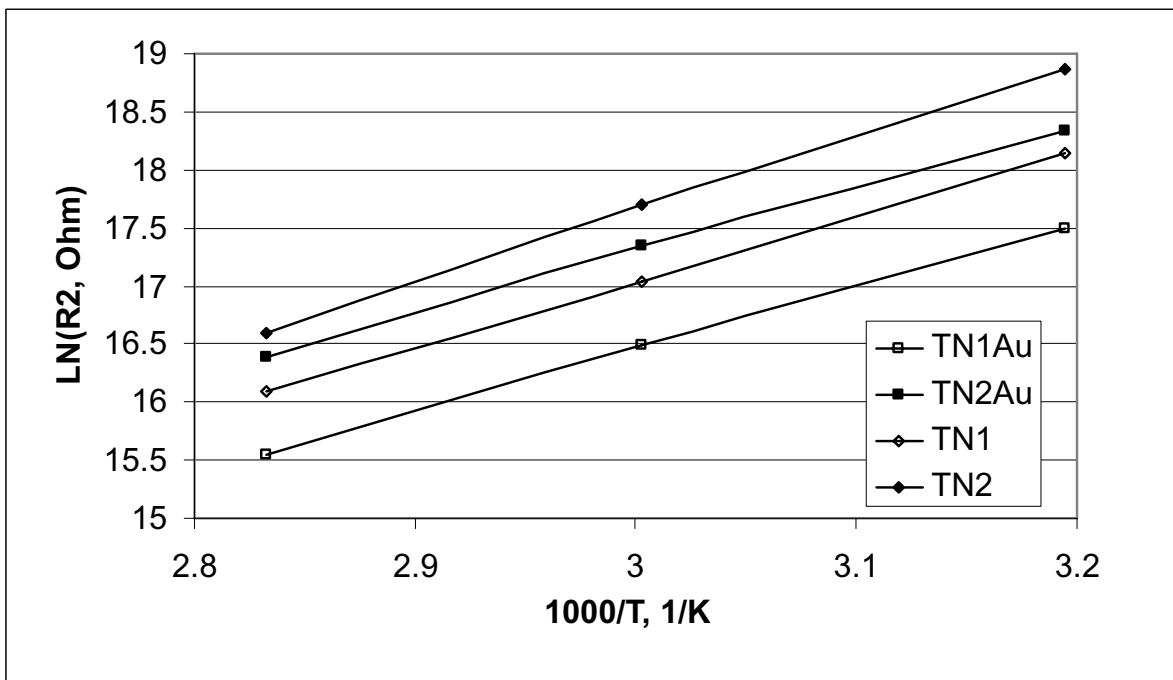


Abbildung 3.27: Arrhenius-Diagramme für die Widerstände der Proben aus dem Nanopulver bei der niedrigen Resonanzfrequenz

Dass die Aktivierungsenergie der beschichteten Probe der Bandlücke des Siliziums gleich ist, stimmt dafür, dass die Messungen an der beschichteten Proben besser sind, weil die Probe von der Oxidation geschützt ist. Ferner wurden die Impedanzspektren ausgewertet. Mit der Hilfe des Fit-Programms wurden die elektrische Parameter des

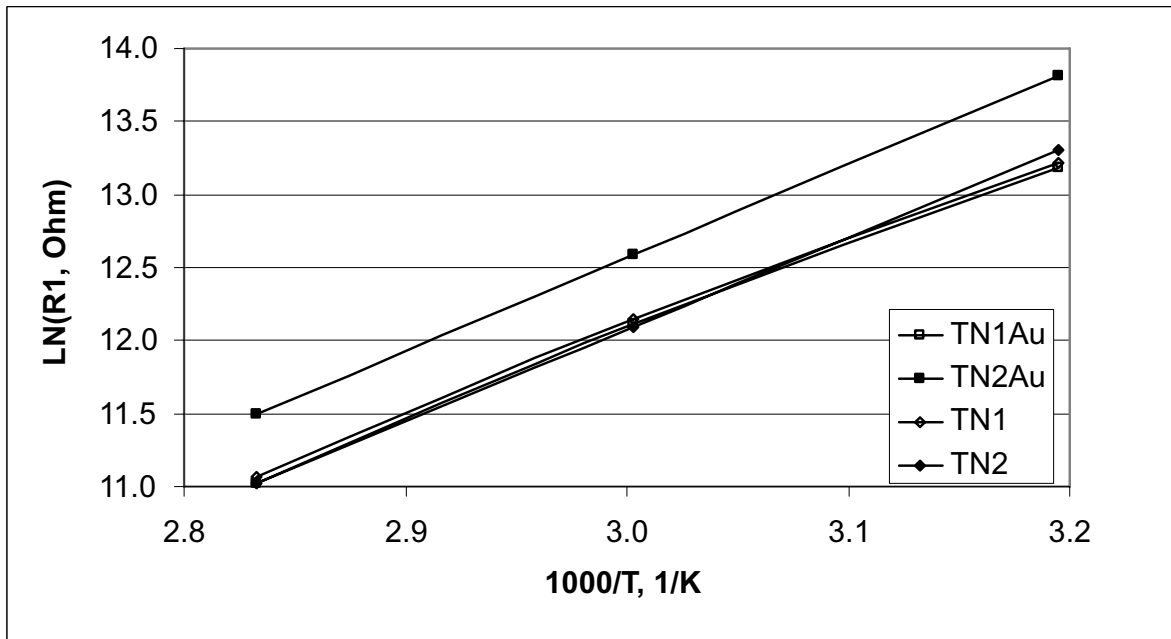


Abbildung 3.28: Arrhenius-Diagramme für den Widerstand der Proben aus dem Nanopulver bei der hohen Resonanzfrequenz

Ersatzschaltbildes (Abb.1.2) für die drei Temperaturen (40, 60 und 80 grad Celsius) bestimmt. Die resistive Parameter wurden in dem halblogarithmischen Maßstab gegen die reziproke Temperatur aufgetragen (Abb.3.27 für die erste und Abb.3.28 für die zweite Resonanzfrequenz). Aus den Steigungen der Linien wurden die Aktivierungsenergien ausgerechnet und in der Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Aktivierungsenergien

(E_{lf} bei der ersten Resonanzfrequenz, E_{hf} bei der zweiten Resonanzfrequenz)

Probe	TN1Au	TN2Au	TN1	TN2	TM1	TM2
E_{lf}, eV	0,93	0,92	0,98	1,09	-	-
E_{hf}, eV	1,03	1,11	1,02	1,09	-	-

Die Proben aus dem Mikropulver wurden nicht betrachtet, weil die zweite Resonanzfrequenz schon bei den ersten Temperaturen außerhalb des Messbereiches lag. Deswegen könnten diese Spektren nicht mit dem Fit-Programm ausgewertet werden. Die Werte aus der Tabellen 3.3 und die Energien bei den tieferen Temperaturen aus der Tabelle 3.2 kann man vergleichen. Die Werte E_t aus der Tabelle 3.2 sind näher den Werten

E_{lf} als den Werten E_{hf} . Daraus kann man beschließen, dass die Energie E_{lf} die Eigenschaften der Korngrenzen beschreibt und die Energie E_{hf} die Volumeneigenschaften. Es wird behauptet, dass die Korngrenzen die Leitfähigkeit bei den niedrigen Frequenzen beeinflussen. Die Volumeneigenschaften der Probe spielen die dominante Rolle bei den höheren Frequenzen.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Macdonald: *Impedance Spectroscopy*, 1987
- [2] J. Bauerle: *J. Phys. Chem. Solids* , 1969 Vol.30, pp.2657-2670
- [3] A. Hooper: *J. Phys. D:Appl.Phys.*, 1977 Vol.10, pp.1487-1496
- [4] Beekmans and Heyne: *in Impedance Spectroscopy*, 1987 R.Macdonald pp.194-196
- [5] J. Fleig: *persönliche Mitteilung*
- [6] J. Fleig and J. Maier: *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1999 Vol.19, pp.693-696
- [7] J. Fleig and J. Maier: *J. Electrochem. Soc.*, 1998 Vol.145, pp.2081-2089
- [8] J. Fleig and J. Maier: *J.Am.Ceram.Soc.*, 1999 Vol.82[12], pp.3485-3493
- [9] J. Fleig: *Solid State Ionics*, 2000 Vol.150, pp.181-193
- [10] Bergmann ; Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik [german]*, Berlin ; New York : de Gruyter. Bd.3.Optik .Aufl.-1993, pp.6-8
- [11] A.F. Ioffe: *Physics of Semiconductors [german]*, Academic Press Inc. New York :1960, pp.68-72
- [12] P. Kleimann et al: *Physical Review B*, 1998 Vol.57, pp.8966-8971
- [13] C.S. Smith: *Physical Review*, 1954 Vol.94, pp.42-49
- [14] Y. Onuma and K. Sekiya *Jap. J. of Applied Physics*, 1972 Vol.11, pp.20-23
- [15] P.J. French and A.G.R. Evans *EMIS Datareview Report No.15724*, 1987 (unpublished), pp.94-103
- [16] H. Wiggers, R. Starke and P.Roth *Chem. Eng. Technol.*, 2001 Vol.24, pp.261-264

- [17] D. Kadau, G. Bartels, L. Brendel and D. E. Wolf *Comp. Phys. Comm.*, 2002 Vol.147, pp.190-193
- [18] D. Kadau, G. Bartels, L. Brendel and D. E. Wolf *Phase Trans.*, 2003 Pore Stabilization in Cohesive Granular Systems, submitted in 2002
- [19] S.Dubois et al *Eur. Phys. J. B*, 2002 Vol.26, pp.35-39
- [20] J. Fleig and J. Maier: *Electrochimica Acta*, 1996 Vol.41, Nos. 7/8 pp.1003-1009
- [21] Ortuno-Lopez MB, Valenzuela-Jauregui JJ, Ramirez-Bon R, et al: *J. Phys. Chem. Solids* , 2002 Vol.63, pp.665-668
- [22] Skapin A.S., Jamnik J., Pejovnik S.: *Solid State Ionics*, 2000 Vol.133(1-2), pp.129-138