

Defektchemie: Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand – Teil I: Thermodynamik**

Von Joachim Maier*

Professor Hermann Schmalzried zum 60. Geburtstag gewidmet

Immer noch fast unbemerkt von den klassischen chemischen Disziplinen hat sich – zurückgehend auf die Anfänge vor nun schon über 60 Jahren – im Laufe der letzten Jahrzehnte eine Forschungsrichtung herausgebildet, die es ermöglicht, eine Chemie im Festkörper zu beschreiben, wie sie dem Chemiker in flüssigen Medien wohlvertraut ist. Sie gründet auf den thermodynamisch notwendigen Abweichungen von der Idealstruktur, den Punktfehlern, und wird Fehler- oder Defektchemie genannt. Sie schließt die Beschreibung von ionischen und elektronischen Effekten ebenso ein, wie sie die Diffusion in die Reaktionskinetik einfügt. Vordergründig so verschiedene Phänomene wie Ionenleitung in Kristallen, Dotiereffekte und p-n-Übergänge in Halbleitern, Farbzentren in Alkalimetallhalogeniden, Bildentwicklung bei der Photographie, Passivierung und Korrosion von Metallen, Synthesekinetik und Sinterkinetik von Festkörpern, Probleme der Gesteinsbildung und Morphogenese, Wirkungsweise von Abgassensoren und von Hochtemperaturbrennstoffzellen, Funktion von Photoelektroden, Variation des Elektronenhaushaltes in Hochtemperatursupraleitern, heterogen-katalytische Effekte, Nichtgleichgewichtsübergänge und Oszillationen in Halbleitern unter Einwirkung elektrischer Felder und viele mehr lassen sich phänomenologisch vereinheitlichend beschreiben. Die Gleichgewichtskonzentration an Fehlern spielt hierbei eine wichtige Doppelrolle: Sie bestimmt die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung im Gleichgewicht, aber auch näherungsweise zusammen mit der Beweglichkeit als kinetischer Größe die Geschwindigkeit physikochemischer Prozesse. In diesem ersten Teil des Beitrages soll deswegen die Gleichgewichtsthermodynamik der Punktdefekte im Vordergrund stehen, während sich der zweite Teil speziell mit den kinetischen Aspekten befaßt. In beiden Teilen soll besondere Betonung darauf liegen, daß die Fehlerchemie im Festkörper nicht nur das Pendant zur Chemie in Lösung ist, sondern auch darüber hinaus weitere Kriterien einer vereinheitlichenden Konzeption erfüllt: Sie gestattet nämlich die analoge Behandlung elektronischer und ionischer Ladungsträger – in Volumen und Randschicht – und ermöglicht die natürliche Einbeziehung der Diffusion als chemischen Elementarprozeß in die Gesamtkinetik von Reaktionen.

1. Einleitung

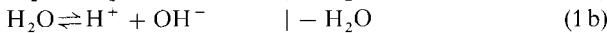
Während der Festkörper in der Physik traditionsgemäß eine prominente Rolle spielt, hat er für den Chemiker noch

immer einen angesichts seiner Bedeutung im täglichen Leben nichtadäquaten Sonderstatus inne. Man versteht sehr wohl und würdigt die Wichtigkeit von Struktur und Bindungsverhältnissen im festen Zustand, akzeptiert die Bedeutung – aber auch die Sonderrolle – globaler Festkörperreaktionen, eine Festkörperchemie im Sinne einer Chemie *innerhalb* der Phase, wie es analog ja die „wässrige Chemie“ so überaus erfolgreich vorexerziert, klingt immer noch einigermaßen abenteuerlich.

[*] Prof. Dr. J. Maier
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[**] Teil II: Kinetik erscheint im Aprilheft der *Angewandten Chemie*.

Und doch ist es gerade diese Chemie im Festkörper, der als Schlüsseldisziplin die heutige Materialwissenschaft grundlegende Einsichten und wesentliche Fortschritte verdankt und welche in der Lage ist, thermodynamisch und kinetisch eine ganze Reihe von relevanten Phänomenen in vordergründig so unterschiedlichen Gebieten wie Katalyse, Batterieforschung, Korrosion, Sensorik und Elektronik vereinheitlichend zu beschreiben¹¹⁾. Dieser Übersichtsartikel soll verdeutlichen, daß die „Defektkemie“ letztendlich die konsequente Fortführung (aber auch die Verallgemeinerung) der Chemie in Lösung ist. Defektkemie meint im wesentlichen die Beschäftigung mit Art und Wechselwirkung der Punktdefekte im festen Zustand, aber auch mit höherdimensionalen Fehlern wie Versetzungen, Grenzflächen oder Poren. Die zentrale Rolle der Punktdefekte – und damit sind in der Hauptsache zusätzliche und fehlende Teilchen gemeint – wird deutlich bei Betrachtung von Abbildung 1 a, die einen Ausschnitt aus der Wasserstruktur zeigt. Was das Verständnis der Chemie des Wassers und die Fähigkeit angeht, die Eigenschaften wäßriger Lösungen maßzuschneidern, so kommt es letztendlich gar nicht so sehr darauf an, die zugrundeliegende Struktur und die Bindungsverhältnisse genau zu kennen – diese gehen nämlich in phänomenologische Parameter wie Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten ein –, sondern auf die Möglichkeit, diese Eigenschaften auf wesentliche „Teilchen“ wie H_3O^+ - und OH^- -Ionen sowie Fremdteilchen zurückführen zu können. Abstrahieren wir folgerichtig von der zugrundeliegenden perfekten Phase Wasser (Abb. 1 a), so bleiben uns die beiden auf der rechten Seite in Abbildung 1 a veranschaulichten „Fehler“: „überschüssiges“ und „fehlendes“ Proton (Protonenleerstelle). In Form von Bildungsreaktionen lässt sich dies durch die Gleichungen (1 a)–(1 c) beschreiben.



Vom Standpunkt der Defektkemie stellen die in Gleichung (1 c) (in der vollkommen von der zugrundeliegenden Phase abstrahiert ist) formulierten Teilchen die Defekte der Wasserstruktur dar: überschüssiges Proton (H^+) und Protonenleerstelle ($|\text{H}|^-$). Diese Teilchen bestimmen – zusammen mit gelösten Stoffen – die Säure-Base-Chemie in Wasser und ermöglichen einen ionischen Ladungstransport. Abbildung 1 b stellt AgCl , eine typische feste Phase, vor. Auch hier

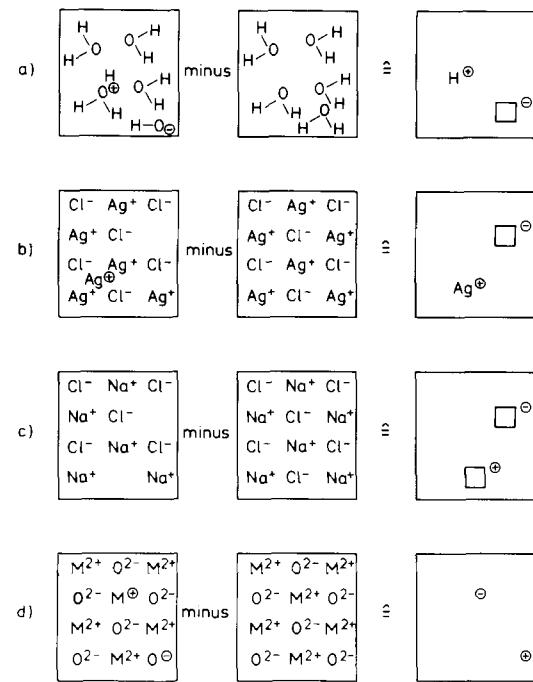


Abb. 1. „Subtrahiert“ man von der Realstruktur (linke Spalte) die Idealstruktur (mittlere Spalte), resultieren Defekte als relevante Teilchen.

ist bei endlicher Temperatur die Besetzung der (Kochsalz-) Struktur nicht perfekt; ein geringer Teil der Ag^+ -Ionen hat ihre regulären Plätze verlassen und befindet sich unter Zurücklassung einer (im reinen Material) äquivalenten Zahl von Leerstellen im Zwischengitter^{13, 14, 15)} [Gl. (2)].



In diesem Sinne lässt sich die Silberleerstelle $|\text{Ag}|'$ auch als negatives Ag^+ -Teilchen (oder besser Anti- Ag^+ -Teilchen) auffassen. Man erkennt die Entsprechung dieser Frenkel-Fehlordinationsreaktion mit der Autoprotolysereaktion [Gl. (1 c)]. In beiden Fällen wird die „Fehlerkonzentration“ aus Entropiegründen von der Thermodynamik gefordert. Auch hier, lassen sich diese inneren Gleichgewichte, wie wir noch sehen werden, mit Massenwirkungsgesetzen behandeln, auch hier kommen gelöste Teilchen hinzu. Wie im Falle von Wasser führt die Existenz derselben relevanten Teilchen zu einer inneren Beweglichkeit und ermöglicht somit eine Ionenleitung, entweder über einen Zwischengitter- oder über einen Leer-

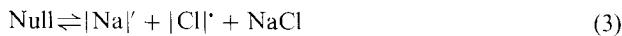


Joachim Maier wurde 1955 in Neunkirchen, Saarland, geboren. Er studierte Chemie an der Universität des Saarlandes und promovierte dort 1982 in Physikalischer Chemie. Am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart widmete er sich anschließend Fragen des Massetransports im festen Zustand. 1988 habilitierte er sich an der Universität Tübingen über „Ionenleitung in Randschichten“. Nach einer Gastprofessur am Massachusetts Institute of Technology, dem er heute noch als auswärtiges Fakultätsmitglied angehört, arbeitete er am Pulvermetallurgischen Laboratorium des Max-Planck-Instituts für Metallforschung an keramischen Fra gestellungen. Seit 1991 ist er Wissenschaftliches Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft und Direktor am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Unter seinen Auszeichnungen sind besonders erwähnenswert das Chemiedozentenstipendium und der Carl-Duisberg-Gedächtnispreis. Seine Arbeiten umfassen die Thermodynamik und Kinetik des Festkörpers, insbesondere Fragen der Randschichten und des Ionentransports.

stellenmechanismus (vgl. Grotthus-Mechanismus der Protonenleitung). Grundsätzlich ist die Festkörperdefektkemie allgemeiner Natur als die Ionenchemie in Wasser; dies beruht auf den folgenden Punkten:

1) Da viele Festkörper aus Ionen^[16] aufgebaut sind, ist es notwendig, zwischen realen und relativen Ladungen zu unterscheiden. Eine Kationenleerstelle etwa ist vor dem Hintergrund der perfekten Struktur effektiv negativ geladen. Zur Kennzeichnung dieser relativen Ladung wurden in Gleichung (2) bewußt „altmodische“ Ladungsbezeichnungen (hochgestellter Punkt und hochgestellter Strich) benutzt. Auf die systematische Notation wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

2) Im Festkörper sind den Teilchen feste Plätze zugewiesen. Aus diesem Grunde müssen mehrere Fehlordnungstypen unterschieden werden. Zur Frenkel- und Anti-Frenkel-Fehlordnung (\bar{F}), wie man die Entsprechung in der Anionenteilstruktur (etwa bei Erdalkalimetallhalogeniden) bezeichnet, kommt noch die Schottky-Fehlordnung (S) hinzu (siehe Abb. 1c), die vor allem bei den dicht gepackten Alkalimetallhalogeniden^[2, 14] in Erscheinung tritt und bei NaCl die Bildung einer Natrium- und einer Chlorleerstelle ($|\text{Na}'|$ bzw. $|\text{Cl}'|$) unter Ausbau eines NaCl-Moleküls beschreibt [Gl. (3)], sowie die Anti-Schottky-Fehlordnung (\bar{S}), die vermutlich beim gelben Blei(n)-oxid^[17] eine Rolle spielt und umgekehrt den Einbau eines Gittermoleküls PbO im Zwischengitter unter Bildung von Pb^{2+} und O^{2-} ($\text{Pb}^{''}$ bzw. O'') bedeutet [Gl. (4)].



Grundsätzlich hat man natürlich bei der thermodynamischen Behandlung einer gegebenen Phase all diese Gleichgewichte in unterschiedlichem Außmaß gleichzeitig zu diskutieren. Bei flüssigem Wasser besteht diese Variabilität nicht. Die Reaktion (1) kann man – da reguläre und Zwischengitterplätze nicht definiert sind – genausogut als Schottky-Fehlordnung (OH^- - und H^+ -Leerstellen), als Anti-Schottky-Fehlordnung (überschüssige H^+ - und OH^- -Ionen) oder als Anti-Frenkel-Fehlordnung (fehlende OH^- - und überschüssige OH^- -Ionen) auffassen.

3) Im Gegensatz zum Normalfall der chemischen Kinetik sind im festen Zustand, der geringen Beweglichkeiten wegen, Diffusionsprozesse stets ein wesentlicher, häufig sogar der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt des Gesamtprozesses. Dies wird eingehend in Teil II des Übersichtsartikels behandelt^[19, 7]. Dort wird überdies gezeigt, daß sich chemische Reaktionen und Transportprozesse in formal gleicher Weise behandeln lassen (siehe auch Abb. 5 sowie Abb. 2 und 3 in Teil II).

4) Die thermodynamische und kinetische Behandlung des Festkörpers ist auch insofern allgemeiner Natur, als zusätzlich zu den ionischen Defekten stets auch elektronische Ladungsträger, nämlich Leitungselektronen (e') und Elektronenlöcher (h'), zu berücksichtigen sind. Dies führt nicht nur zu internen Redoxprozessen (die auch im Wäßrigen auftreten), sondern insbesondere zu einer inneren, oft auch vorherrschenden elektronischen Leitfähigkeit. Häufig treten Ionen- und Elektronenleitung gleichzeitig auf. Dieser generelle Fall eines gemischten Leiters führt zu interessanten Ei-

genschaften und erfordert eine verallgemeinerte Behandlung der elektrischen Transportphänomene. Das Überführen eines Valenzelektrons ins Leitungsband, welches bei vielen ionischen Verbindungen und insbesondere bei den Übergangsmetalloxiden häufig als innere Redoxreaktion in der Form $\text{O}^{2-} + \text{M}^{m+} \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{M}^{(m-1)+}$ ausgedrückt werden kann, läßt sich ebenso als Bildung eines überschüssigen und eines fehlenden Teilchens beschreiben [Gl. (5)].



Dies veranschaulicht Abbildung 1d vereinfacht in lokalisierter Darstellung. Wie die Notation schon andeutet, lassen sich auch im Falle elektronischer Fehler bei hinreichend hoher Temperatur Thermodynamik und Kinetik analog behandeln.

5) Wegen der strikten Platzvorgabe beim Festkörper und der damit vorhandenen selektiven Löslichkeit führt eine aliovalente Dotierung, d. h. eine Dotierung mit anderswertigen Ionen, beim Ionenkristall fast stets zu einer Substitution, die mit einem Säure-Base- (Änderung ionischer Defektkonzentrationen) und einem Redoxeffekt (Änderung elektronischer Defektkonzentrationen) verbunden ist, während dies in wäßriger Phase wegen der normalerweise gleichzeitigen Löslichkeit von Anion und Kation nicht der Fall ist (siehe Abschnitt 2)^[18].

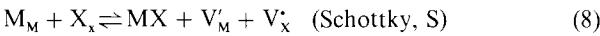
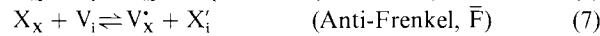
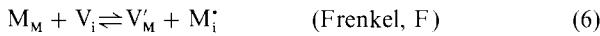
2. Notation

Die Notation wird konsequent als Relativnotation eingeführt, d. h. sie beschreibt die Änderungen beim Übergang vom perfekten zum realen Festkörper. Die in Abschnitt 1 verwendete Bezeichnungsweise („Bauelementschreibweise“^[4, 6, 8]), die eine exakte Relativnotation bezüglich Stoff

E_S^c		
Absolutstruktur	Strukturelemente	Bauelemente
$\begin{bmatrix} \text{M}^+ & \text{X}^- \\ \text{X}^- & \text{M}^+ \end{bmatrix}$	$(\text{M}_M, \text{X}_X, \text{V}_V)$	(Null)
$\begin{bmatrix} \text{X}^- & \text{M}^+ \end{bmatrix}^-$	$\text{V}_M^- (\text{M}_M, \text{X}_X, \text{V}_V)$	I M^+
$\begin{bmatrix} \text{M}^+ & \text{X}^- \\ \text{X}^- & \text{M}^+ \end{bmatrix}^+$	$\text{V}_X^+ (\dots)$	I X^+
$\begin{bmatrix} \text{M}^+ & \text{M}^+ & \text{X}^- \\ \text{X}^- & \text{M}^+ & \text{M}^+ \end{bmatrix}^+$	$\text{M}_i^+ (\dots)$	M^+
$\begin{bmatrix} \text{M}^+ & \text{X}^- \\ \text{X}^- & \text{M}^+ \end{bmatrix}^-$	$\text{X}_i^- (\dots)$	X^-
$\begin{bmatrix} \text{M}^+ & \text{X}^- \\ \text{X}^- & \text{M}^+ \end{bmatrix} \rightleftharpoons \begin{bmatrix} \text{M}^0 & \text{X}^- \\ \text{X}^- & \text{M}^+ \end{bmatrix}^-$	$\text{M}_M^- (\dots)$	e'
$\begin{bmatrix} \text{M}^+ & \text{X}^- \\ \text{X}^- & \text{M}^+ \end{bmatrix} \rightleftharpoons \begin{bmatrix} \text{M}^+ & \text{X}^0 \\ \text{X}^0 & \text{M}^+ \end{bmatrix}^+$	$\text{X}_X^+ (\dots)$	h^+
$\begin{bmatrix} \text{M}^+ & \text{O}^0 \\ \text{X}^- & \text{M}^+ \end{bmatrix}^0$	$\text{V}_X^0 (\dots)$	I X^0
$\begin{bmatrix} \text{N}^{2+} & \text{X}^- \\ \text{X}^- & \text{M}^+ \end{bmatrix}^+$	$\text{N}_M^+ (\dots)$	N I M^+
$\begin{bmatrix} \text{M}^+ & \text{N}^{2+} & \text{X}^- \\ \text{X}^- & \text{M}^+ & \text{M}^+ \end{bmatrix}^{2+}$	$\text{N}_i^{2+} (\dots)$	N^{2+}

Abb. 2. Einfache Punktfehler, in Absolutstruktur (links), als Struktur- (Mitte) und Bauelemente (rechts).

und Ladung ist, erweist sich als die thermodynamisch zielfreigere, leidet jedoch an mangelnder anschaulichkeit. Der chemischen Vorstellung stärker entgegen kommt die Strukturelementbeschreibung^[19] als Kompromiß, die dem strukturellen Bild Rechnung trägt^[20], aber nur bezüglich der Ladung eine Relativnotation ist: Wie in Abbildung 2 veranschaulicht, bezeichnet E_s^c ein allgemeines Strukturelement: E bezeichnet die Spezies, also etwa Ag , Cl oder V als Leerstelle (vacancy). Wie zuvor ausgeführt, ist es wesentlich, den kristallographischen Platz s (site) anzugeben, wie beispielsweise $s = Ag$, Cl , i ($i =$ Zwischengitterplatz, interstitial site), c bezeichnet die relative Ladung (Ladungszahl im realen Zustand minus Ladungszahl im idealen Zustand); als Symbole für negative und positive Ladungen werden ' und ' benutzt. Der Index für die relative Ladung „null“ wird häufig weggelassen oder mit „ \times “ bezeichnet. In diesem Sinne bedeuten Ag_{Ag} oder Ag_{Ag}^{\times} ein reguläres Silber-Ion, V_{Ag} eine Silberleerstelle, Ag_i ein Silber-Ion auf einem Zwischengitterplatz und Cd_{Ag}^{\times} ein Cd^{2+} -Ion, welches ein reguläres Ag^+ -Ion ersetzt hat. Die zuvor angesprochenen Fehlordnungsgleichungen in Ionenschreibweise nehmen jetzt für eine Verbindung der idealen Zusammensetzung M^+X^- die in den Gleichungen (6)–(9) gegebene Form an, wobei der Einfachheit halber nicht



zwischen den Zwischengitterplätzen von Anion und Kation unterschieden wurde. Man beachte, daß die Reaktionen S und \bar{S} eine Kopplung zwischen Anionen- und Kationengitter herstellen und den Einbau oder Ausbau eines „Gittermoleküls“ involvieren, also Versetzungen oder Grenzflächen zur Aufnahme oder Abgabe derselben voraussetzen. Zusätzlich zu einer üblichen chemischen Reaktion müssen also bei defektchemischen Reaktionen nicht nur die Ladungs- und Teilchenzahlbilanz, sondern ebenso die Platzbilanz erfüllt sein.

Obwohl sich auch die elektronische Fehlordnungsreaktion in Strukturelementnotation als Übergang eines Elektrons vom Valenzband in einen freien Platz im Leitungsband unter Erzeugung eines Elektrons im Leitungsband und eines Loches im Valenzband angeben ließe (in Analogie zur Reaktion F), wird hierfür die obige Schreibweise beibehalten [Gl. (5)], da die Elektronenhülle schon in den ionischen Defekten miterfaßt ist. Außerdem wird hierdurch der Lokalisierungsgrad offengelassen (Abb. 2).

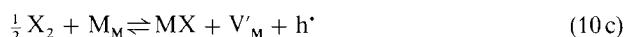
Man erkennt durch Umgruppierung der Gleichungen (6)–(9), daß den Bauelementen [siehe Gl. (2)–(4)] jeweils Kombinationen der Strukturelemente entsprechen, z.B. $Ag^* \equiv Ag_i - V_i$ und $|Ag|' \equiv V_{Ag} - Ag_{Ag}$. Diese Kombinationen bedeuten Elemente, die man (von Ladungseffekten abgesehen) dem Kristall hinzufügen kann: Ein zusätzliches Ag^+ -Ion etwa bedeutet auch immer die Vernichtung des freien Zwischengitterplatzes und die Bildung einer Leerstelle immer auch die Vernichtung eines regulären Teilchens. Solange die regulären Bestandteile Ag_{Ag} , Cl_{Cl} , V_i in großer und damit quasi unerschöpflicher Zahl vorhanden sind, sind beide Schreibweisen thermodynamisch äquivalent^[20, 21].

Da nun bei einem Kristall der Idealzusammensetzung M^+X^- ionische und elektronische Fehler auftreten können,

sind auch Abweichungen („Nichtstöchiometrien“) von dieser möglich. Nach der Gibbsschen Phasenregel sind diese im thermodynamischen Gleichgewicht bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck durch die Komponentenaktivität (Aktivität von M oder X) und somit durch die Vorgabe eines M - oder $X(X_2)$ -Partialdruckes bestimmt. Die Wechselwirkung läßt sich beispielsweise nach Gleichung (10a) erhalten (Einbau von X als X^- auf eine X -Leerstelle).



Die Auswirkung auf die anderen Defekte (z.B. M_i oder h^*) ergibt sich dann über die Gleichungen (6)–(9). Natürlich ließe sich diese auch direkt über entsprechende alternative Formulierungen der Einbaureaktion [Gl. (10a)] erhalten, etwa der Effekt auf die Metalleerstellenkonzentration oder die Löcherkonzentration nach Gleichung (10b) bzw. (10c). Al-



lerdings sind die Gleichungen (10b) und (10c) bei Gültigkeit der eingestellten Gleichgewichte [Gl. (6)–(10a)] redundant. In ähnlicher Weise genügt es, die Wirkungen einer Verunreinigung N^{2+} – die man in der Regel als irreversibel eingebracht behandelt – mit einer Strukturelementkombination zu formulieren, etwa als Säure-Base-Reaktion



(Der Ersatz eines M^+ -Ions durch ein N^{2+} -Ion wird durch Bildung einer M -Leerstelle kompensiert.) Man erkennt, daß die höhere Ladung der N -Verunreinigung eine Erhöhung der M -Leerstellenkonzentration zur Folge hat. Wie durch Kopplung mit der Schottky-Fehlordnungsreaktion [Gl. (8)] zu ersehen ist, wird bei eingestelltem Gleichgewicht gleichzeitig die Anionenleerstellenkonzentration erniedrigt. Man hätte natürlich unmittelbar auch – anstelle von (11a) – die bei Gültigkeit obiger Gleichgewichte redundante Formulierung (11b) wählen können (d.h. gleichzeitiger Einbau von X auf Anionenleerstellen). Weiterhin zeigt Gleichung (11b) im



Verein mit Gleichung (10a), daß auch die e' -Konzentration betroffen wird: Sie wird bei N^{2+} -Einbau erhöht. Auch hier hätte man die Dotierung sofort als Redoxwechselwirkung schreiben können:



d.h. Einbau von N^{2+} unter Reduktion des Kristalls. Der langen Rede kurzer Sinn: Wie man leicht verallgemeinernd erkennt – letztlich aufgrund der Irreversibilität der Gleichungen (11) und der Elektroneutralität der formulierten Reaktionen – hat der Einbau einer effektiv positiven Verunreinigung eine Erhöhung der Konzentrationen aller negativen und eine Erniedrigung der Konzentrationen aller positiven Defekte zur Folge und vice versa. Dieser Sachverhalt ist für die Materialforschung von ungeheurer Bedeutung und

könnte geradezu als „Satz des homogenen Dotierens“ wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{z_k}{z_{\text{dot}}} \frac{\delta c_k}{\delta c_{\text{dot}}} < 0 \quad (12)$$

z_k = effektive Ladung des intrinsischen Kristalldefektes, z_{dot} = effektive Ladung der Dotierung, c = Konzentration. (In Abschnitt 3.2 wird gezeigt, daß eine ähnliche Gesetzmäßigkeit auch für das „heterogene Dotieren“ angegeben werden kann). Beispielsweise führt die Dotierung von AgCl mit CdCl_2 , d. h. Bildung von Cd_{Ag} ⁺, zu einer Erhöhung der Zahl der Silberleerstellen und der Leitungselektronen sowie zu einer Erniedrigung der Zahl der Ionen auf Zwischengitterplätzen und der Löcher. Der Einbau von S^{2-} durch Dotierung von AgCl mit Ag_2S unter Bildung von S'_{Cl} -Defekten führt zu exakt inversem Verhalten (siehe Abschnitt 3.1.1, homogen dotiertes Silberhalogenid)^[15].

Kurz erwähnt werden soll, daß neben diesen einfachen Punktdefekten auch Assoziate derselben auftreten können, wie etwa die gegenseitige elektrische Neutralisierung zweier Leerstellen [Gl. (13)], die sich auch als Vorstadium einer Porenbildung ansehen läßt; ein zweites Beispiel ist das Einfangen elektronischer Ladungsträger durch ionische Defekte wie in Gleichung (14) oder (15) formuliert. Relevant sind diese ionisch-elektronischen Assoziate, wenn die entsprechenden Energieniveaus innerhalb der Bandlücke liegen.



Bekannte Beispiele sind Farbzentren, wie sie in NaCl unter hohem Na-Druck auftreten^[22]. Sie entstehen – bei gleichzeitigem Einbau von Na^+ in Na-Leerstellen – durch das Einfangen von e' in Cl^- -Lücken (vgl. Abb. 2) [Gl. (16)]. Solche Farbzentren lassen sich überraschend präzise durch den simplen quantenmechanischen Ansatz des Elektrons im Kasten atomarer Dimension beschreiben, so daß die optische Absorption zur Vermessung der Anionenleerstelle dienen kann^[23]. Es ist klar, daß solche Assoziationsreaktionen aufgrund des Gewinnes an Coulomb-Energie und des Verlustes an Verteilungsentropie in der Regel bei tiefen Temperaturen und hohen Konzentrationen bevorzugt sind.



Man erkennt, daß die Chemie im Festkörper – All dies spielt sich ja innerhalb der Phase „MX“ ab! – ähnlich varianterreich wie die Chemie in der Phase Wasser ist. Ganz charakteristisch ist wegen des gleichzeitigen Auftretens elektronischer und ionischer Fehler die Variation im M-X-Verhältnis, die durch den Partialdruck von M oder X bestimmt wird. Die involvierten Defektkonzentrationen sind in aller Regel sehr klein, sehr häufig für die Gesamtenergie der Kristalle vernachlässigbar, allerdings für viele Eigenschaften (Gleichgewichtspartialdruck der M- oder X-Komponente, Transport- und Reaktivitätsphänomene) von entscheidender Bedeutung. Im folgenden soll nun zunächst das thermodynamische Gleichgewicht behandelt werden. Bereitet die verwendete Notation zu Beginn Schwierigkeiten, so sei emp-

fohlen, sich stets die Absolutstruktur (wie in Abb. 2, links) in Erinnerung zu rufen.

3. Thermodynamik

3.1. Volumen

Die thermodynamische Behandlung gestaltet sich dann einfach, wenn die Defekte als voneinander unabhängig betrachtet werden können. Dies ist am ehesten für geringe Defektkonzentrationen und hohe Temperaturen der Fall^[21]. Betrachten wir als einfachstes Beispiel die Bildung von Leerstellen in einem Elementkristall (Abb. 3). Da hier die entsprechenden Bindungen gebrochen werden, muß man stets freie Energie aufwenden. Dies wird auch nicht dadurch wettgemacht, daß Strukturänderungen in der nächsten Umgebung den energetischen „Schaden“ möglichst gering halten und auch nicht durch eine mögliche Erhöhung der Schwingungs-entropie. Daß dennoch in jedem Kristall bei endlichen Temperaturen eine endliche Zahl von Punktdefekten im thermodynamischen Gleichgewicht auftritt, ist der Tatsache zu verdanken, daß das Einbringen derselben eine ungeheure Zahl neuer Konfigurationen zuläßt. Der in Abbildung 3 dargestellte Makrozustand (6 Leerstellen bei 49 Plätzen) läßt sich durch $W = \binom{49}{6} = 49!/(6!(49-6)!)$ Mikrozustände realisieren, wobei W ganz allgemein $\binom{\text{Zahl der möglichen Plätze}}{\text{Zahl der betroffenen Plätze}}$ bedeutet. Die Ähnlichkeit von Abbildung 3 mit einem ausgefüllten Lottozettel (6 aus 49) ist durchaus gewollt, dort ist die Wahrscheinlichkeit, den Haupttreffer zu errechnen ($1/W$), wegen der Größe von W (ca. 14 Mio.) frustrierend klein, was dem Lottospiel in Hinblick auf die staatliche Gewinnabschöpfung die bösartige Bezeichnung „Sondersteuer für Dumme“ eingetragen hat. Der Gewinn an Konfigurations-entropie $\Delta S_{\text{conf}} = k \ln W_{\text{real}} - k \ln W_{\text{ideal}} = k \ln W_{\text{real}}$ ergibt sich unmittelbar aus obiger Rechnung. Die gesamte Gibbs-

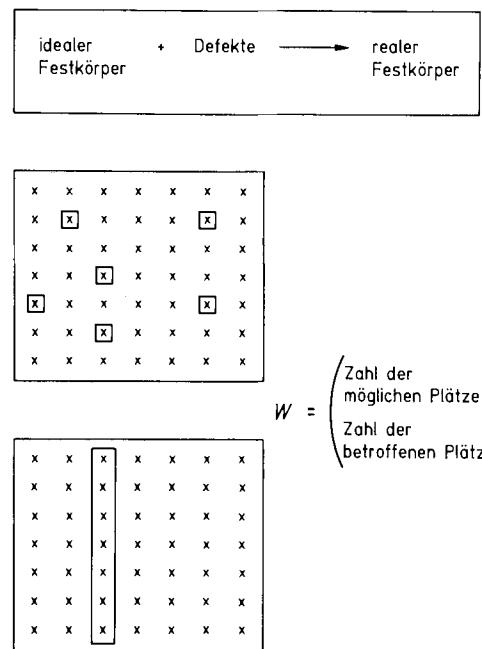


Abb. 3. Das Einbringen von Punktdefekten (hier Leerstellen) in einen Elementkristall.

Energie des realen Festkörpers (mit N_{def} = Zahl der Punktdefekte) lässt sich aufspalten, wie in Gleichung (17) gezeigt.

$$\begin{aligned} G_{\text{real}}(N_{\text{def}}) &= G_{\text{perf}} + \Delta G_{\text{def}}(N_{\text{def}}) \\ &= G_{\text{perf}} + N_{\text{def}} g_{\text{def}}^0 - T \Delta S_{\text{conf}}(N_{\text{def}}) \end{aligned} \quad (17)$$

G_{perf} ist hierbei die Gibbs-Energie des perfekten Festkörpers, die sich im wesentlichen aus der Bindungsenergie am absoluten Nullpunkt zusammensetzt; dazu kommen Anteile durch thermische Aktivierung, die im wesentlichen durch die spezifische Wärme der Schwingung bestimmt sind^[5, 13]. Die Größe g_{def}^0 bezeichnet die pro Defekt eingebrachte Änderung der freien Enthalpie, die sich vor allem aus Bindenthalpie und Änderung der Schwingungsentropie rekrutiert. Wie erwähnt, ist g^0 wegen struktureller Relaxation deutlich günstiger als im naiven Bild (Abb. 3), aber dennoch stets positiv: Die typische Größenordnung ist 1 eV pro Defekt, entsprechend 100 kJ Mol⁻¹^[24]. Der Term g_{def}^0 ist solange unabhängig von N_{def} , wie die Punktdefekte nicht wechselwirken. Im Unterschied hierzu ist der negative Term $-T \Delta S_{\text{conf}}$ nicht proportional zur Zahl der Defekte. Dies führt, wie Abbildung 4 zeigt, dazu, daß die freie Enthalpie bei kleinen, aber endlichen, mit T ansteigenden Defektzahlen ein Minimum aufweist, die Gleichgewichtsdefektkonzentration \hat{N}_{def} ^[*].

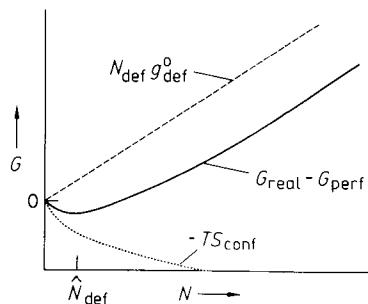


Abb. 4. Wichtigste Beiträge zur freien Enthalpie G eines realen Kristalles (bei hinreichender Verdünnung). Das Minimum entspricht der Gleichgewichtszahl \hat{N}_{def} der Punktdefekte.

Dieser Gleichgewichtswert resultiert aus der Bedingung $\delta G_{\text{real}}/\delta N_{\text{def}} = 0$. Der Term $\delta G_{\text{real}}/\delta N_{\text{def}}$ ist überdies bis auf die Avogadro-Zahl N_A mit dem chemischen Potential μ_{def} identisch, welches ein relatives Maß für die „Unbeliebtheit“ der Teilchen in der Phase ist. Es ergibt sich durch Auswerten von Gleichung (17) in der für verdünnte Zustände bekannten Form als lineare Funktion des Logarithmus der Defektkonzentration [Gl. (18)].

$$\mu_{\text{def}} = \mu_{\text{def}}^0 + RT \ln c_{\text{def}} \quad (18)$$

Das Standardpotential μ_{def}^0 ergibt sich über $N_A g_{\text{def}}^0$, die Defektkonzentration c_{def} über N_{def}/N , wobei N die Gesamtzahl der zur Verfügung stehenden Plätze ist. Man beachte,

[*] Die Wechselwirkung zwischen Defekten kann in Form von Aktivitätskoeffizienten ausgedrückt werden. Dies entspricht einem weiteren G -Beitrag in Abbildung 4, der bei höheren Konzentrationen wichtig wird und zu einem zweiten Minimum in der Gesamtkurve führen kann. Unter gewissen Umständen (z. B. hohe Temperaturen) kann dieses Minimum zum globalen Minimum werden. In diesem Falle ist eine Umwandlung von einem niedrigdefekten Zustand in einen sehr stark fehlgeordneten (superionischen) Zustand zu erwarten (wenn nicht der völlig geschmolzene Zustand der günstigste ist), wie dies etwa bei AgI beobachtet wird.

dass N_{def} und N gerade die in W eingehenden Terme sind. Für die Gleichgewichtskonzentration \hat{c} ergibt sich unmittelbar Gleichung (19).

$$\hat{c}_{\text{def}} = \exp - \left(\frac{\mu_{\text{def}}^0}{RT} \right) \equiv K(T) \quad (19)$$

Es ist unschwer zu erkennen, daß diese dem („degenerierten“) Massenwirkungsgesetz der in Gleichung (20) zusammengefaßten Bildungsreaktion äquivalent ist (Abb. 5).

$$\text{Null} \rightleftharpoons \text{Defekt (Leerstelle)} \quad (20)$$

Die Gleichgewichtskonstante $K(T)$ enthält die Standardwerte, während der von der Konfigurationsentropie herrührende Anteil dem Konzentrationsterm [linke Seite in Gl. (19)] Rechnung trägt. Obiges Ergebnis läßt sich zur Bildung mehrerer Defekte (etwa über eine Schottky- oder Frenkel-Fehlordnung), verallgemeinern. Ein Minimum in G verlangt hier wegen der Massenerhaltung, daß sich die Summen der chemischen Potentiale auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung aufheben^[25]. Es ergibt sich mit Gleichung (18) das Massenwirkungsgesetz in der üblichen Form. Die Massenwirkungskonstante ist dann durch die Änderung der Standardpotentiale gegeben (in Abb. 5: $\mu_B^0 - \mu_A^0$ ^[25]). Solange es sich, wie angenommen, um verdünnte Zustände handelt, ist

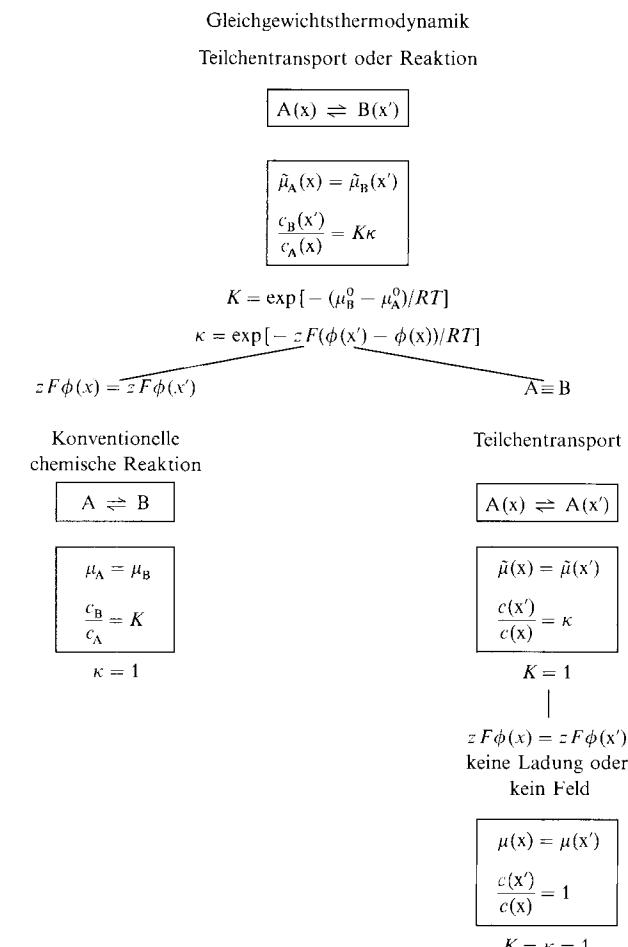


Abb. 5. Schaubild zur Gleichgewichtsthermodynamik. Da sowohl Teilchenumwandlung wie auch Ortswechsel eingeschlossen sind, ergeben sich (konventionelle) chemische Reaktion und Teilchentransport als Spezialfälle.

es belanglos, ob – thermodynamisch korrekt – die Bauelementschreibweise verwendet wird, oder ob virtuelle Einzelpotentiale für alle Partner in der Strukturelementschreibweise eingeführt werden^[20, 21]. Dies ist der Fall, weil die virtuellen chemischen Potentiale der regulären Teilchen wegen der hohen Konzentration konstant sind. Der Bequemlichkeit halber werden im folgenden – wenn nicht anders angegeben – für c molare Konzentrationen benutzt. In diesem Sinne sind dann auch die Massenwirkungskonstanten dimensionsbehaftet.

Tabelle 1 listet die für die zuvor diskutierten Fehlordnungsgleichgewichte relevanten Massenwirkungsgesetze auf. Dieser simple Formalismus ist bekannterweise auch für

Tabelle 1. Thermodynamische Gleichgewichtsbeziehungen für das Festkörpervolumen im Gleichgewicht mit der gasförmigen Nachbarphase.

Reaktion (r)	Einfache Defektkemie in $M_{i+}X$ Massenwirkungsgesetz
intern	
Schottky (S)	$[V'_M][V_M] = K_S$
Anti-Schottky (\bar{S})	$[M'_i][X_i] = K_{\bar{S}}$
Frenkel (F)	$[M'_i][V'_M] = K_F$
Anti-Frenkel (\bar{F})	$([V'_M][X_i] = K_{\bar{F}})$
Band-Band (B)	$[h'] [e'] = K_B$
	$K_r(T) \propto \exp + \frac{\Delta_r S^0}{R} \exp - \frac{\Delta_r H^0}{RT}$
extern	
Reaktion mit der Gasphase (X)	$[h'] [V'_M] P_{X_i}^{-1/2} = K_X$
Elektroneutralitätsbedingung	$[V'_X] + [M'_i] + [h'] = [V'_M] + [X_i] + [e'] (\pm D)$

elektronische Fehler in Festkörpern anwendbar^[26]; ein gut Teil der Halbleiterphysik lebt von diesen Vorstellungen. Auch hier verteilt man ja – wie zuvor – bei genügend kleinen Fehlerdichten und genügend hohen Temperaturen – Leitungselektronen oder Löcher auf ein großes Reservoir zur Verfügung stehender Zustände. Auch hier ergibt sich in diesen Fällen die Konfigurationsentropie wie beschrieben, und es resultiert ein Ausdruck von der Form der Gleichung (18) (Boltzmann-Näherung). Für die Gesamtzahl der erreichbaren Plätze hat man wegen des Bandcharakters der Zustände allerdings einen Effektivwert einzusetzen, die effektive Zustandsdichte. Diese Effektivgrößen sind in Tabelle 1, wo

immer elektronische Defekte auftreten, in die Massenwirkungskonstante miteinbezogen. Für tiefere Temperaturen und hohe Elektronenkonzentrationen muß die Fermi-Dirac-Statistik angewendet werden. Solche Korrekturen können formal in Aktivitätskoeffizienten gepackt werden^[27].

Abbildung 6 verdeutlicht, daß die in der Halbleiterphysik verwendeten, hier der Bequemlichkeit halber auf 1 Mol bezogenen Energieniveaus E_v = Valenzbandoberkante, E_c = Leitungsbandunterkante, E_F = Fermi-Niveau, thermochemisch gesprochen den elektrochemischen Potentialen (chemisches Potential + elektrischer Potentialterm) oder elektrochemischen Standardpotentialen entsprechen^[28]. Insbesondere leuchtet nach Berücksichtigung von Gleichung (18) die in der Halbleiterphysik übliche Vorgehensweise sofort ein, aus dem Abstand von E_c zu E_F und E_F zu E_v die Elektronen- und Löcherkonzentrationen abzulesen, während der Abstand von E_v zu E_L , der Bandabstand E_g , im wesentlichen mit $\mu_h^0 + \mu_e^0 = -RT \ln K_B$, d. h. mit $\Delta_r G^0$ der Band-Band-Reaktion in Tabelle 1 übereinstimmt^[29]. Ebenfalls wird deutlich, daß das Fermi-Niveau für einen „reinen Halbleiter“, d. h. $[e'] = [h']$, näherungsweise in der Mitte der Bandlücke liegt. Um die Entsprechung der beiden Darstellungen zu betonen, wurden in Abbildung 6 ähnliche Schemata für die ionische Fehlordnung in AgCl (siehe auch Abb. 7) wie auch für das Wasser entworfen^[31] (mit den Energieniveaus E_{exc} , E_{reg} , E_F). Die elektrochemischen Potentiale von H^+ und Ag^+ (E_F) befinden sich in der Mitte zwischen dem oberen und dem unteren Niveau, was eine gleich große negative und positive ionische Defektkonzentration bedeutet. Dies ist, was die Ionen angeht, wie für reines H_2O auch für reines AgCl erfüllt, normalerweise, wie Beispiel 1 (Abschnitt 3.1.1) zeigt, aber nicht in bezug auf die elektronischen Fehler (E_F liegt nicht in der Mitte). Abbildung 7, die ebenfalls dem Bänderschema eines Halbleiters nachgebildet ist, stellt ein wesentliches Charakteristikum des Ionentransports im Festkörper heraus: Sowohl Zwischengittertransport (Abb. 7 oben) als auch Leerstellentransport (Abb. 7 unten) sind durch streng periodische Aktivierungsschwellen ($\Delta_r G^+$ und $\Delta_r G^-$) gekennzeichnet, die den Übergangszuständen konventioneller chemischer Reaktionen entsprechen und durch den „Flaschenhals“ des Diffusionspfades (Reaktionskoordinate) bestimmt sind.

Führt man, wie Abbildung 3 zeigt, Zwangsbedingungen in der Defektverteilung ein, etwa daß alle Defekte in einer Rei-

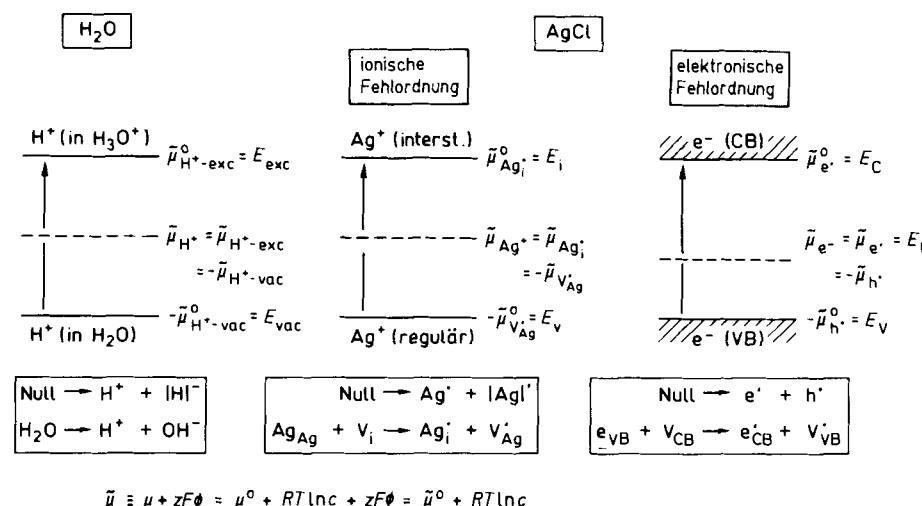


Abb. 6. Konstruktion eines Banddiagramms und analoger Energieniveaudiagramme nicht nur für die Elektronen in AgCl, sondern auch für die Ag^+ -Ionen in AgCl [66] und ebenso für die Protonen in H_2O ($H_{exc}^+ \cong H^+$; $H_{vac}^+ \cong OH^-$). CB = Leitfähigkeitsband, VB = Valenzband.

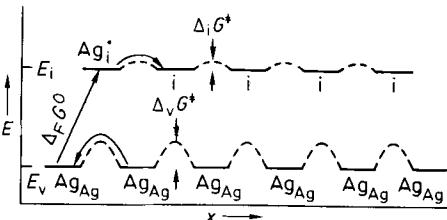


Abb. 7. Erzeugung und Transport der ionischen Fehlstellen im Silberhalogenid. Dargestellt als Energieniveaudiagramm (siehe Abb. 6), x = Ortskoordinate [66].

he zu stehen haben, wodurch wir grob das thermodynamische Verhalten ausgedehnter Defekte, z.B. von Korngrenzen, simulieren, sinkt die Anordnungswahrscheinlichkeit und damit die Konfigurationsentropie drastisch; im obigen Falle von 14 Mio. auf 6 (oder 7 im gewählten Beispiel). In dreidimensionalen Anordnungen und erst recht bei makroskopischen Teilchenzahlen sind die Diskrepanzen noch deutlicher^[32]. Es läßt sich unmittelbar folgern, daß Gleichgewichtszahlen für innere Grenzflächen in Realkristallen klein gegen 1 sind. Nichtsdestoweniger sind innere Grenzflächen aufgrund ihrer metastabilen Existenz sehr wichtig^[33]. Doch zurück zu Tabelle 1 und den dort aufgeführten Massenwirkungsgesetzen, die den chemischen Gleichgewichtszustand für die reine Verbindung $M_{1+\delta}$ im Falle einfacher Defekte beschreiben.

Bei näherem Hinsehen erkennt man, daß eine der Gleichungen in Tabelle 1 redundant ist (so ergibt sich etwa $K_F = K_S K_{\bar{S}} / K_{\bar{F}}$). Die zur Auflösung des Systems nach den variablen Defektkonzentrationen (P_{X_2} wird als Parameter behandelt) noch nötige Beziehung ist die der lokalen Elektroneutralität^[34] [Gl. (21 a)]. Sie läßt sich mit Hilfe der Massenwirkungsgesetze auch in der Form der Gleichung (21 b) schreiben. Bei Gegenwart von aliovalenten

$$[V'_X] + [M'_i] + [h'] = [V'_M] + [X'_i] + [e'] \quad (21 \text{ a})$$

$$[M'_i] (K_S / K_F + 1) + [h'] = [V'_M] (K_{\bar{S}} / K_{\bar{F}} + 1) + [e'] \quad (21 \text{ b})$$

Verunreinigungen fester Valenz müssen solche als in der Regel konstante Beiträge D (Dotierkonzentration) in Gleichung (21) mitberücksichtigt werden. Die analytische Behandlung auch einer großen Zahl von Massenwirkungsgesetzen (linear nach Logarithmieren) bereitet keine Schwierigkeiten – dies gilt auch für eine Erweiterung durch Assoziationsreaktionen. Komplikationen treten erst durch die (im Logarithmus nichtlineare) Elektroneutralitätsbeziehung auf. In vielen Fällen lassen sich aber in Abhängigkeit von X_2 -Partialdruck – wie auch der Temperatur – Konzentrationsterme vernachlässigen, so daß Gleichung (21 b) eine nach Logarithmieren lineare Form annimmt (Brouwer-Approximation)^[30]. In solchen Fällen läßt sich in abschnittsweiser Lösung eine jede Gleichgewichtsdefektkonzentration als Funktion der Kontrollparameter X_2 -Partialdruck, Temperatur und Dotierkonzentration ($P \equiv P_{X_2}$, T bzw. D) in der in Gleichung (22)

$$\hat{c}_k(P, T, D) = \alpha_k P^{N_k} D^{M_k} \prod_r K_r^{\gamma_{rk}}(T) \quad (22)$$

gegebenen Form anschreiben, wobei α_k , N_k , M_k und γ_{rk} konstante charakteristische Zahlen sind und die Massenwirkungskonstanten in der üblichen Weise über Reaktions-

thalpien und -entropien (der Reaktion r) gegeben sind (Tabelle 1). Gleichung (22) ist somit die grundlegende Lösung des defektk chemischen (Volumen-)Problems im Gleichgewichtsfall. Von besonderer Bedeutung ist der charakteristische Exponent N_k (nicht zu verwechseln mit den Teilchenzahlen), der sich nach Gleichung (23) errechnet, die Abhängigkeit von der Komponentenaktivität wiedergibt und wertvolle Information über das zugrundeliegende Defektmodell beinhaltet. In Abbildung 8a ist $\lg \hat{c}_k$ gegen $\lg P$ in der Brouwer-Approximation für vernachlässigbare Fehlordnung im Anionengitter ($K_S = K_{\bar{S}} = 0$) aufgetragen. Abbildung 8a illustriert also die „Chemie im Festkörper“ beim Durchschreiten des Homogenitätsbereiches der Phase im Phasendiagramm. Der Konstanz der N -Werte entsprechen die Geradenstücke mit den N_k -Werten als Steigungen (im gewählten Beispiel betragen die charakteristischen Exponenten 0, $\pm 1/4$, $\pm 1/2$). Für sehr hohe X_2 -Partialdrücke (hohes $[X]/[M]$ -Verhältnis (rechte Seite in Abb. 8a)) werden naturngemäß vergleichsweise hohe Konzentrationen an Metalleerstellen herrschen [siehe Gl. (10c)] sowie wegen der oxidierenden Bedingungen die Löcher überwiegen, so daß sich die Elektroneutralitätsbedingungen zu Gleichung (24) vereinfacht.

$$N_k = \partial \ln \hat{c}_k / \partial \ln P \quad (23)$$

$$[h'] = [V'_M] \quad (24)$$

Es ergibt sich nun unmittelbar aus Gleichung (10c) $[h'] \propto P^{1/4}$, $[V'_M] \propto P^{1/4}$ sowie aus den Gleichungen (6)–(9) $[e'] \propto P^{-1/4}$, $[M'_i] \propto P^{-1/4}$, wie in Abbildung 8a dargestellt.

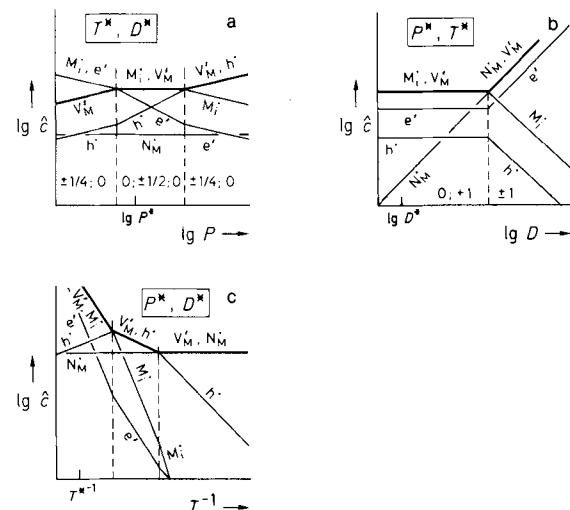


Abb. 8. Defektkonzentration als Funktion der Kontrollparameter Partialdruck (a), Dotierung (b) und Temperatur (c) in der Brouwer-Approximation (man beachte den Arbeitspunkt P^* , T^* , D^*).

Solange die Dotierkonzentration ($[N'_M]$) nicht in die Größenordnung der Majoritätsladungsträger (h' , V'_M) kommt, ist ihr Einfluß – auch auf die Minoritätsladungsträger – zu vernachlässigen. Analog findet man die in Abbildung 8a angegebenen Geradensteigungen für den Tiefpartialdruckbereich ($[e'] = [M'_i]$) und ebenso für das mittlere Regime, in dem – wie in Abbildung 8a angenommen – häufig die ionischen Defektkonzentrationen überwiegen, so daß $[M'_i] = [V'_M]$

$= \text{const}$ und $[\text{h}^*] \propto P^{1/2}$, $[\text{e}^*] \propto P^{-1/2}$. Im allgemeinen wird die Phasenbreite nicht genügen, um den gesamten gezeigten Defektbereich zu realisieren.

Analog läßt sich die Dotierabhängigkeit bei konstantem P und T veranschaulichen (Abb. 8b). Für den in Abbildung 8a gewählten Wert $D = [\text{N}_M^*] = D^*$ ist die Dotierung – beim gewählten Partialdruck P^* – noch nicht von spürbarem Einfluß. Dies bestätigt die linke Hälfte der Abbildung 8b. Erst wenn die Dotierkonzentration D in die Größenordnung der Majoritätsladungsträger kommt (hier: M_i^* , V_M^*), bestimmt sie die Defektchemie (rechte Hälfte von Abb. 8b): Man erkennt, daß in Übereinstimmung mit der Dotierregel [Gl. (12)] die Konzentrationen der Metalleerstellen und der Leitungselektronen zu- und die der Metall-Ionen auf Zwischengitterplätzen und die der Löcher abnehmen. Es resultieren in diesem Beispiel M-Werte (Steigungen) von 0, +1 und -1.

Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus Gleichung (19) über die Standardreaktionsenthalpien der involvierten Gleichgewichte. Dies führt zu Gleichung (25), in wel-

$$W_k \equiv -\partial \ln \hat{c}_k / \partial (1/RT) = + \sum_r \gamma_{rk} \Delta_r H^0 \quad (25)$$

cher der $\Delta_r H^0$ -Wert der Elektron-Loch-Paar-Bildung in guter Näherung den Bandabstand ($\Delta_B H^0 \simeq \Delta_B G^0 = E_g$) wiedergibt und die Faktoren γ_{rk} wiederum einfache rationale Zahlen sind. Die Temperaturabhängigkeit gibt somit Aufschluß über die entsprechenden kalorischen Daten und sollte für nicht allzu große Temperaturintervalle einer linearen Funktion $\ln c(1/T)$ folgen. In Abbildung 8c ist zu sehen, wie sich die „Chemie im Festkörper“ in Abhängigkeit von der Temperatur verhält. Das gewählte Beispiel zeigt, daß dabei durchaus auch verschiedene Regimes durchlaufen werden können. Starten wir im Punkt (T^* , P^* , D^*), so befinden wir uns entsprechend Abbildung 8a im ionisch dominierten Gebiet. Da die verschiedenen Reaktionsenthalpien verschiedene Werte aufweisen, im gewählten Beispiel $\Delta_F H^0 > \Delta_X H^0 > \Delta_B H^0$, ändern sich die in Abbildung 8a gezeigten Regimegrenzen mit der Temperatur. Im gewählten Beispiel rutscht man beim Abkühlen bei festem P in das „Hochdruckgebiet“ ($[\text{V}_M^*] = [\text{h}^*]$). Bei weiterem Abkühlen werden die thermisch erzeugten Defektkonzentrationen immer geringer, so daß letztlich auch die Defektchemie durch die Dotierung bestimmt wird.

Um diese Darstellung mit Leben zu füllen, sollen in den folgenden Abschnitten eine Reihe von Beispielen betrachtet werden. Hierzu ist es notwendig, ein Ergebnis von Teil II des Übersichtsartikels, der sich mit der Kinetik befaßt, vorwegzunehmen: Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit ist eine bequeme Methode zum Überprüfen der Defektchemie, wie umgekehrt die Defektchemie das Leitfähigkeitsverhalten fester Stoffe bestimmt. Für geringe Abweichungen vom Gleichgewicht, welche allerdings zur Messung unabdingbar sind, läßt sich die spezifische Leitfähigkeit σ eines Defektes k in der in Gleichung (26) gegebenen Form angeben, wobei z_k = Ladungszahl, F = Faradaykonstante, u_k die Beweglichkeit und \hat{c}_k = molare Gleichgewichtskonzentration. Da u_k im Falle kleiner Defektkonzentrationen von der Zusammensetzung und damit von P weitgehend unabhängig ist, ist σ_k der Gleichgewichtskonzentration proportional, somit ergeben

$$\sigma_k(T, P) = |z_k| F u_k(T) \hat{c}_k(T, P) \quad (26)$$

sich aus der Messung der Partialdruck- und Dotierabhängigkeiten der spezifischen Leitfähigkeit unmittelbar die wichtigen charakteristischen Exponenten N_k und M_k [Gl. (27)].

$$\partial \ln \sigma_k / \partial \ln P = N_k \text{ und } \partial \ln \sigma_k / \partial \ln D = M_k \quad (27)$$

Die Temperaturabhängigkeit ist etwas komplizierter, da sich die Beweglichkeit ebenfalls mit der Temperatur ändert. Für ionische Defekte wie auch für elektronische Polaronzustände ist die Temperaturabhängigkeit von u über die Migrationsschwelle ΔH^\pm gegeben (siehe Abb. 7 und insbesondere Teil II) und damit die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit nach Gleichung (28) durch einen thermodynamischen ($\sum \gamma_{rk} \Delta_r H^0$) und einen kinetischen Term (ΔH_k^\pm) bestimmt.

$$E_k \equiv -R \partial \ln \sigma_k / \partial (1/T) = W_k + \Delta H_k^\pm \quad (28)$$

Abbildung 7 illustriert sehr deutlich die beiden für einen ionischen Ladungstransport notwendigen Beiträge. Zunächst einmal müssen notwendige Defekte gebildet werden ($\Delta_F G^0$; Entstehung von Zwischengitter-Ionen und Leerstellen), dann müssen die gebildeten Defekte über die entsprechenden Migrationsschwellen ($\Delta_i G^\pm$ beim Zwischengittermechanismus, $\Delta_v G^\pm$ beim Leerstellenmechanismus) von einem Platz zum nächsten äquivalenten befördert werden. Liegt Bandleitung vor und bezeichnet k einen elektronischen Defekt, ist die Beweglichkeit der elektronischen Ladungsträger normalerweise eine schwach fallende Temperaturfunktion (typischerweise mit $T^{-3/2}$)^[26]. In solchen Fällen überwiegt die T -Abhängigkeit des Konzentrationstermes, und Gleichung (28) ist nach wie vor näherungsweise gültig (mit $\Delta H^\pm \simeq 0$). Im allgemeinen Fall setzt sich die gesamte Leitfähigkeit aus der Summe der Teilbeiträge zusammen und kann in einen ionischen und elektronischen Teil zerlegt werden [Gl. (29)].

$$\sigma = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{eon}} = \sum \sigma_k \quad (29)$$

Wie experimentell eine Aufteilung erreicht werden kann, wird in Abschnitt 3.2.1 angedeutet. Formal lassen sich mit Hilfe der Überführungszahl $t_k \equiv \sigma_k / \sigma$ die Gesamtänderungen (N, E, M) durch gewichtete Summation der Einzeländerungen erhalten [Gl. (30)]^[35].

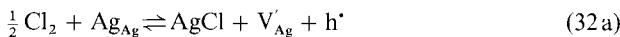
$$N = \sum_k t_k N_k, \quad E = \sum_k t_k E_k, \quad M = \sum_k t_k M_k \quad (30)$$

3.1.1. Beispiel 1: Silberchlorid, ein typischer Ionenleiter

Silberchlorid ist wegen der verhältnismäßig geringen Konzentration, aber vergleichsweise hohen Beweglichkeiten der Kristallfehler eine hervorragende Modellsubstanz für Ionenleitung. Überdies ist dieser Festkörper auch von praktischem Interesse. Man denke nur an die Bedeutung der Silberhalogenide in der Photographie oder der Nützlichkeit der Ag/AgCl-Elektrode in der Elektrochemie, sei es als Bezugselektrode im Wäßrigen oder als Referenzelektrode in der Gassensorik, alles Konsequenzen aus der Defektchemie.

In reinem Silberchlorid herrscht Frenkel-Fehlordnung. Die Leitfähigkeit ist überwiegend ionisch und wird durch Silber-Ionen getragen. Entsprechend sind die ionischen Defektionen sehr viel größer als die der elektronischen [15]. Aus diesem Grunde ergibt sich als Elektroneutralitätsbeziehung (EN) die simple Gleichung (31). Die Wechselwirkung mit der Nachbarphase lässt sich durch den Chloreinbau [Gl. (32)] beschreiben.

$$[V'_{Ag}] = [Ag_i] \quad (31)$$



$$K_{Cl} = [h^*] [V'_{Ag}] P^{-1/2} \quad (32b)$$

Aufgrund des Frenkel-Gleichgewichtes (F) [Gl. (33)] ergibt sich mit Gleichung (31), dass die ionischen Defekte einfach durch die Wurzel der Frenkel-Konstanten bestimmt sind [Gl. (34)], während aus diesem Sachverhalt über Gleichung (32) für die elektronischen Fehler komplexere Beziehungen resultieren [Gl. (35)].



$$K_F = [Ag_i^*] [V'_{Ag}] \quad (33b)$$

$$[Ag_i^*] = [V'_{Ag}] = K_F^{1/2} = \exp\left(\frac{\Delta_F S^0}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_F H^0}{2RT}\right) \quad (34)$$

$$[h^*] = (K_{Cl} K_F^{-1/2}) P^{1/2} \quad (35a)$$

$$[e'] = (K_B K_{Cl}^{-1} K_F^{+1/2}) P^{-1/2} \quad (35b)$$

Man erkennt, dass die Konzentrationen aller Ladungsträger stark temperaturabhängig sind, jedoch lediglich die elek-

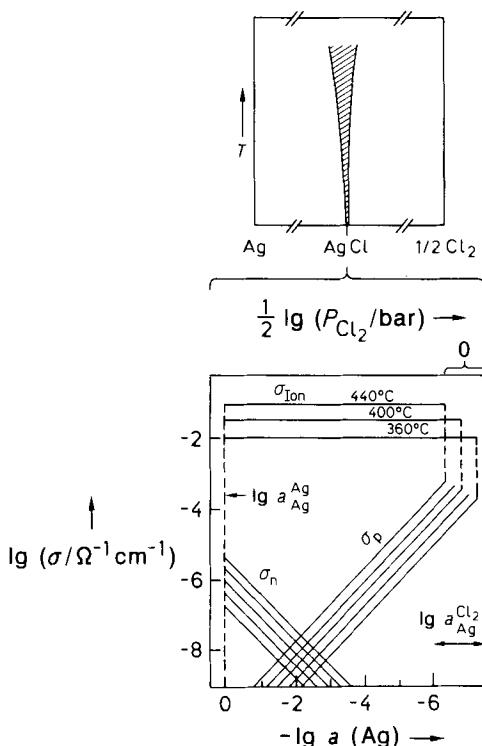


Abb. 9. Ionen- und Elektronenleitfähigkeit in AgCl als Funktion der Silberaktivität (a_{Ag}) und des Chlorpartialdruckes spiegeln die Defektkemie beim Durchqueren der Phasenbreite wider; Daten aus Lit. [36]. Die oberen Indizes Ag und Cl_2 bezeichnen die Grenzen der Phasenbreite (Kontakt mit Ag bzw. Cl_2).

tronischen Ladungsträger auch stark vom Chlorpartialdruck, d.h. von der genauen Position im Phasendiagramm beeinflusst werden. Die Partialdruckabhängigkeit der ionischen und elektronischen Teilleitfähigkeiten ist in Abbildung 9 wiedergegeben. Als Abszisse lässt sich entweder der Logarithmus des Chlorpartialdruckes oder der der Silberaktivität (a_{Ag}) verwenden, die über die Bildungskonstante von AgCl miteinander verknüpft sind. Abbildung 9 spiegelt die Defektkemie innerhalb der Phase AgCl beim Durchqueren des Phasendiagrammes wider. Das dabei zugängliche Fenster korrespondiert mit dem Mittelteil der Abbildung 8a. Ganz links ist AgCl im Gleichgewicht mit Silbermetall ($a_{Ag} = 1$). Dadurch ist der tiefstmögliche Chlorpartialdruck vorgegeben, während die rechte Begrenzung durch einen Chlorpartialdruck von 1 bar festgelegt ist [37]. Man erkennt, dass die Veränderungen in der Defektkemie von einer Änderung des Chlorpartialdrucks um ca. 12 Zehnerpotenzen begleitet sind!

Kurve 1 in Abbildung 10 veranschaulicht die Gesamt- und damit die ionische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur. Wie später gezeigt wird, sind die Zwischengitter-Io-

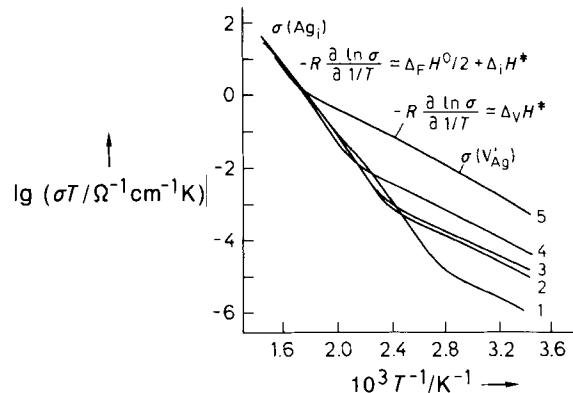


Abb. 10. Ionische Leitfähigkeit von nominell reinem (Kurven 1, 2: errechnete Dotierkonzentration 0.3 und 0.6 ppm), Mn²⁺- (Kurve 3: 6.9 ppm) und Cd²⁺-dotiertem (Kurve 4: 31, Kurve 5: 1200 ppm) AgCl als Funktion der Temperatur; nach Lit. [38].

nen die beweglicheren, so dass $\sigma \approx \sigma_{ion} \approx \sigma_{Ag_i}$. Die Steigung in Abbildung 10 für höhere Temperaturen ist somit [siehe Gl. (28) und Gl. (34)] neben der Aktivierungsenergie für den Transport von einem Zwischengitterplatz zum nächsten durch die halbe Frenkel-Enthalpie bestimmt [Gl. (36)].

$$E = E_{Ag_i} = \Delta_f H^0 / 2 + \Delta_i H^+ \quad (36)$$

Wie man aus Simulationen sowie aus Dotierexperimenten (siehe nächster Abschnitt) weiß, ist $\Delta_i H^+$ klein, so dass die doppelte Steigung recht genau die Standardenthalpie der Frenkel-Reaktion für AgCl von ≈ 1.45 eV wiedergibt [39].

Jedes reale, auch nominell reine Material enthält Verunreinigungen. Da die thermische Fehlordnung bei Abkühlung exponentiell vermindert wird, ist das Verhalten bei genügend tiefen Temperaturen *stets* durch diese Verunreinigungen kontrolliert (siehe Abb. 8c). Aus diesem Grunde flacht die Leitfähigkeitskurve ab (Kurven 1, 2 in Abb. 10).

(Homogen) dotiertes Silberhalogenid

Ist AgCl durch höhervalente Kationen, wie etwa Cd²⁺ oder Mn²⁺, verunreinigt (Kurven 3–5 in Abb. 10), so ist

Gleichung (31) auf der rechten Seite um $D = [Cd_{Ag}^*]$ zu erweitern. Es ergeben sich die ionischen Defektkonzentrationen als Lösung einer quadratischen Gleichung zu

$$[V'_{Ag}] = D + [Ag]^* = \frac{D}{2} + \sqrt{\frac{D^2}{4} + K_F}. \quad (37)$$

Für $D \ll \sqrt{K_F}$ (= intrinsische Ionenkonzentration) verhält sich die Verbindung faktisch rein ($[V'_{Ag}] = [Ag]^* = \sqrt{K_F}$), im anderen Extremfall höherer Defektkonzentrationen ergibt sich eine Partialdruck- und temperaturkonstante (hohe) Leerstellenkonzentration ($[V'_{Ag}] \approx D$), während die Zwischengitterteilchenkonzentration über $[Ag]^* = K_F(T)/D$ auf einen sehr kleinen (über $\Delta_F H^0$ stark temperaturabhängigen) Wert gedrückt ist. Genau die umgekehrten Verhältnisse hat man bei Dotierung mit Ag_2S (S_{Cl}^-) zu erwarten. Die Änderungen in der ionischen Leitfähigkeit mit der Temperatur zeigt Abbildung 11 für $AgBr$ ^[15]. Das Minimum in der rechten

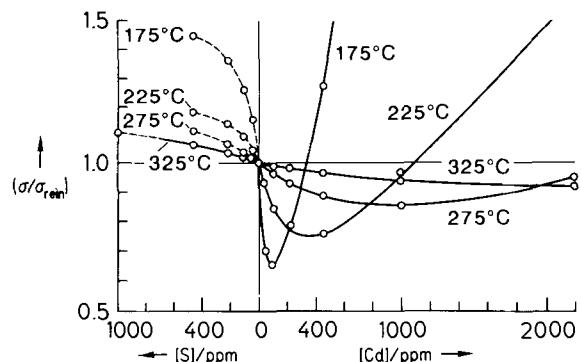


Abb. 11. Ionische Leitfähigkeit von $AgCl$ als Funktion der Dotierkonzentration; nach Lit. [15].

Hälften der Abbildung entspricht dem Wechsel von Zwischengittertyp zu Leerstellentyp und liegt wegen der geringeren Beweglichkeit der Leerstellen nicht beim reinen $AgBr$ (Nullpunkt): Bei sehr kleiner Cd^{2+} -Dotierkonzentration überwiegt zwar schon die Leerstellenkonzentration, die spezifische Leitfähigkeit ist aber noch vom Zwischengittertyp und somit gegenüber dem reinen Material verringert. Jenseits des Minimums wird die geringere Beweglichkeit durch die erhöhte Konzentration an V'_{Ag} überkompensiert und es herrscht Leerstellenleitfähigkeit.

Der untere Leitfähigkeitsast in Abbildung 10 entspricht im Gegensatz zum Hochtemperaturteil einer Leerstellenleitung. Der Wechsel im Typ ist im Übergangsgebiet aus dem eben angeführten Grund durch ein charakteristisches Knie begleitet. Die Steigung von 0.3 eV kann wegen der Konstanz von $[V'_{Ag}]$ der Migrationsenthalpie der Silberleerstellen zugeordnet werden. Aus Messungen dieser Art lassen sich also die thermodynamischen Größen, d.h. Bildungsenthalpien und -entropien bestimmen. Ebenfalls resultieren die für die Kinetik relevanten Migrationsenthalpien und -entropien. Tabelle 2 gibt einen Überblick^[13, 24].

Zwei Bemerkungen seien noch angefügt: 1) Wegen der Isomorphie der Gleichungen (2) und (5) erhält man die analoge Beschreibung für ein rein elektronisches Festkörpersystem, wie etwa reinem, Bor- oder Phosphor-dotiertem Silizium. Dies ist ausführlich in Lehrbüchern der Festkörper-

Tabelle 2. Thermodynamische Parameter der Punktdefektbildung.

Kristall	Fehlord- nungs- typus	Bildungs- enthalpie [MJ mol ⁻¹]	Bildungs- entropie [a]	Migrations- enthalpie [kJ mol ⁻¹]	Migrations- entropie [a]
LiF	S	0.23	9.6	70 (V'_{Li})	1 (V_{Li})
LiCl	S	0.21		40 (V'_{Li})	
LiBr	S	0.18		40 (V_{Li})	
LiI	S	0.11		40 (V_{Li})	
NaCl	S	0.24	9.8	70 (V'_{Na})	1–3 (V_{Na})
KCl	S	0.25	9.0	70 (V_K)	2.4 (V_K)
RbCl	S	0.21		50–100 (V_{Rb})	
CsCl	S	0.18	10	60 (V_{Cs})	19 (V_{Cs}) (?)
AgCl	F	0.14	9.4	28 (V'_{Ag}) 1–10 (Ag^*)	–1 (V'_{Ag}) –3 (Ag^*)
AgBr	F	0.11	6.6	≈ 30 (V'_{Ag}) 5–20 (Ag^*)	
CaF ₂	Ī	0.27	5.5	40–70 (V_I) 80–100 (F_I)	1–2 (V''_I) 5 (F_I)
SrF ₂	Ī	0.17		50–100 (V_F) 80–100 (F_F)	
BaF ₂	Ī	0.19		40–70 (V_F) 60–80 (F_F)	

[a] In Einheiten von R .

physik beschrieben, und diese Fälle können mit dem vorgestellten Formalismus behandelt werden.

2) Ein homogen dotierter Ionenleiter, der erhebliche praktische Bedeutung erlangt hat, ist CaO - oder Y_2O_3 -dotiertes ZrO_2 . Hier werden in einem solchen Ausmaß Sauerstoffleerstellen gebildet, daß eine beachtliche Sauerstoffleitfähigkeit auftritt, die in Hochtemperaturlbrennstoffzellen und elektrochemischen O_2 -Sensoren ausgenutzt wird (Abb. 12)^[40]. Herr-

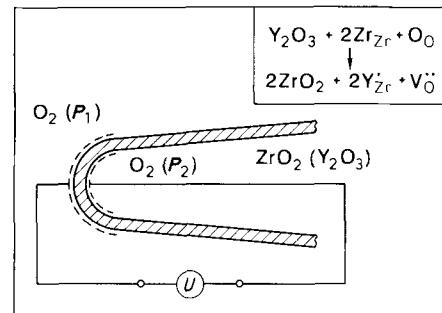


Abb. 12. Prinzipieller Aufbau einer Sauerstoffkonzentrationszelle mit ZrO_2 (Y_2O_3) als keramischem Festelektrolyten, wie er bei O_2 -Sensoren, Pumpen und Brennstoffzellen (bei letzterem ist der Partialdruck auf der Anodenseite durch Gase wie H_2 sehr klein gehalten) Verwendung findet.

schen auf den beiden Seiten des (mit Elektroden versehenen) dotierten Zirconiumoxides in Abbildung 12 verschiedene Sauerstoffpartialdrücke P_1 und P_2 , so ergibt sich eine nach der Nernstschen Gleichung zu $\ln(P_1/P_2)$ proportionale Zellspannung. Diese läßt sich dazu benutzen, bei bekanntem P_2 den Partialdruck P_1 (z.B. O_2 -Druck im Automobilabgas) zu bestimmen oder sogar einzuregeln (λ -Sonde im Auto). Realisiert man ein extremes Verhältnis im Sauerstoffpotential dadurch, daß man auf einer Seite Wasserstoff einbringt^[41], d.h. letztendlich H_2 und O_2 elektrochemisch zu H_2O umgesetzt, kann man chemische Energie mit hohem Wirkungsgrad in elektrische Energie umwandeln. Solche Brennstoffzellen mit keramischen Festelektrolyten, deren Effizienz nicht durch den Carnotschen Wirkungsgrad limitiert ist, da man hier nicht den Umweg über Wärmeenergie einschlägt,

haben überdies den Vorteil, daß man sie bei hohen Temperaturen betreiben kann. Bei diesen Temperaturen sind die Elektrodengleichgewichte völlig reversibel, und es lassen sich auch andere Brennstoffe (wie etwa CH_4 oder CH_3OH) elektrochemisch umsetzen^[42].

3.1.2. Beispiel 2: Zinn(IV)-oxid, ein halbleitendes Oxid

Als weiteres Beispiel soll das halbleitende SnO_2 dienen^[43, 44]. Wie die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit in Abbildung 13 zeigt, liegt n-Leitung vor, d. h. „ SnO_2 “ ist besser beschreibbar als $\text{SnO}_{2-\epsilon}$. Der Sauerstoffein- und -ausbau bei hohen Temperaturen läßt sich durch Sauerstoffleerstellen, $\text{V}_\text{O}^\bullet$, als kompensierende ionische Defekte verstehen [Gl. (38) und (39)]^[45].



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung (38) ergibt unter Anwendung der Elektroneutralitätsbeziehung [Gl. (39)] unmittelbar den experimentellen Exponenten $-1/6$. Abbildung 13 zeigt, daß in nominell reinem SnO_2 (runde Symbole) diese Steigungen nur bei sehr hohen Temperaturen und/oder tiefen Partialdrücken realisiert sind^[43]. Dies ist auf die Wirkung von (Acceptor-) Ver-

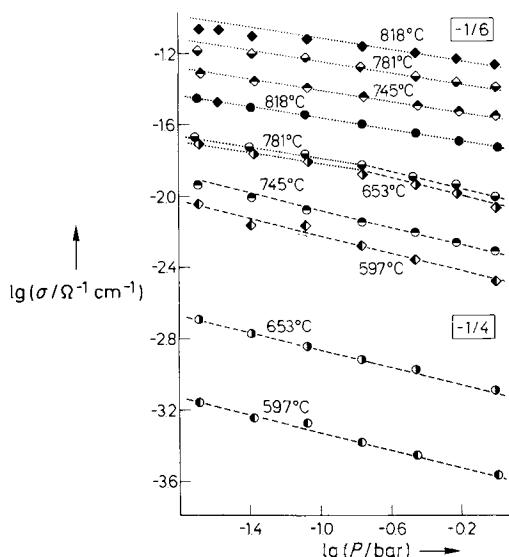


Abb. 13. Elektronische Leitfähigkeit von SnO_2 als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes bei verschiedenen Temperaturen (runde Symbole: nominell reines, aber doch stark acceptorverunreinigtes Material (Verunreinigung hauptsächlich Fe^{3+}); eckige Symbole: zusätzlich schwach mit Sb als Donor (Sb^{5+}) gegenkompensiert; nach Lit. [43].

unreinigungen (in diesem Fall Fe^{3+} -Ionen, Fe'_{Sn}) zurückzuführen [Gl. (12)]. Bei tiefen Temperaturen [negative Reaktionsenthalpie in Gl. (38)] und bei hohen Sauerstoffpartialdrücken [Gl. (38) und vergleiche die Isotherme bei 781 °C in Abb. 13] wird die Elektronenkonzentration unter das Verunreinigungsniveau gedrückt (siehe Abb. 8c). Dann gilt als Elektroneutralitätsbeziehung Gleichung (40), und es



resultiert $N_\text{e} = -1/4$, wie experimentell beobachtet (siehe Abb. 13)^[46]. Der Verunreinigungsbereich läßt sich durch absichtliches Dotieren von SnO_2 mit In_2O_3 als Acceptor ausweiten^[43]. Dotiert man obiges Fe-verunreinigtes SnO_2 schwach mit einem Donor, nämlich Sb'_{Sn} (d. h. Sb^{5+} auf Sn^{4+}), sinkt die effektive Acceptorkonzentration und damit die extrinsisch festgelegte Leerstellenkonzentration $[\text{V}_\text{O}^\bullet] = [\text{Fe}'_{\text{Sn}}] - [\text{Sb}'_{\text{Sn}}]$. Erwartungsgemäß erfolgt der Übergang vom Verunreinigungsbereich in den Bereich reiner thermischer Fehlordnung nun schon bei tieferen Temperaturen (kritische Isotherme bei 653 °C in Abbildung 13, eckige Symbole), aber bei der gleichen Leitfähigkeit (gleiche Elektronenkonzentration)^[43]. Ein Beispiel, in welchem die Donorwirkung überwiegt, ist in Lit.^[44] beschrieben. In diesem Fall handelt es sich um aus SnF_4 präpariertes SnO_2 . Verbleibende Fluorverunreinigungen wirken als Donorzentren $\text{F}_\text{o}^\bullet$ (d. h. F^- auf O^{2-}), die die Elektronenkonzentration erhöhen und somit bei tiefen Temperaturen und hohen Partialdrücken (wegen der Elektroneutralitätsbeziehung $[\text{F}_\text{o}^\bullet] = [\text{e}']$) eine von Partialdruck und Temperatur nahezu unabhängige elektronische Leitfähigkeit hervorrufen. Das Durchlaufen verschiedener Fehlordnungsregimes läßt sich an der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ersehen: Wegen geringer Beiträge der Beweglichkeit ergeben sich in der Auftragung $\ln \sigma$ gegen $1/T$ die Steigungen $-\Delta_0 H^0 / 3R$ (reines SnO_2), $-\Delta_0 H^0 / 2R$ (Acceptor-kompensierte SnO_2) und 0 (Donor-kompensierte SnO_2)^[43, 44]. $\Delta_0 H^0$ ist hierbei die Reaktionsenthalpie der Reaktion (38). Bei tieferer Temperatur macht sich die Bildung von Assoziaten zwischen ionischen und elektronischen Defekten bemerkbar:



Diese bestimmen dann die Änderung der Leitfähigkeit^[47]. Aus den derart gewonnenen kalorischen Daten läßt sich ein ziemlich ausführliches Bandschema erstellen^[43]. Es ist wieder zu beachten, daß in keinem Fall der Bandabstand die Temperaturabhängigkeit festlegt, wie häufig angenommen.

3.1.3. Beispiel 3: aus der Familie der Hochtemperatursupraleiter: Lanthankupferoxid und Yttriumbariumkupferoxid

In gewissem Sinn ein Gegenstück zu SnO_2 ist La_2CuO_4 , der Archetyp der Hochtemperatursupraleiter^[49], ein im normalleitenden Bereich p-leitendes Oxid (Sauerstoffüberschuß!). Defektchemische Untersuchungen konzentrieren sich auf den normalleitenden Bereich aus mehreren Gründen: Zunächst ist bei Temperaturen $T \leq 40$ K die Gleichgewichtseinstellung mit der Umgebung derart langsam, daß Gleichgewichtsuntersuchungen nicht möglich sind, darüber hinaus wird supraleitende Keramik bei wirklich hohen Temperaturen präpariert, bei denen partiell defektchemisches Gleichgewicht herrscht, dort also „konditioniert“. Hierbei stellen sich gemäß dem zuvor diskutierten Gesetzmäßigkeiten die ionischen und elektronischen Punktdefektkonzentrationen ein, die wegen der starken Temperaturabhängigkeit der kinetischen Parameter im supraleitenden Bereich weitgehend eingefroren bleiben (vorbehaltlich ionischer und elektronischer Assoziationsbildung)^[57]. Um es noch einmal zu betonen: Die quantitative Korrelation zwischen Ladungsträ-

gerkonzentration und Parametern wie Sauerstoffpartialdruck oder Dotierung erfordert die defektchemischen Zusammenhänge bei hohen Temperaturen.

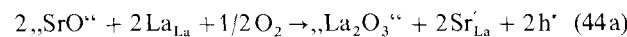
Chemische Analyse und Neutronenstreuung beweisen, daß Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden kann^[50-52]. In reinem $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ gilt dann



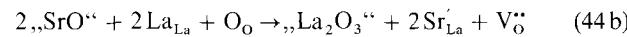
mit der Elektroneutralitätsforderung:



Es folgt aus beiden Gleichungen unmittelbar der experimentell gefundene charakteristische Exponent der Löcherleitung von $+1/6$ ^[56]. Wie man weiß, zeigt hinreichend aufoxidiertes La_2CuO_4 Supraleitung^[52]. Eine weitere – und dies ist die ursprünglich angegebene^[49] – Möglichkeit der Aufoxidation (Erzeugung von Löchern) ist durch Acceptordotierung gegeben, d. h. etwa durch Austausch von La^{3+} gegen Sr^{2+} , wie in Gleichung (44a) formuliert.



Sr-Einbau verringert gemäß Gleichung (12) nicht nur die Sauerstoffkonzentration im Zwischengitter, sondern erzeugt auch (nachgewiesenermaßen in größeren Mengen) Sauerstoffleerstellen [Gl. (44b)].



Zur thermodynamischen Beschreibung genügt eine der beiden Formulierungen, sofern das Gleichgewicht der Sauerstoffeinbaureaktion [Gl. (42)] und das Anti-Frenkel-Gleich-



gewicht eingestellt ist. Anhand dieses Beispiels lässt sich sehr schön der Zusammenhang der Gleichgewichtskonzentration mit der (fix) eingebauten Dotierkonzentration veranschaulichen, die sofort aus obigen Beziehungen folgt [vgl. M_k in Gl. (22)]^[50]. Abbildung 14 zeigt die Chemie in $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4+x}$ bei Variation der Dotierkonzentration (T, P_{O_2} kon-

stant). Im Bereich vernachlässigbar kleiner Sr-Konzentrationen (linkes Regime) erscheint $[\text{Sr}_{\text{La}}^{\cdot}]$ nicht in der Elektroneutralitätsbeziehung, $[\text{h}^{\cdot}], [\text{V}_0^{\cdot\cdot}]$ und $[\text{O}_i^{\cdot}]$ hängen nicht von $[\text{Sr}_{\text{La}}^{\cdot}]$ ab. Mit ansteigender Sr-Konzentration nimmt die Konzentration der zusätzlichen Sauerstoff-Ionen ab, die der Löcher zu. Zwangsläufig wird ein Gebiet erreicht, in welchem die Verunreinigungskonzentration durch die Löcherkonzentration kompensiert wird (halblinkes Regime), folglich ist die Steigung der Löcherkonzentration $M_{\text{h}^{\cdot}} = 1$. Experimentell kann dies durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden. Für die Abhängigkeit der Sauerstoffleerstellenkonzentration mit der Dotierkonzentration $M_{\text{O}_i^{\cdot}} = \partial \ln [\text{O}_i^{\cdot}] / \partial \ln D$ folgt mit dem Massenwirkungsgesetz für Gleichung (42) ($K_0 \text{P}^{1/2} = [\text{O}_i^{\cdot}] [\text{h}^{\cdot}]^2$, also $2M_{\text{h}^{\cdot}} + M_{\text{O}_i^{\cdot}} = 0$) ein charakteristischer Exponent von -2 für O_i^{\cdot} und mit Gleichung (45) ein solcher von 2 für $\text{V}_0^{\cdot\cdot}$. Wegen $M_{\text{V}_0^{\cdot\cdot}} > M_{\text{h}^{\cdot}}$ steigt die Leerstellenkonzentration sehr steil an, und es wird ein Regime erreicht, in welchem die Verunreinigungskonzentration durch die der Sauerstoffleerstellen kompensiert wird (halbrechtes Regime). Analog folgen die anderen in Abbildung 14 gezeigten quantitativen Abhängigkeiten. Nebenbei bemerkt, die Partialdruckabhängigkeiten der Löcherkonzentration in diesem Verunreinigungsbereich ergeben sich zu $N_{\text{h}^{\cdot}} = +1/4$ (da $[\text{V}_0^{\cdot\cdot}]$ und $[\text{O}_i^{\cdot}]$ konstant sind) sowie im löcherkompensierten Bereich zu $N_{\text{h}^{\cdot}} = 0$ ($[\text{h}^{\cdot}] \text{ const}$). Beide Abhängigkeiten konnten experimentell überprüft werden. Was die ionischen Beiträge angeht, so lässt sich ein Wechsel vom Zwischengitter- zum Leerstellenmechanismus durch Tracer-Diffusionsmessungen belegen, die letztlich die ionische Teilleitfähigkeit widerspiegeln (siehe Teil II des Übersichtsartikels). In allen Messungen beobachtet man für sehr hohe Sr-Konzentrationen eine drastische Abnahme der Hochtemperaturleitfähigkeit mit dem Sr-Gehalt. In diesem Bereich verliert das einfache Punktdefektkonzept, das ja die Defektchemie als Störung der zugrundeliegenden Idealstruktur einbringt, an Gültigkeit. Hier spielen nun Strukturänderungen eine wichtige Rolle; formal werden obige Gleichgewichtskonstanten wie auch die Beweglichkeiten konzentrationsabhängig. Dies lässt sich auch nicht einfach durch Einführen von zufallsverteilten Assoziaten zwischen $\text{Sr}_{\text{La}}^{\cdot}$ und $\text{V}_0^{\cdot\cdot}$ (oder zwischen $\text{Sr}_{\text{La}}^{\cdot}$ und h^{\cdot}) erklären, wie Abbildung 14 zeigt. Die Bildung von $\text{Sr}_{\text{La}}^{\cdot}\text{-V}_0^{\cdot\cdot}$ -Komplexen führt zwar zu einer geringeren Zunahme (rechtes Regime), nicht jedoch zu einer Abnahme der freien Ladungsträgerkonzentrationen. Kompliziert wird dieses Bild durch die wahrscheinliche Existenz von La-Leerstellen.

Die Defektchemie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ lässt sich in ähnlicher Weise beschreiben, allerdings treten dort wegen der hohen Defektkonzentrationen schon bei hohen Temperaturen Wechselwirkungen zwischen ionischen und elektronischen Punktdefekten auf^[53]: so daß ein beträchtlicher Teil der Löcher lokalisiert ist [Gl. (46)]. (Die geeignete Referenzzu-

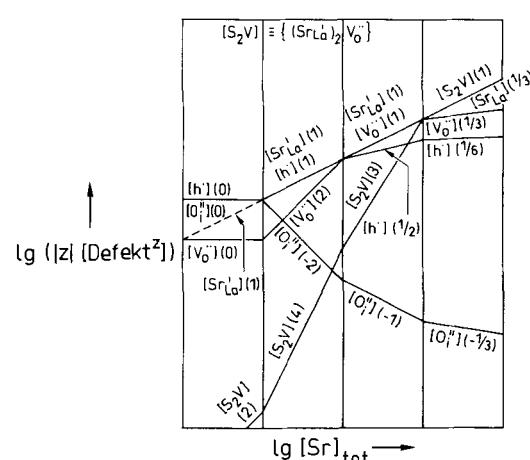


Abb. 14. Defektkonzentrationen in La_2CuO_4 als Funktion der Sr-Dotierung; nach Lit. [50].

sammensetzung ist die des O_6 -Oxides^[48].) Beim Abkühlen zeigen sich signifikante Ordnungerscheinungen. Möglicherweise spielen Lokalisierungerscheinungen (die bei La_2CuO_4 bei tieferen Temperaturen ebenfalls zu erwarten sind) auch eine wichtige Rolle für die Supraleitung. Auf alle Fälle ist allen Hochtemperatursupraleitern eine hohe ionische Punktdefektkonzentration zu eigen, die sich auch auf die Dynamik auswirken muß^[54].

Auffällig ist bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (wie sicherlich auch bei den noch komplexeren Hochtemperatursupraleitern mit höheren Sprungtemperaturen) die hohe Fehlordnung in der Kationenteilstruktur, die aufgrund entropischer Effekte teilweise auch die mangelnde energetische Stabilität der Verbindungen kompensiert^[55]. Mit diesen Überlegungen ließ sich für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ der rein phänomenologische Zusammenhang zwischen Gleichgewichtspartialdruck, Zusammensetzung und Temperatur quantitativ deuten^[53]. Im Unterschied zu La_2CuO_4 lässt sich bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei tiefen Sauerstoffpartialdrücken auch ein Übergang zur n-Leitung erkennen^[56].

3.1.4. Beispiel 4: Übergang von n- zu p-Leitung in SrTiO_3

Abbildung 15 zeigt Leitfähigkeitsisotherme für SrTiO_3 ^[58]. Auch hier lässt sich die Defektchemie sehr einfach über Sauerstoffleerstellen und elektronische Fehler diskutieren. Sr- und Ti-Defekte sind, falls vorhanden, bei den Meßtemperaturen unbeweglich. Abbildung 15 zeigt die erwartete Steigung von $\pm 1/4$ für eine feste $\text{V}_\text{o}^\bullet$ -Konzentration (wie auch die Abflachung zu N_e -Werten von $-1/6$ bei tieferen O_2 -Partialdrücken, siehe voriger Abschnitt). Hierbei ist es unerheblich, ob diese wesentlich durch unbewegliche Sr-Leerstellen oder Acceptorverunreinigungen kompensiert wird. Sehr deutlich ist der Übergang von n- zu p-Leitung zu erkennen. Bei tiefen Temperaturen ist er durch eine auftretende Ionenleitung etwas verflacht (siehe Abb. 8 a). Aus den Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeitsäste lassen sich die Standardreaktionsenthalpien der Reaktionen



und



errechnen, anschließend aus deren Differenz, die der (doppelten) elektronischen Fehlordnungsreaktion entspricht [Gl. (48)], die thermische Bandlücke ($\Delta_\text{B}H^0 \simeq E_\text{g}$). Eine an-



dere Möglichkeit der Bestimmung der thermischen Bandlücke besteht in der Messung der Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitsminimums (in Abb. 15). Wegen Gleichung

(49) ergibt sich aufgrund der Zunahme der Leitfähigkeit mit

$$\sigma_{\min} = 2\sigma_{n,\min} = 2\sigma_{p,\min} \quad (49)$$

der Konzentration und aus Gleichung (5) die Temperaturabhängigkeit des Minimums direkt über die Bandlücke [Gl. (50)].

$$-R \frac{d \ln \sigma_{\min}}{d 1/T} \simeq \frac{1}{2} \Delta_\text{B}H^0 \simeq \frac{1}{2} E_\text{g} \quad (50)$$

Eine solche Auswertung zeigt Abbildung 16^[58]. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Bandlücke temperaturabhängig ist, wie die optische in-situ-Messung^[59] im Einschub von Abbildung 16 zeigt. In diesem Sinne ist E_g in Gleichung (50) der Wert bei $T = 0\text{ K}$, der sich auch durch Extrapolation der optischen Werte ergibt^[60].

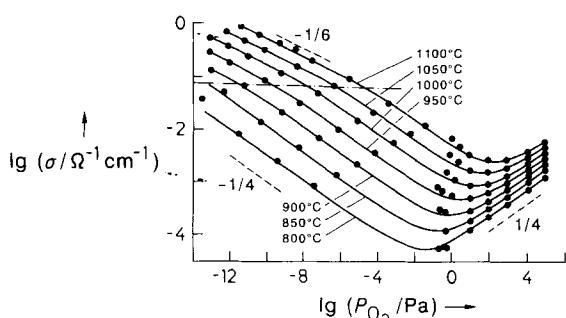


Abb. 15. Elektronische Leitfähigkeit von SrTiO_3 als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks; Daten nach Lit. [58].

lich, ob diese wesentlich durch unbewegliche Sr-Leerstellen oder Acceptorverunreinigungen kompensiert wird. Sehr deutlich ist der Übergang von n- zu p-Leitung zu erkennen. Bei tiefen Temperaturen ist er durch eine auftretende Ionenleitung etwas verflacht (siehe Abb. 8 a). Aus den Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeitsäste lassen sich die Standardreaktionsenthalpien der Reaktionen

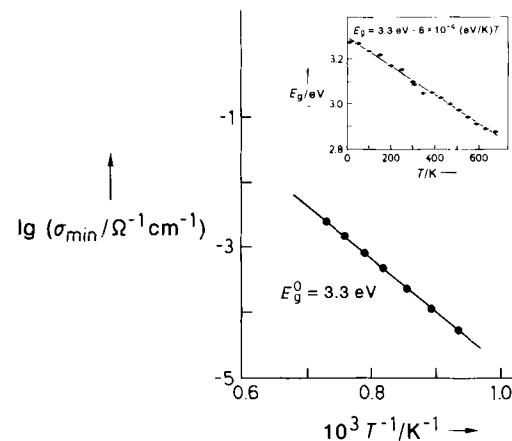


Abb. 16. Die thermische Bandlücke von SrTiO_3 am absoluten Nullpunkt, errechnet aus den Leitfähigkeitsminima in Abbildung 15; Daten nach Lit. [58]. Einschub: Temperaturabhängigkeit der optischen Bandlücke aus Absorptionsmessungen nach Lit. [59].

Solche empfindlichen und reproduzierbaren Leitfähigkeitsänderungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck machen das thermisch stabile SrTiO_3 zu einem aussichtsreichen O_2 -Sensor in Automobilen.

3.1.5. Beispiel 5: Protonenleitung in Oxiden mit Perowskit-Struktur

Dieses erst in jüngster Zeit intensiv untersuchte Phänomen ist ein Musterbeispiel für die direkte Bedeutung von Fremdteilchen für die Ionenleitung^[61]. In einer Reihe von Perowskiten, insbesondere acceptordotierten wie $(\text{Sr},\text{Fe})\text{TiO}_3$ ^[62], möglicherweise auch im ähnlichen $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$ ^[63] gibt es Indizien für eine Protonenleitung. Die interessanteste Verbindung ist Yb-dotiertes SrCeO_3 ^[64]. In all diesen Fällen bewirkt die Acceptordotierung eine Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration. Es ist vorstellbar, daß sich in diesen Sauerstofflücken in Kontakt mit feuchter Atmosphäre OH^- -Gruppen einbauen, während das verbleibende Proton sich an ein O^{2-} -Ion unter Bildung einer weiteren Hydroxygruppe anlagert. An Oberflächen sind solche Effekte wohlbekannt. Der Einbau lässt sich durch Gleichung (51) beschreiben, wobei OH_o phänomenologisch auch als $(\text{O}_\text{o} + \text{H}_\text{i})$ aufgefaßt



werden kann. Inwieweit die beobachteten Leitfähigkeiteffekte tatsächlich mit diesem Volumenmechanismus korrelieren und inwieweit sie eine Rolle spielen, ist noch nicht geklärt.

3.2. Randschichten

Die bisherige thermodynamische Beschreibung versagt in den Randschichten des Kristalls M^+X^- . Die Bedingung des Phasengleichgewichts, nämlich die Konstanz des chemischen Potentials der neutralen Komponenten, reichte völlig aus, um im Verein mit der Elektroneutralitätsbedingung die Volumenverhältnisse zu erfassen. Nun sind aber in den Randbezirken begrenzte Abweichungen von der Elektroneutralität möglich, d. h. selbst die erweiterte Beschreibung $M_{1+\delta}X$ ist nicht mehr hinreichend, sondern muß durch $[M_{1+\delta}X]^{e+}$ ersetzt werden, wobei δ' und e vom Ort abhängen^[65]. Die Konzentrationsverteilung ist an den Grenzflächen nicht mehr homogen, und es entscheidet die chemische Natur der Nachbarphase, in welcher Weise die Konzentrationen der geladenen Bestandteile von den Volumenverhältnissen differieren. Abweichungen von der lokalen Elektroneutralität können durch Über- oder Unterschüsse aller beteiligte Fehler, ob ionisch oder elektronisch, hervorgerufen werden. Natürlich ist global die Elektroneutralität gewahrt, d. h. die entsprechende Gegenladung findet sich in der eigentlichen Grenzfläche oder in den Randbezirken der Nachbarphase. Zusätzlich zur Bedingung des Phasengleichgewichtes, welches die örtliche Konstanz der chemischen Potentiale der neutralen Komponenten M und X , d. h. $(\delta/\delta x)\mu_M = (\delta/\delta x)\mu_X = 0$ verlangt, gilt für völliges Kontaktgleichgewicht zusätzlich die Konstanz der elektrochemischen Potentiale der Ionen und Elektronen $(\delta/\delta x)\tilde{\mu}_{M^+} = (\delta/\delta x)\tilde{\mu}_{X^-} = (\delta/\delta x)\tilde{\mu}_e = 0$ (vergleiche allgemeines Schema in Abb. 5); lediglich die Summe aus Konzentrations- und Feldbeitrag ist also örtlich invariant. Es läßt sich zeigen, daß – damit gleichbedeutend – auch die elektrochemischen Potentiale der De-

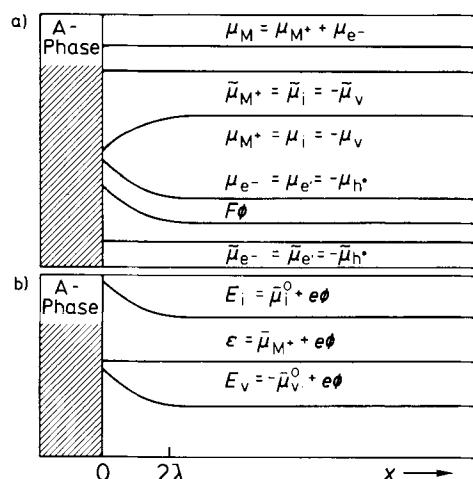


Abb. 17. a) Randschichtthermodynamik eines gemischten Leiters im thermischen Bild (A: Nachbarphase): Wie das chemische Potential der neutralen Komponente müssen auch die elektrochemischen Potentiale der geladenen Teilchen ortsconstant sein. Die chemischen Potentiale weisen Gradienten auf (d. h. Konzentrationsgradienten); dies geschieht auf Kosten eines elektrischen Feldes (Gradient in ϕ). b) Randschichtthermodynamik der Ionen im Halbleiter-analogen Energieniveaudiagramm: Die Abstände des „Fermi-Niveaus“ e von den E_i und E_v -Niveaus spiegeln die Defektkonzentrationen wider ($i: M^+; v: V_M$); nach Lit. [66].

fekte ortsconstant sind, wohl aber werden sich im allgemeinen Fall auf Kosten elektrischer Potentialunterschiede chemische Gradienten ausbilden. Mit anderen Worten: Nachbarphasen (A in Abb. 17) werden attraktiv oder repulsiv auf Kationen, Anionen oder Elektronen wirken und so Ladungstrennungen hervorrufen. Dieser chemische Effekt, der zu Gradienten im chemischen Potential, also zu Konzentrationsgradienten (siehe Abb. 5), führt, geht nur so weit, bis er durch den entsprechenden gegenläufigen Ladungseffekt (Gradient im elektrischen Potential) kompensiert wird.

Wegen der Konstanz der Standardpotentiale läßt sich dies quantitativ durch Gleichung (52) ausdrücken, worin k den

$$(\delta/\delta x)(\mu_k = RT(\delta/\delta x)\ln c_k = -z_k F(\delta/\delta x)\phi) \quad (52)$$

(verdünnten) Defekt bezeichnet. Dies zeigt Abbildung 17 sowohl im thermochemischen Bild (a) wie auch in einem „Energiediagramm“ (b), das in Anlehnung an die in der Halbleiterphysik gebräuchliche Darstellung konstruiert ist (siehe Abb. 6). Man erkennt, daß trotz der Verbiegungen der Profile der geladenen Defekte μ_M sowie $\Delta_F G^0$, d. h. die Differenz zwischen E_i und E_v , ortsconstant sind^[67].

Integration von Gleichung (52) vom Volumen zum Ort x in der Randschicht liefert die Konzentrationserhöhung als Funktion des Feldeffektes [Gl. (53)].

$$\left(\frac{c_k(x)}{c_k(\infty)}\right)^{1/z_k} = \exp\{-F(\phi(x) - \phi(\infty))\} = \Xi(x) \quad (53)$$

Dies ist auch unmittelbar aus Abbildung 5 ersichtlich ($\Xi^{z_k} \equiv \kappa$). Da in der Gleichung die rechte Seite unabhängig von der Natur des Defektes ist, zeigen Gleichung (53) analytisch und Abbildung 18 graphisch, daß je nach der Ladung des Defektes (Teilchens) die Defektkonzentrationen in den Randschichten durch den Feldeffekt erhöht oder erniedrigt werden, wobei der Erhöhung- bzw. Erniedrigungsfaktor $\Xi(x)$ unabhängig vom Defekttyp ist.

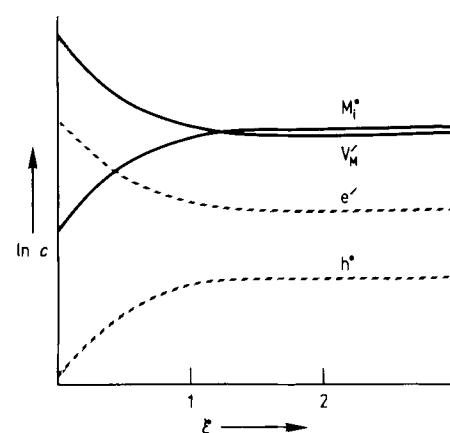


Abb. 18. Randschichtprofile der Defektkonzentrationen eines Frenkel-fchlgeordneten gemischten Leiters bei positiver Aufladung der Grenzfläche (Adsorption von Kationen) nach Lit. [66]. Ortskoordinate ξ , normiert auf Debye-Länge.

Im Falle von $AgCl$ z. B. müssen für positive Randschichtpotentiale ($\phi - \phi_{\infty}$) die Konzentrationen der Silberdefekte im Zwischengitter wie auch die der Löcher um den Faktor Ξ erhöht sein, während die Zahl der Silberleerstellen wie die

der Leitungselektronen um den Faktor \mathcal{Z} erniedrigt sein muß. Man überzeugt sich leicht durch Vergleich mit Tabelle 1, daß dies völlig konsistent ist mit den zwischen den Teilchen herrschenden Gleichgewichtsbedingungen. Nun ist damit für den Chemiker die Aufgabe nicht gelöst; denn zum einen ist das Raumladungspotential nicht unabhängig von den Defektdichten und zum anderen gilt es, die Chemie der Nachbarphase einzubringen.

Die über die Bedingung der lokalen Elektroneutralität hinausgehende Beziehung aus der Elektrostatik ist die Poisson-Gleichung, die den elektrischen Feldgradienten (Krümmung des elektrochemischen Potentials) mit den Defektdichten verknüpft:

$$(\delta^2/\delta x^2)\phi = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \sum_k z_k F_{k\infty}. \quad (54)$$

(Im Volumen gilt aus Symmetriegründen $\delta^2\phi/\delta x^2 = 0$ und damit $\sum_k z_k F_{k\infty} = 0$, d. h. Elektroneutralität.) Eine parametrisierte Lösung ergibt sich, wenn die Abhängigkeit des elektrischen Potentials von den Defektdichten nach Gleichung (53) berücksichtigt wird. Man erhält analytisch für das Konzentrationsprofil eine durch Gleichung (55) be-

$$c_k = f(x; \lambda, \theta) = f(x; c_0, c_\infty), \quad (55)$$

schriebene, an den Randschichten stark ansteigende oder abfallende Ortsfunktion. Die analytische Form ist in Lit.^[65] angegeben. Der Gültigkeitsbereich beschränkt sich auf den Fall, daß – in ähnlicher Weise wie bei der Brouwer-Approximation – lediglich zwei Ladungsträger (hier der Ladungszahlen +1 und -1) die Ladungsdichte bestimmen. Bei den Silberhalogeniden waren es das Defektpaar $[\text{Ag}_1]$ und $[\text{V}'_{\text{Ag}}]$ (bzw. $[\text{V}'_{\text{Ag}}]$ und $[\text{Cd}_1]$ im stark Cd-dotierten Material), bei Silicium h' und e' , bei SnO_2 V'_o und e' .

In Gleichung (55) tauchen zwei für die Chemie wesentliche Parameter auf: 1) Die Debye-Länge λ , die der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante direkt und der Wurzel aus der Volumenkonzentration umgekehrt proportional ist (im Falle von reinem AgCl : $c_\infty = [\text{Ag}_1]_\infty = [\text{V}'_{\text{Ag}}]_\infty = \sqrt{K_F}$); 2) der Parameter θ ^[68], den wir Einflußgrad der Nachbarphase (auf den ins Auge gefaßten Defekt) nennen. Er ist durch Gleichung (56)

$$\theta \equiv \frac{(c_0/c_\infty)^{1/2} - 1}{(c_0/c_\infty)^{1/2} + 1} \quad (56)$$

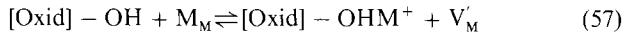
definiert und bewegt sich offensichtlich zwischen +1 und -1, d. h. zwischen den Grenzen sehr starker Anreicherung ($c_0 \gg c_\infty$) bzw. Verarmung ($c_0 \ll c_\infty$). Im Falle $\theta = 0$ ist der Nullade-Punkt (point of zero charge) $c_0 = c_\infty$ eingestellt, und der diskutierte Grenzflächeneffekt verschwindet. Bei Halbleitern spricht man vom Flachbandpotentialfall. Insgesamt ist die Randschichtchemie bestimmt durch die beiden Parameter c_∞ und c_0 , d. h. durch die Volumenkonzentration und die Konzentration in der ersten an die eigentliche Grenzfläche anschließenden Atomlage, in der die Gegenladung untergebracht ist. Die Lösung des Volumenproblems wurde im vorhergehenden Abschnitt diskutiert und ist – ganz im Gegensatz zum Randschichtenproblem – „state of the art“. Im Parameter c_0 allerdings steckt die Wechselwirkung mit der Nachbarphase, also die Kontaktchemie. Die gewünschte Verknüpfung der Größe c_0 mit der Nachbarphase ist ein

kompliziertes Problem und beinhaltet die Berücksichtigung des Potentialsprunges zwischen $x = 0$ und der eigentlichen Grenzfläche, die Bedingung der globalen Elektroneutralität (Stetigkeit der dielektrischen Verschiebung) sowie das elektrochemische Grenzflächengleichgewicht. Die Vorgehensweise ist komplex und ist in Lit.^[69] beschrieben. In ähnlicher Weise kann letztendlich auch c_0 auf die Kontrollparameter Temperatur, Dotiergehalt und Partialdruck (Nachbarphase!) zurückgeführt werden.

Während solche Raumladungseffekte für elektronische Zustände in der Halbleiterphysik eine große Rolle spielen, werden sie für Ionen im Festkörper – und damit für die Zusammensetzung! – kaum beachtet. Der hier gegebene Abriß ist, wie die besprochene Volumenthermodynamik, unabhängig von der Natur der Defekte und schließt den allgemeinen Fall eines gemischten Leiters und damit auch den des reinen Elektronenleiters ein. Betrachten wir zunächst einen Ionenleiter.

3.2.1. Beispiel 1: der Kontakt Ionenleiter/oberflächenaktive Nachbarphase: „heterogenes Dotieren“

Der am ausgiebigsten untersuchte Ionenleiterkontakt ist der von AgCl mit („inerten“) Oxiden^[66, 68, 72]. Die Natur der Oberfläche des Oxides entscheidet darüber, ob und in welchem Maße Silber-Ionen (oder Chlorid-Ionen) an der Grenzfläche angereichert werden. Begründet durch detaillierte elektrochemische und spektroskopische Befunde läßt sich als defektiinduzierender Grenzflächenmechanismus Gleichung (57) formulieren (siehe Abb. 19c).



Gleichung (57) bedeutet, daß vor allem die OH-Gruppen der Oxidoberflächen Kationen adsorbieren. Eine analoge Reaktion ist von Oxiden wie Al_2O_3 oder SiO_2 in Kontakt mit wässrigen Lösungen bekannt und drückt dort die Brønsted-Säure-Base-Wirkung der Festkörperoberfläche aus. Unter sehr basischen Bedingungen wird dort auch das Proton der

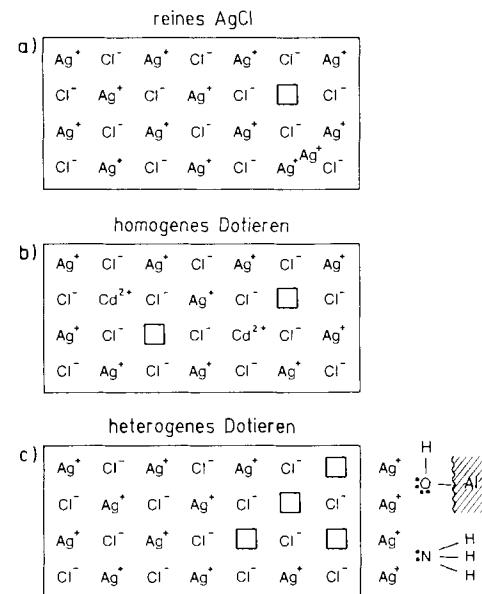


Abb. 19. Gegenüberstellung der Auswirkung des klassischen (homogenen) Dotierens (b) (mit CdCl_2 als Dotand) sowie des heterogenen Dotierens (c) (mit Al_2O_3 bzw. NH_3 als aktive Nachbarphasen) auf reines AgCl (a).

OH-Gruppe abgelöst. Der pH-Wert, bei welchem die Oberfläche neutral erscheint, ist der Nullade-pH. Entsprechend der Änderung dieses Nullade-pH beim Übergang von Al_2O_3 zu SiO_2 und ebenso von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erniedrigt sich auch die durch Gleichung (57) ausgedrückte Basizität und damit die Adsorptionswirkung. Desaktiviert man die OH-Gruppen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gar mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, findet Reaktion (57) nicht statt^[66]. Bei Verwendung einer Silberchloridschmelze als Kontaktphase lassen sich sogar die Auswirkungen verschiedener kristallographischer Orientierungen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ über die Benetzungswinkel studieren und Wechselwirkungsenthalpien und -entropien berechnen^[73]. Aus den Abbildungen 18 und 19 wird deutlich, daß am Kontakt $\text{AgCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ die Konzentration der Silberleerstellen angehoben und die der Zwischengitter-Ionen in gleichem Maße gesenkt sein muß. Dies bedeutet, daß bei sehr hohen Temperaturen, bei welchen nach Abschnitt 3.1.1 die Ag_i^+ -Teilchen den Ionentransport im Volumen bestimmen, die mittlere Leitfähigkeit in der Randschicht gegenüber dem Volumen erniedrigt sein sollte (Verarmungsrandsschicht, Abb. 20a). Wegen der geringen Temperaturabhängigkeit des Randschichteffektes wie auch wegen der infolge von Verunreinigungseffekten immer wesentlicher werdender Leerstellenleitung überwiegt bei mittleren Temperaturen die Randschichtleerstellenleitung die Zwischengitterleitung des Volumens (Inversionsrandsschicht) (Abb. 20b). Es tritt lokal

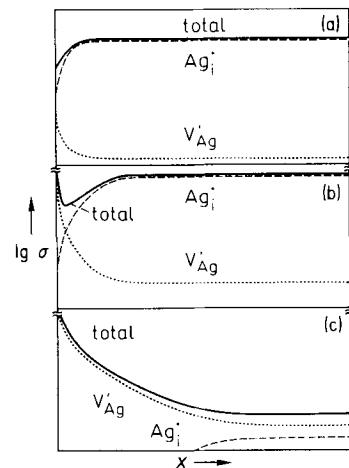


Abbildung 20. Ionenleitfähigkeit σ in Ag-Halogenid am Al_2O_3 -Kontakt: Bei hohen Temperaturen resultiert eine isolierende Raumladungszone (a), während bei tiefen die Raumladungszone besser leitet als das Volumen (c). Bei mittleren Temperaturen (b) bilden sich Inversionsrandsschichten, die durch v-i-Übergänge (d.h. ionische „p-n-Übergänge“) charakterisiert sind.

also ein Übergang von Zwischengitter(i)- zu Leerstellenleitung (v) auf, sozusagen ein v-i-Übergang^[69], der einem p-n-Übergang analog ist. In der Nähe der Raumtemperatur dominiert in nominell reinem AgCl fast stets die extrinsische Leerstellenleitfähigkeit (durch Verunreinigungen mit höherwertigen Kationen), die im Volumen vorherrschende Leerstellenleitung ist dann in den Randschichten zusätzlich erhöht (Anreicherungsrandsschicht) (Abb. 20c). Die mittlere Randschichtleitfähigkeit (parallel zur Grenzfläche) läßt sich, wie in Lit.^[68] abgeleitet, durch Gleichung (58) beschreiben. φ_L ist dabei der Volumenanteil der Randschicht am gemessenen Volumen und gegeben durch die effektive Dicke der Randschicht (2λ). Für große Effekte ($|\theta| \rightarrow 1$) ergibt sich der

$$\langle \sigma \rangle = \varphi_L F \sum_{v,i} u_{v,i} \left(2c_\infty \frac{\theta_{v,i}}{1 - \theta_{v,i}} \right) \simeq Fu_v (2\lambda) (c_0 c_\infty)^{1/2} \propto u_v c_{v0}^{1/2} \quad (58)$$

simple Ausdruck auf der rechten Seite, der zeigt, daß sich der Leitfähigkeitswert zusammensetzt aus 2λ als effektiver Dicke und dem geometrischen Mittel aus Volumen- und extremem Randschichtwert als effektiver Ladungsträgerkonzentration. Wegen der Proportionalität $\lambda \propto c_\infty^{-1/2}$ hebt sich der Volumenbeitrag heraus, und der Leitfähigkeitswert ist ein direktes Maß für den Grenzflächeneffekt. Insbesondere gehen Verunreinigungen in guter Näherung nicht ein: Eine erhöhte Volumenkonzentration z.B. hat zwar eine erhöhte effektive Ladungsträgerkonzentration zur Folge, aber auch infolge der erhöhten Abschirmung eine verringerte effektive Randschichtdicke. Trotz stark erhöhter Ladungsträgerkonzentrationen ist der Leitfähigkeiteffekt einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AgCl}$ -Randschicht zu gering, um ihn exakt vermessen zu können. Dies gelingt in einer Zweiphasenmischung Ionenleiter:Oxid, die am besten durch Einbringen von feinverteiltem Al_2O_3 -Pulver in die Schmelze eines Ionenleiters, beispielsweise AgCl , und anschließendes Abkühlen hergestellt wird. Hierdurch werden sehr viele solcher Kontakte erzeugt. Die sehr kleinen Oxidteilchen lagern sich in den AgCl -Korngrenzen ab und sorgen dort für kontinuierliche Leitfähigkeitspfade. Eine moderate Erhöhung der Volumenkonzentration der Oxidpartikel führt unter den Versuchsbedingungen zu einer adäquat erhöhten Grenzflächendichte durch Verringerung der AgCl -Korngröße. Erst bei hohen Al_2O_3 -Konzentrationen (typischerweise > 10 %) werden die Leitfähigkeitspfade nach und nach durch überschüssiges Oxid verstopft, und die Leitfähigkeit der Mischung sinkt drastisch ab.

Abbildung 21 zeigt gemessene Leitfähigkeiten für mehrere $\text{AgBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Elektrolyte^[71]. Man erkennt, daß die im Tief-temperaturbereich auftretende Leitfähigkeit den Volumenwert um ein bis zwei Größenordnungen überwiegt und mit ca. 0.3 eV aktiviert ist, einem Wert, der der Migrationsenthalpie der Leerstellen entspricht [nach Gl. (58)] und der geringen Temperaturabhängigkeit von $c_{v0}^{1/2}$ zuzuordnen ist. Wie die ausgezogenen Kurven in Abbildung 21 sowie die ausführliche Diskussion^[66, 71] zeigen, lassen sich die spezifischen

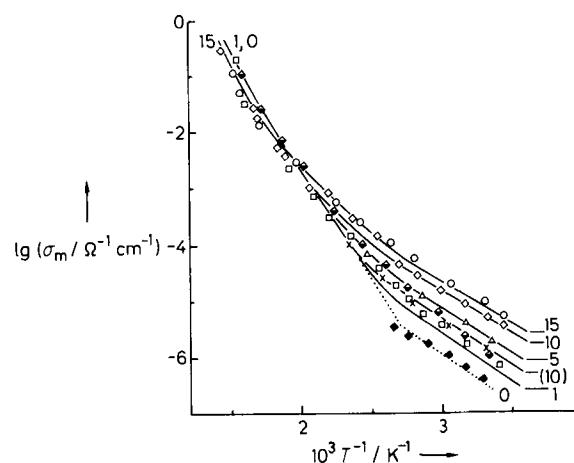


Abbildung 21. Gesamtleitfähigkeit von $\text{AgBr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zweiphasenmischungen als Funktion der Temperatur für verschiedene Volumenanteile (Zahlen geben Volumenanteile an) und verschiedene Korngrößen (10:10 Vol.-%, 0.03 μm; 10:10 Vol.-%, 0.05 μm). Experimente (Symbole) und theoretische Rechnungen (durchgezogene Linien) nach Lit. [71].

schen Leitfähigkeiten für alle Versuchsbedingungen (Variation der Temperatur, verschiedene Volumenanteile und Korngröße von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) quantitativ ohne Anpassungsparameter beschreiben, wenn ein maximaler Grenzflächeneffekt angenommen wird.

Der Vergleich mit Abbildung 11 belegt die Ähnlichkeit mit dem klassischen (homogenen) Dotieren. Wie dort läßt sich die Konzentration der Defekte gezielt beeinflussen, wie dort ist die Beeinflussung auf die Defekte durch die effektive Ladung geregelt. Neben dem Auftreten eines elektrischen Feldes besteht der wichtigste Unterschied zum klassischen Dotieren in der räumlichen Inhomogenität. Aus diesem Grunde können Verarmungsgebiete (im mittleren oder höheren Temperaturbereich bei AgBr , siehe Abb. 20 a, b) auch durch besser leitende Volumenpfade überbrückt werden, und ein Knie wie beim homogenen Dotieren wird nicht beobachtet (vgl. Abb. 21 mit Abb. 10)^[75]. Es bietet sich an, hier geradezu von einem „heterogenen Dotieren“ als einer zweiten grundsätzlichen Möglichkeit^[66] zur Modifizierung der Leitfähigkeitsseigenschaften einer gegebenen Phase zu sprechen. Dieser Begriff hat sich mittlerweile in der Literatur durchgesetzt. Ein Fall, in dem der gleichzeitige Einfluß von homogenem und heterogenem Dotieren untersucht wurde, ist in Lit.^[76] diskutiert. Die Leitfähigkeit einer ganzen Reihe ähnlicher Ionenleiter mit moderaten Defektdichten (CuCl , CuBr , AgBr , $\beta\text{-AgI}$) ließ sich in dieser Weise verbessern^[72]. Von historischem Interesse ist insbesondere das erste – empirisch gefundene – System $\text{LiI}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[77]. Wichtig ist auch $\text{TiCl}:\text{Al}_2\text{O}_3$, bei dem das heterogene Dotieren mit Al_2O_3 aus einem Anionenleiter einen Kationenleiter macht^[76]. Es läßt sich überdies in Analogie zur Grundregel des homogenen Dotierens [Gl. (12)] eine Grundregel des heterogenen Dotierens aufstellen [Gl. (59)], die zum Ausdruck bringt, daß bei positiver (negativer)

$$\frac{\delta(z_k c_{0k})}{\delta \Sigma} < 0 \quad (59)$$

Grenzflächenladung Σ alle positiven (negativen) beweglichen Defekte abgereichert (angereichert) werden. Abbildung 19 b, c, stellt die beiden prinzipiellen Möglichkeiten der Defektbeeinflussung anhand der Modellsubstanz AgCl vor.

In jüngster Zeit gelang die elektrochemische Untersuchung einer einzelnen solchen Randschicht^[79]. Hierzu wurde der bei höheren Temperaturen erwartete und ebenfalls durch Gleichung (55) berechenbare Verarmungseffekt ausgenutzt (Abb. 20). Es wurden basische, allerdings elektronenleitende Oxide wie RuO_2 und $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ verwandt, die gleichzeitig als Elektrode eingesetzt werden konnten. Eine impedanzspektroskopische Untersuchung senkrecht zur Grenzschicht läßt diese als Schicht erhöhte Widerstände mit ebenfalls hoher Kapazität (d. h. geringer Dicke) erkennen. In Übereinstimmung mit der quantitativen Rechnung^[79] findet man, daß der Raumladungswiderstand mit $\Delta_F H^0/2$ und die Randschichtkapazität mit $\Delta_F H^0/4$ aktiviert ist.

Von fundamentalem Interesse ist die Frage des Verhaltens der elektronischen Minoritätsladungsträger^[74], da hiermit der allgemeine Fall der Defektthermodynamik eines beliebigen Leiters M^+X^- behandelt wird (vorausgesetzt, nicht mehr als zwei Defektkonzentrationen dominieren gleichzeitig das Randschichtverhalten). Wie schon erwähnt, sollten die Konzentrationen der Leitungselektronen (e') und Löcher (h') in ähnlicher Weise wie Ag' und V'_{Ag} auf das elektrische

Feld reagieren [siehe Gl. (53) und Abb. 18]. Da bei den Silberhalogeniden die ionischen Fehler um mehrere Größenordnungen im Volumen überwiegen und in die Poisson-Gleichung nur die die Ladungsdichte dominierenden Defekte eingehen, wird der Randschichteffekt und damit das elektrische Feld durch die Wechselwirkung der Silberhalogenide mit der Nachbarphase bestimmt, d. h. nicht die Redoxwechselwirkung mit der Nachbarphase, sondern das Säure-Base-Verhalten (bezüglich der Ionen) bestimmt das Verhalten der elektronischen Ladungsträger. Diese sind somit in den Randschichten „fremdbestimmt“, ein Punkt, der von erheblicher Wichtigkeit für viele halbleitende Materialien mit hoher ionischer Punktdefektkonzentration sein dürfte (siehe nächster Abschnitt). Im Falle der $\text{AgCl}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dispersionen läßt sich voraussagen, daß die n-Leitung in den Raumladungszonen erhöht, die p-Leitung dagegen vermindert sein wird. Zur experimentellen Bestimmung läßt sich die Wagner-Hebb-Methode heranziehen^[80]. Dabei wird eine der üblicherweise zur Messung verwendeten reversiblen Ag-Elektroden durch eine für Ag^+ -Ionen undurchlässige Graphitelektrode ausgetauscht. Im stationären Zustand ist der Ionenstrom völlig blockiert, die elektronische Minoritätsleitfähigkeit kann bestimmt und aus der Strom-Spannungskurve in n- und p-Anteile aufgetrennt werden. Eine quantitative Erweiterung der Auswertung auf inhomogene Systeme^[74] ermöglichte zudem die Separierung von Volumen- und Randschichtwerte all dieser Beiträge. Die Resultate stimmen im Rahmen der Fehlergenauigkeit mit den Erwartungen überein. Ausführliche thermodynamische Rechnungen ermöglichen für AgCl als Prototyp und bislang einzigem Beispiel die vollständige Angabe der Defektkonzentrationen als Funktion von Temperatur, Ag-Aktivität (oder Cl_2 -Partialdruck) sowie Ortskoordinate und somit die Gesamtlösung unseres thermodynamischen Problems^[69, 74]. Abbildung 22 zeigt dieses wichtige Resultat für zwei Ladungsträger (V'_{Ag} als ein Majoritätsladungsträger, e' als ein Minoritätsladungsträger) als Funktion der Silberaktivität (Chlorpartialdruck bei gegebener Temperatur).

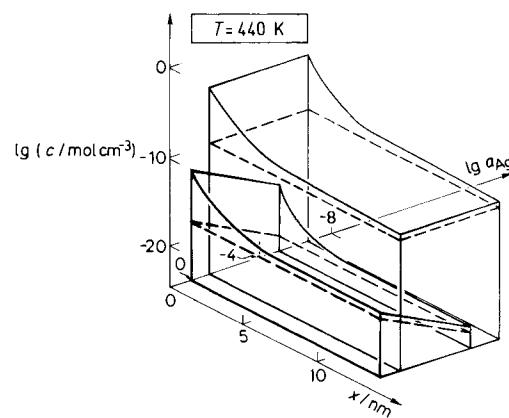


Abb. 22. Randschicht- und Volumenchemie in reinem AgCl ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist Nachbarphase) als Funktion der Silberaktivität (d. h. genaue Lage im Phasendiagramm). Der größere Graph beschreibt die Leerstellenkonzentration, der kleinere die Leitungselektronenkonzentration nach Lit. [74a,b]. gestrichelte Linien geben die Volumenwerte wieder.

Die durch heterogenes Dotieren extrem erhöhten Defektdichten sind auch katalytisch wirksam, wie im Teil II des Übersichtsartikels gezeigt wird^[81].

Es sollte überdies angemerkt werden, daß die hohen Defektkonzentrationen an Randschichten auch zur Bildung von Randphasen führen können, die nur am Kontakt stabil sind (siehe Fußnote in Abschnitt 3.1).

3.2.2. Beispiel 2: Leitfähigkeitsanomalien in Ionenleiter-Ionenleiter-Systemen und in Keramiken

Handelt es sich um den Kontakt zweier ionenleitender Phasen, wie er etwa in Mischungslücken von Silberhalogenid-Systemen (z.B. $\beta\text{-AgI:AgBr}$ ^[82] (Abb. 23), $\beta\text{-AgI:AgCl}$ ^[83]) vorkommt, fordert das Kontaktgleichgewicht in Analogie zu Halbleiterkontakten den Übergang von mobilen Ionen von einer Phase zur benachbarten, um die elektrochemischen Potentiale konstant zu halten^[84]. Dies führt zu einem doppel-

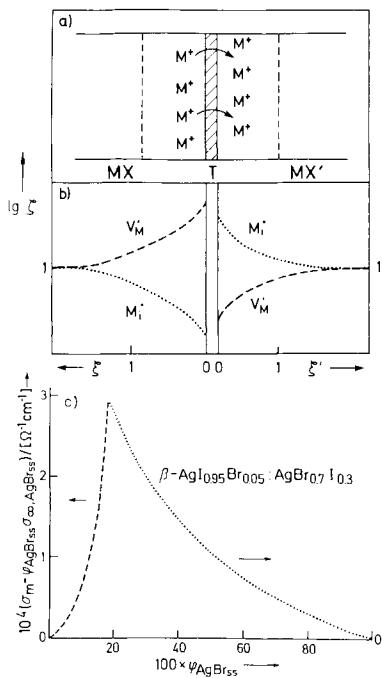
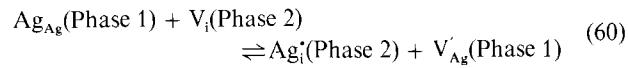


Abb. 23. Grenzflächengeschehen am Kontakt zweier Ionenleiter MX und MX'. Einstellung des Kontaktgleichgewichtes durch M⁺-Umverteilung (a), resultierende Defektkonzentration (b); anomale Leitfähigkeits erhöhung in der Mischungslücke des Systems AgI:AgBr bezogen auf die jeweilige Randphase (c), nach Lit. [66] und [82], ϕ = Volumenanteil, ζ = Konzentration normiert auf Volumenwert, ξ = Ortskoordinate normiert auf Debye-Länge).

ten Raumladungseffekt, verbunden mit einer Erhöhung der Leerstellenleitung in der einen und der Zwischengitterleitung in der anderen Phase (Abb. 23). Dies ist durchaus analog zu einem Halbleiter/Halbleiter-Kontakt, bei dem die Konstanz des Fermi-Niveaus Elektronenübergänge an den Randschichten erfordert (Abb. 23). Offensichtlich besteht allgemeines Kontaktgleichgewicht nur bei Konstanz der elektrochemischen Potentiale aller (ionischen und elektronischen) Defekte. Auch hier lassen sich Thermodynamik, Konzentrationsprofile und Leitfähigkeitseffekte quantitativ behandeln^[84]. Die Leitfähigkeitsanomalien in der Mischungslücke des Systems $\beta\text{-AgI:AgCl}$ können quantitativ im Lichte obiger Diskussion verstanden werden^[83]. Eine Schlüsselrolle spielt hierbei die freie Standardreaktionsenthalpie der heterogenen Frenkel-Reaktion (60).



Interessanter- und einleuchtenderweise gehorcht der Leitfähigkeitsmechanismus bei Temperaturen oberhalb der Umwandlungstemperatur in die superionenleitende α -Phase (siehe Fußnote in Abschnitt 3.1) (d.h. in der Mischungslücke des Systems AgCl: α -AgI) einem klassischen Perkolationsverhalten, d.h. der Ladungstransport erfolgt über sich berührende $\alpha\text{-AgI}_{ss}$ -Partikel (der Index ss erinnert daran, daß die AgI-Phase auch geringe Anteile AgBr gelöst enthält) und nicht mehr unter Beteiligung von Grenzflächeneffekten.

Ein weiterer für die Keramik fundamentaler Kontakt ist die eigentliche Korngrenze, d.h. der Kontakt zweier Körner gleicher chemischer Zusammensetzung (Homojunction im Unterschied zur eben behandelten Heterojunction). Da die Struktur der (metastabilen) Korngrenze sich von der des Volumens unterscheidet, erfordert die Thermodynamik eine Stabilisierung von Kationen oder Anionen oder Elektronen verbunden mit einer symmetrischen Raumladungszone (Abb. 24)^[85, 86, 88]. Von eminenter Bedeutung für die Kera-

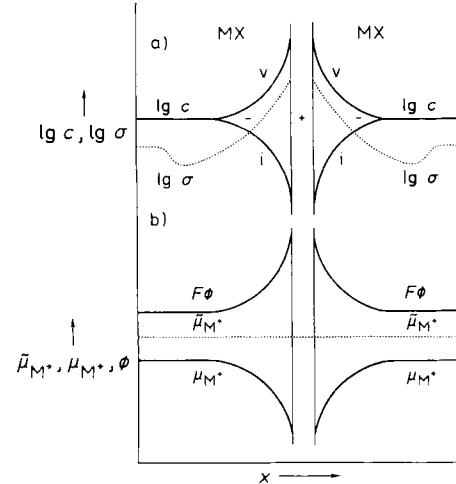


Abb. 24. Grenzflächengeschehe an einer Korngrenze nach Lit. [66]. x = Raumkoordinate.

mil ist die Beobachtung, daß Korngrenzen in der gleichen Keramik im selben Material blockierend und hochleitend sein können. Dies hat mit ihrer Anisotropie zu tun: Wegen des sandwichartigen Aufbaus von Herzstück und Raumladungszenen sowie allein schon wegen des Profilcharakters der Raumladungskonzentration macht es sehr wohl einen Unterschied, ob die Ionenwanderung quer über oder entlang von Korngrenzen führt^[85]. In polykristallinen Proben sind prinzipiell zwei Wege zu unterscheiden: zum einen der durch Durchtrittsprozesse durch Korngrenzen unterbrochene Volumentransport, zum anderen ein nur über Korngrenzen verlaufender By-pass. Im ersten Fall äußert sich der Einfluß blockierender Korngrenzeneffekte, während der zweite Weg im Falle schneller Korngrenzenwanderungsmechanismen wichtig ist. Sehr wesentlich für elektronische Bauelemente sind blockierende Korngrenzen in Varistormaterialien^[90]. Im elektronenleitenden ZnO bestimmt die Korngrenze den gemessenen (Gleichstrom-)Widerstand. Durch eine äußere Spannung kann die Barriere und damit der (hier elektroni-

sche) Widerstand elegant variiert werden. Beim im einkristallinen Zustand gut elektronisch leitenden SiC übt die Korngrenze einen derart isolierenden Effekt aus, daß eine SiC-Keramik als Isolatormaterial Verwendung finden kann. Im Falle der Silberhalogenide konnte eine Impedanzspektroskopische Analyse das gleichzeitige Auftreten beider Beiträge, des hochleitenden und des blockierenden, nachweisen und ihre Verminderung während des Sinterns aufzeigen^[85]. Interessanterweise wurden die stärksten Leitfähigkeitsverhältnisse in AgCl-Keramiken gefunden, die aus dem AgCl-Diamminkomplex synthetisiert wurden. Hier sind Spuren von NH₃ an den Korngrenzen adsorbiert, die offenbar – für den Chemiker sehr einleuchtend – in ähnlicher Weise wie die OH-Gruppen bei Al₂O₃ im Falle der heterogenen Festelektrolyse Ag⁺-Ionen einfangen und eine erhöhte Leerstellenleitung in den Korngrenzen hervorrufen (siehe Abb. 19c)^[66]. Der Unterschied zu den Al₂O₃-Einlagerungen besteht im wesentlichen im geringeren Absolutwert und der größeren Temperaturempfindlichkeit des Oberflächenpotentials bei den heterogenen Festelektrolyten.

3.2.3. Beispiel 3: der Kontakt elektrischer Leiter/Gas

Natürlich wirkt auch eine Gasphase nicht nur auf das Geschehen im Volumen ein, sondern sie hat auch einen direkten Einfluß auf das Raumladungspotential. Nach dem eben Gesagten ist es durchaus naheliegend, unter diesem Gesichtspunkt den Kontakt NH₃/AgCl zu untersuchen. In der Tat findet man, wie erwartet, unter geeigneten Bedingungen eine Erhöhung der Leerstellenkonzentration. Ein solcher Effekt läßt sich als neues Sensorprinzip zur Detektion von (Säure-Base-aktiven) Gasen aufgrund der Änderung der Oberflächenleitfähigkeit verwenden (Abb. 25 unten)^[91].

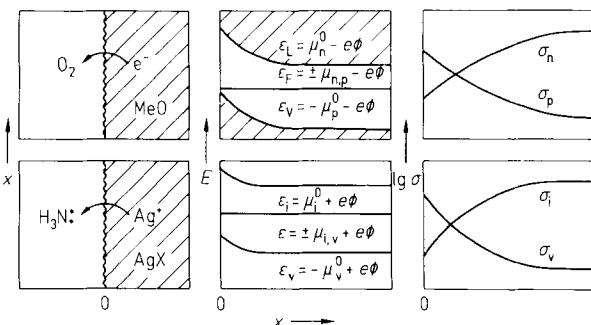


Abb. 25. Oben: Die Oberflächenwirkung eines redoxaktiven Gases auf den Elektronenhaushalt eines Halbleiters. Unten: Die Oberflächenwirkung eines Säure-Basen-aktiven Gases auf einen Ionenleiter, nach Lit. [59]. x = Raumkoordinate, ε = Potential.

Auch dieses ionische Phänomen hat sein elektronisches Pendant. Schon länger wird die Änderung der elektronischen Oberflächenleitfähigkeit von SnO₂ (bei nahezu Raumtemperatur) zur Messung redoxaktiver Gase herangezogen. Erinnern wir uns zunächst an die Beispiele aus dem vorangegangenen Abschnitt, in denen gezeigt wurde, wie intensiv und eindeutig die Volumenleitfähigkeit von SnO₂ oder auch von SrTiO₃ vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. In der Tat kann man, und dies tut man auch mit Vorteil, diese Effekte zur Sauerstoffdetektion heranziehen. Möglicherweise wer-

den solche Volumenleitfähigkeitssensoren die etablierte λ -Sonde (siehe Abb. 12) in Automobilen ersetzen^[92]. (Wegen der kleinen Debye-Länge spielen bei diesen hohen Temperaturen Randschichteffekte eine untergeordnete Rolle.) Dagegen läßt sich SnO₂ in bequemer Weise auch bei Zimmertemperatur, oder besser bei leicht erhöhten Temperaturen, als Gassensor benutzen. Hier ist die Geschwindigkeit für die Einstellung des Volumengleichgewichtes mit der Gasphase zu langsam (siehe Teil II des Übersichtsartikels); die elektronische Wechselwirkung innerhalb der Raumladungszonen ist allerdings schnell genug^[93]. Der an der Oberfläche adsorbierte Sauerstoff fängt als Oxidationsmittel Elektronen ein und bewirkt die in Abbildung 25 oben gezeigte Bandverbiegung^[67]. SnO₂ verarmt an der Oberfläche an Ladungsträgern (n-Leiter), die Oberflächenleitfähigkeit sinkt deutlich. Abbildung 25 veranschaulicht den Effekt allein für elektronische Ladungsträger. In gewissen Grenzen, die die Kinetik steckt, haben allerdings auch die Sauerstoffleerstellen [siehe Gl. (53)] dem elektrischen Feld zu folgen, zumindest existieren während der keramischen Präparation eingefrorene ionische Ladungsträgerprofile. Dies wird vor allem dann wesentlich, wenn die ionischen Punktdefekte die Majoritätsladungsträger sind, wie es in acceptordotiertem aber auch zu meist in nominell reinem SnO₂ bei tiefen Temperaturen der Fall ist. Ist nämlich die Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den Sauerstoffleerstellen für die Ausbildung des Raumladungspotentials maßgeblich, so ist aufgrund ihres Verbrauchs an der Grenzfläche mit einem völlig entgegengesetzten Feld zu rechnen, als es für sich genommen eine Anreicherung der elektronischen Ladungsträger allein forderte. Dies ist eine Erklärung dafür, weswegen sich in der Praxis donordotiertes SnO₂ als Randschichtsensor bewährt hat^[69].

Eine weitere Bemerkung soll noch angeführt werden: Wie gezeigt wurde, gilt im Volumen im Rahmen der Brouwer-Approximation ein Potenzgesetz für die Abhängigkeit der Defektkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck mit einem charakteristischen Exponenten $N_{k,\infty}$. Sollte sich auch dort an den Randschichten ein Potenzgesetz ergeben, sind die Exponenten nicht notwendigerweise dieselben. Weiter ist zu berücksichtigen, daß die Messung der Randschichtleitfähigkeit wegen der Proportionalität zu $\sqrt{c_0}$ [Gl. (58)] nicht wie im Volumen $N_{k,\infty}$ widerspiegelt, auch nicht N_{k0} , sondern $N_{k0}/2$. Dies erklärt in sehr einfacher Weise, weswegen die Oberflächenleitfähigkeit von ZnO einem Potenzgesetz mit dem Exponenten $\approx 0.15 \pm 0.03$ ($\approx 1/8$) folgt, während $N_{\infty} = 1/4$ beträgt^[69].

3.2.4. Beispiel 4: Nanosysteme

Von erheblicher Bedeutung werden Randschichtphänomene, wenn die Probendimension nicht mehr groß gegen die Debye-Länge ist, d.h. bei sehr dünnen Filmen und in nanokristallinen Keramiken, und dies nicht nur aus dem trivialen Grund des erhöhten Volumenanteils der Randschichten, sondern auch wegen eines weiteren, fundamentalen Gesichtspunkts^[94]: Abbildung 26 (linke Spalte) zeigt das Randschichtverhalten bei Reduzierung der Probendicke. Da die Wechselwirkung mit der Nachbarphase den Wert c_0 festlegt, geht das Defektprofil im Falle von Nanosystemen gar nicht mehr auf das Volumen zurück, d.h. die Probe verhält sich wie eine einzige Randschicht, eine einzige Raumla-

dungszone, und die Eigenschaften sind weitgehend durch die Nachbarphase bestimmt. Erheblich höhere Leitfähigkeiteffekte als in üblichen Randschichten sind zu erwarten. Die Berechnung der Profile gestaltet sich sehr viel komplizierter und kann nur noch numerisch angegeben werden^[94]. Die rechte Spalte von Abbildung 26 zeigt, daß bei makroskopischen Proben mit vernachlässigbaren Raumladungseffekten der Leitwert G (reziproker Widerstand) proportional mit der Schichtdicke zunimmt, während bei merklichen Raumladungseffekten diese sich – da dickenunabhängig – in einem endlichen Achsenabschnitt niederschlagen. Dagegen ist im

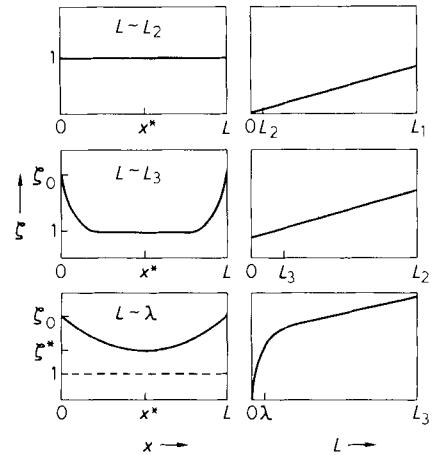


Abb. 26. Linke Spalte: Konzentrationsverteilung in dünnen Filmen bei verschiedenen Schichtdicken (x = Raumkoordinate, ζ = Konzentration normiert auf Volumenwert). Rechte Spalte: Abhängigkeit des Leitwertes G eines dünnen Filmes (parallel zur Grenzfläche Y) als Funktion der Schichtdicke L ; nach Lit. [66].

Falle solcher Größeneffekte (mesoskopischen Effekten) mit kompliziertem Verhalten zu rechnen. Die dadurch bewirkte zusätzliche Leitfähigkeitserhöhung, d. h. über die nach Gleichung (58) erwarteten Werte hinaus, läßt sich numerisch durch einen Größeneffekt faktor berechnen^[94], der sich in einfachen Fällen zu $4\lambda/L$ abschätzen läßt, d. h. für $L \simeq \lambda/2$ ist der Gewinn fast eine zusätzliche Größenordnung. Es gilt als sicher, daß auch bei den zuvor erwähnten heterogenen Festelektrolyten wie auch in nanokristallinen Keramiken solche Phänomene teilweise eine Rolle spielen. Anhand der Dickenabhängigkeit der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit konnte mit Hilfe obiger Überlegungen eine Reihe wichtiger thermodynamischer Volumen- und Randschichtparameter bestimmt werden^[94]. Daß auch strukturell mit Überraschungen zu rechnen ist, zeigt die Beobachtung, daß LiI-Schichten auf SiO_2 hexagonal erhalten werden können^[95] (siehe auch Fußnote in Abschnitt 3.1). Im Falle elektronischer Ladungsträger führt die Reduzierung der Proben-dimension zu zusätzlichen quantenmechanischen Effekten^[96]. Von letzteren Phänomenen abgesehen, ist man mit er hier diskutierten Vorgehensweise in der Lage, ionische und elektronische Effekte vereinheitlicht zu beschreiben. Da elektronische Randschichteffekte (p-n-Übergänge, Schottky-Barriere) analog sind und ausführlich in den Lehrbüchern der Festkörperphysik besprochen wurden, standen hier, wie schon im Volumenfalle, ionische Effekte im Vordergrund.

Ein eingegangen am 1. April 1992 [A 896]

- [1] Eigentlich wissenschaftlich begründet und auf ein solides Fundament gestellt wurde die Chemie im Festkörper durch Wagner, Schottky[2] und Frenkel[3]. Übersichten über grundlegende Zusammenhänge geben die Monographien von Schmalzried[4], Schmalzried und Navrotzky[5], Hauffe[6], Kröger[7], Rickert[8] sowie etwa der Übersichtsartikel von Lidiard[9]. Neuere Entwicklungen werden beispielsweise in den in Lit. [10–13] zitierten Werken aufgezeigt.
- [2] C. Wagner, W. Schottky, *Z. Phys. Chem. B* **1930**, *11*, 163; C. Wagner, *ibid.* **1933**, *22*, 181; W. Schottky, *ibid.* **1935**, *29*, 335; W. Schottky, *Halbleiterprobleme*, Bd. 4 (Hrsg.: W. Schottky), Vieweg, Braunschweig, **1958**, S. 235.
- [3] J. I. Frenkel, *Z. Phys.* **1926**, *35*, 652.
- [4] H. Schmalzried, *Solid State Reactions*, Verlag Chemie, Weinheim, **1981**.
- [5] H. Schmalzried, N. Navrotzky, *Festkörperthermodynamik*, Verlag Chemie, Weinheim, **1975**.
- [6] K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer, Berlin, **1986**.
- [7] F. A. Kröger, *Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland, Amsterdam, **1964**.
- [8] H. Rickert, *Electrochemistry of Solids. An Introduction*, Springer Verlag, Berlin, **1988**.
- [9] A. B. Lidiard in *Handbuch der Physik*, Vol. 20 (Hrsg.: S. Flügge), Springer, Berlin, **1957**, S. 246.
- [10] *Superionic Solids and Solid Electrolytes* (Hrsg.: A. L. Laskar, S. Chandra), Academic Press, New York, **1989**.
- [11] T. Takahashi, *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, World Scientific Press, Singapur, **1989**.
- [12] *Science and Technology of Fast Ion Conductors* (Hrsg.: H. L. Tuller, M. Balkanski), Plenum Press, New York, **1989**.
- [13] F. Agullo-Lopez, C. R. A. Catlow, P. D. Townsend, *Point Defects in Materials*, Academic Press, New York, **1988**.
- [14] W. Schottky, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1935**, *29*, 335.
- [15] J. Teltow, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1950**, *5*, 63; *Z. Phys. Chem.* **1950**, *195*, 213.
- [16] Noch vollständiger ist – wegen vorherrschender Kovalenz – die Analogie mit H_2O , wenn Defekte in Materialien wie Si, Ge, SiC, BN, C oder GaAs betrachtet werden.
- [17] J. Maier, G. Schwitzgebel, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*; *ibid.* **1983**, *18*, 601; *Mater. Sci. Monogr.* **1985**, *28A*, 415.
- [18] Im Wäßrigen ist ein analoger Fall etwa der Austausch eines OH^- -Ions durch ein Anion bei einer Fällungsreaktion, z.B. $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$.
- [19] Die Strukturelementbeschreibung ist nur bezüglich der Ladung nicht bezüglich des Stoffs eine exakte Relativnotation.
- [20] F. A. Kröger, H. J. Vink, in *Solid State Physics*, Vol. 3 (Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull), Academic Press, **1956**.
- [21] H. Schmalzried, *J. Phys. (Paris)* **1976**, *37*, C7.
- [22] R. W. Pohl, *Proc. R. Soc. London A* **1937**, *49*, 149.
- [23] E. Mollwo, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl. Fachgruppe* **1939**, *3*, 199.
- [24] J. Corish, P. W. M. Junkers, *Surf. Defect Prop. Solids* **1973**, *2*, 160; J. Corish, P. W. M. Jacobs, S. Radhakrishna, *ibid.* **1977**, *6*, 218.
- [25] Wie in Abbildung 5 gezeigt, müßten im Falle geladener Teilchen streng genommen die elektrochemischen Potentiale für die Gleichgewichtsbedingung verwendet werden. Jedoch heben sich die mittleren elektrischen Potentialerme heraus, wenn sich die Reaktionsgleichung (in etwa) auf denselben Ort bezieht; (κ in Abb. 5 ist 1).
- [26] O. Madelung, *Grundlagen der Halbleiterphysik*, Springer, Berlin, **1970**, zit. Lit.
- [27] S. Rosenberg, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 665; siehe auch Lit. [8].
- [28] Siehe beispielsweise Lit. [8].
- [29] Der elektrische Potentialterm fällt in der Differenz heraus; $\Delta_B S^0$ ist klein.
- [30] G. Brouwer, *Philips Res. Rep.* **1954**, *9*, 386.
- [31] J. Maier in *Superionic Solid and Solid Electrolytes. Recent Trends* (Hrsg.: A. L. Laskar, S. Chandra), Academic Press, New York, **1989**, S. 137.
- [32] Auch hier läßt sich W als Kombination, nämlich als Zahl der möglichen Linien/Ebenen über Zahl der vorliegenden Linien/Ebenen, berechnen. In einem Würfel mit n Atomen pro Kante ist die Zahl der möglichen Ebenen in vorgegebener Richtung $n^{1/3}$. Schätzt man den g^0 -Wert eiem solchen Defektebene aus $n^{2/3}$ Einzeldefekten zu $n^{2/3}g_{\text{def}}^0$ ab, so ergibt sich eine astronomisch kleine Gleichgewichtszahl (pro Teilchen) von $(\mathcal{C}^{n/3}/n^{2/3})$, wobei \mathcal{C} der Gleichgewichtsbruchteil von Punktdefekten mit der freien Bindungsenthalpie g_{def}^0 wäre.
- [33] Im Unterschied hierzu werden Phasenoberflächen durch die begrenzte Masse gefordert. Aber auch hier stellt sich die Gleichgewichtsmorphologie, wie sie die Wulff-Konstruktion verlangt, in aller Regel nicht ein (siehe beispielsweise C. Herring, *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 87).
- [34] Die Elektroneutralitätsbedingung resultiert aus der Elektrostatisik und ist ein Spezialfall für das Innere ausgedehnter, homogener Körper. (Im allgemeinen gilt die Poisson-Gleichung, siehe Abschnitt 3.2.)
- [35] G. Schwitzgebel, J. Maier, U. Wicke, H. Schmitt, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* **1982**, *130*, 97.
- [36] J. Mizusaki, K. Fukui, *Solid State Ionics* **1982**, *6*, 55.
- [37] Höhere Werte als 1 bar erhöhen auch den hydrostatischen Gesamtdruck, während sich geringere etwa durch Gasmischungen (z.B. Ar + Cl₂) beim Gesamtdruck 1 bar realisieren lassen.
- [38] J. Corish, P. W. M. Jacobs, *J. Phys. Chem. Solids* **1972**, *33*, 1799.

- [39] Im Falle von α -AgI, bei dem man alle Ag^+ -Ionen als fehlgeordnet betrachten kann, ist der Bildungsterm $\Delta_R H^0$ vernachlässigbar und nur die (kleine) Migrationsenergie maßgeblich. Bei tieferen Temperaturen ist dieser Zustand instabil, und es tritt Umwandlung in die „normale“ β -Phase auf (siehe Fußnote in Abschnitt 3.1).
- [40] Die üblichen Dotierkonzentrationen von 10% liegen schon erheblich über dem Bereich für verdünnte Defektzustände, und Wechselwirkungen der Defekte untereinander werden von Bedeutung [9].
- [41] Stellt man Wasserpartialdrücke normaler Atmosphäre in Rechnung, so entspricht ein merklicher H_2 -Partialdruck von 1 atm einem äußerst kleinen Sauerstoffpartialdruck $P_{\text{O}_2} = K^{-1} P_{\text{H}_2}^{-2} P_{\text{H}_2\text{O}}^2$ (K = Bildungskonstante von H_2O).
- [42] B. C. H. Steele, P. H. Middleton, R. A. Rudkin, *Solid State Ionics* **1990**, 40/41, 388.
- [43] J. Maier, W. Göpel, *J. Solid State Chem.* **1988**, 72, 293; W. Göpel, J. Maier, K. Schierbaum, H. D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **1989**, 32/33, 440.
- [44] C. G. Fonstadt, R. H. Rediker, *J. Appl. Phys.* **1971**, 42, 2911.
- [45] Eine weitere hypothetische Möglichkeit böten Sn-Ionen im Zwischengitter, was aber durch Dichtemessungen widerlegt wird. Ebenso würden andere Isothermensteigungen resultieren. Erst bei sehr hohen Temperaturen ist das Schottky-Gleichgewicht maßgeblich.
- [46] Ein Einbau von Sauerstoff auf einfach ionisierte Sauerstoffleerstellen könnte ebenfalls die Steigung von 1/4 bei tieferen Temperaturen erklären, würde aber eine diametral andere Form der kritischen Isothermen bewirken [43].
- [47] Bei tiefen Temperaturen ist – aus kinetischen Gründen – nicht mehr die Wechselwirkung mit der Gasphase die bestimmende Elektronenquelle/-senke, sondern der Übergang zu/von den Zuständen in der Lücke gemäß Gleichung (39). Die Gasphase hat allerdings einen Einfluß auf die Randbezirke, wie später diskutiert.
- [48] Der Übergang von n- zur p-Leitung erfolgt in der Nähe der O_2 -Zusammensetzung. Deshalb ist es (für nicht allzu komplexe Situationen) sinnvoll, diese als Referenzzusammensetzung zu wählen – zusätzlicher Sauerstoff wird folglich als im Zwischengitter befindlich betrachtet. Sofern er ionisiert ist, wird er durch Löcher kompensiert. Die Wahl der O_2 -Zusammensetzung führt zu folgender Inkonsistenz: Geringere O-Gehalte entsprechen Leerstellen (V_O^* , $\text{V}_\text{O}^{\text{d}}$, $\text{V}_\text{O}^{\text{s}}$), die durch Leitungselektronen kompensiert würden. Dies sollte dort jedoch (bei ähnlichen Beweglichkeiten) zu einer n-Leitung führen (an Stelle der beobachteten p-Leitung).
- [49] K. A. Müller, J. D. Bednorz, *Science* **1987**, 237, 1133.
- [50] J. Maier, G. Pfundtner, H. L. Tuller, E. J. Opila, B. J. Wuensch, *Mater. Sci. Monogr.* **1991**, 70, 423; J. Maier, G. Pfundtner, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 292.
- [51] M. J. Tsai, E. J. Opila, H. L. Tuller in *High Temperature Superconductors Fundamental Properties and Novel Material Processing* (Hrsg.: D. Christen, L. Schneemeyer), Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, USA, **1987**, S. 65.
- [52] C. Chailout, S. W. Cheong, Z. Fisk, M. S. Lehmann, M. Marezio, B. Morio, J. E. Schirber, *Physica C: (Amsterdam)* **1989**, 158, 183; C. Chailout, S. W. Cheong, Z. Fisk, M. S. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin, J. E. Schirber, *Phys. Scr.* **1989**, 129, 97.
- [53] a) J. Maier, P. Murugan, G. Pfundtner, W. Sitte, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1350; b) J. Maier, P. Murugan, G. Pfundtner, *Solid State Ionics* **1990**, 40/41, 802.
- [54] J. C. Phillips, *Physics of High T_c Superconductors*, Academic Press, New York, **1989**.
- [55] Y. D. Tretyakov, I. E. Graboy, *Proc. Int. Conf. Supercond.* Bangalore, **1990**, 121.
- [56] G. M. Choi, H. L. Tuller, M. J. Tsai, *Nato ASI Ser. Ser. C* **1989**, 276, 451.
- [57] Auch die Bildung von Cooper-Paaren ist letztlich eine (im allgemeinen phononenunterstützte) Assoziation der Form $2\text{h}^\downarrow \rightleftharpoons \text{h}_2^\downarrow$.
- [58] G. M. Choi, H. L. Tuller, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71, 201.
- [59] T. Bieger, J. Maier, R. Waser, *Solid State Ionics*, im Druck; T. Bieger, J. Maier, R. Waser, *Sens. Actuators* **1991**, 7, 763.
- [60] Die Übereinstimmung zwischen optischer und elektrischer Methode bedeutet nicht unbedingt, daß direkte Halbleitung vorliegt (Konstanz des Wellenzahlvektors), da indirekte Übergänge in unmittelbarer Nachbarschaft möglich sind. In bezug auf Bandabstand in SrTiO_3 siehe auch M. Cardona, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A651.
- [61] Ein H_2O -Einbau in ZrO_2 wurde schon beschrieben: C. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, 70, 781.
- [62] R. Waser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1223; A. S. Nowick, Columbia University, New York, persönliche Mitteilung.
- [63] P. Rudolf, W. Paulus, R. Schöllhorn, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 438.
- [64] H. Iwahara, T. Esuka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* **1981**, 3/4, 359.
- [65] J. Maier, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, 17, 485; J. Maier in *Science and Technology of Fast Ion Conductors*, (Hrsg.: H. L. Tuller), Plenum Press, New York, **1988**, S. 345.
- [66] J. Maier in *Recent Trends in Superionic Solids and Solid Electrolytes* (Hrsg.: S. Chandra, A. Laskar), Academic Press, New York, **1989**, S. 137.
- [67] Man beachte, daß a) die Bandverbiegung mit einer Änderung im elektrischen Potential einhergeht (μ^0 ist konstant) und b) der Abstand zum Fermi-Niveau wegen Gleichung (18) die entsprechende Ladungsträgerkonzentration wiedergibt.
- [68] J. Maier, *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 46, 309; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1057.
- [69] J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 1524; *Solid State Ionics* **1989**, 32/33, 727. Eine vereinfachte Behandlung, die allerdings der örtlichen Struktur der Doppelschicht nicht exakt Rechnung trägt, ist in Lit. [70] gegeben.
- [70] K. L. Kliewer, J. S. Köhler, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1226.
- [71] J. Maier, *Mater. Res. Bull.* **1985**, 20, 383.
- [72] J. B. Wagner, in *High Conductivity Solid Conductors* (Hrsg.: T. Takahashi), World Scientific, Singapur, 1989.
- [73] U. Riedel, J. Maier, R. J. Brook, *Proc. CIMTEC 90*, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 691; *J. Eur. Ceram. Soc.* **1992**, 9, 205.
- [74] J. Maier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1468; *ibid.* **1989**, 93, 1474.
- [75] Falls Randschichtblockaden auftreten, lassen sie sich sehr häufig durch Impedanzspektroskopie oder zeitaufgelöste Gleichstrommessungen abtrennen.
- [76] J. Maier, B. Reichert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 666.
- [77] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, 120, 1289.
- [78] J. B. Wagner, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 1691.
- [79] U. Lauer, J. Maier, *Solid State Ionics*, im Druck; *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 1472.
- [80] C. Wagner in *Proc. 7th Meet. Int. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kin.* (Lindau (1955)), Butterworth, London, **1957**.
- [81] J. Maier, P. Murugan, *Solid. State Ionics* **1990**, 40/41, 1017, *ibid.* **1989**, 32/33, 993.
- [82] J. B. Wagner, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 1691.
- [83] U. Lauer, J. Maier, *Solid State Ionics* **1992**, 51, 209; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 111.
- [84] J. Maier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 355.
- [85] J. Maier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 26; J. Maier, S. Prill, B. Reichert, *Solid State Ionics* **1988**, 28, 1465.
- [86] Solche Effekte werden – allerdings als rein elektronische Phänomene – intensiv bei Halbleitergrenzflächen diskutiert, siehe beispielsweise Lit. [87].
- [87] H. J. Queisser, J. H. Werner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1988**, 53; *Poly-crystalline Semiconductors* (Hrsg.: H. J. Möller, H. P. Strunk, J. Werner), Springer, Berlin, **1989**.
- [88] Segregation von Ionen an Korngrenzen spielt eine wichtige Rolle für das Sinterverhalten. Die in der Literatur übliche Behandlungsweise ist jedoch nicht schlüssig, siehe beispielsweise Lit. [89].
- [89] S. B. Desu, D. A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 3391.
- [90] F. Greuter, G. Blatter, M. Rossinelli, F. Stucki, *Adv. Varistor Tech. Ceram. Trans.*, Vol. 3, The American Ceramic Soc., Westerville, **1989**.
- [91] J. Maier, U. Lauer, W. Göpel, *Solid State Ionics* **1990**, 40/41, 463.
- [92] C. Tragut, K. H. Härdtl, *Sens. Actuators* **1991**, B4, 425.
- [93] W. Göpel, *Prog. Surf. Sci.* **1986**, 20, 6447.
- [94] J. Maier, *Solid State Ionics* **1987**, 23, 59; *Phys. Status Solidi A* **1989**, 112, 115; siehe auch Lit. [85]. Die funktionale Darstellung ist nur noch implizit möglich, wie in den angegebenen Literaturzitaten nachzulesen.
- [95] B. Wassermann, T. P. Martin, J. Maier, *Solid State Ionics* **1988**, 28–30, 1514.
- [96] G. H. Döhler, *Spektrum Wiss.* **1984**, 7, 32; K. von Klitzing, *Festkörperprobleme* **1990**, 30, 25.
- [97] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, 105, Nr. 4; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, Nr. 4.