

# Impedanzspektroskopie/Oberflächenreaktionen

## 1 Aufgabe

- Aufnahme der Impedanzspektren der bereitgestellten Schaltungen (Dummies)
- Aufnahme der Impedanzspektren eines Halbleitersensors bei unterschiedlichen Heizspannungen für Luft und Ethanol
- Graphische Darstellung der Impedanzspektren im Nyquist-, Real- und Imaginärplot für die Dummies und den Sensor
- Bestimmung der Ersatzschaltbilder der Dummies, soweit dies möglich ist
- Berechnung der Zeitkonstanten  $\tau$  und der Beträge der Widerstände und Kapazitäten
- Beschreibung und qualitative Auswertung der Impedanzspektren des Sensors

## 2 Versuchsvorbereitungen

Bevor die eigentlichen Messungen beginnen können, müssen evtl. noch einige Parameter am Frequency Response Analyzer (FRA) eingestellt werden. Eine Anleitung hierzu findet sich am Praktikumsplatz.

## 3 Versuchsdurchführung

- auf der Partition Y:Reserve im Ordner „FPraktikum“ einen Ordner für ihre Daten anlegen
- das Terminalprogramm „Solartron“ aufrufen
- im Menü „Übertragung → Textdatei empfangen“ auswählen und im zuvor angelegten Ordner eine Textdatei generieren
- einen Dummy bzw. den Sensor in den Sockel stecken
- für den Sensor: die Heizung anschalten und 10 min warten, bis der Sensor eingelaufen ist, gemessen wird bei 3V, 4V und 5V, sowohl bei Luft, als auch bei Ethanol
- die Messung mit Hilfe der Taste „Recycle“ am FRA starten - die Messung läuft dann automatisch ab

- nach Beendigung der Messung im Terminalprogramm „Abbrechen“ wählen, damit die Messdatei freigegeben wird
- Daten in Origin oder FlexPro betrachten, um auszuschließen, dass die Dummies falsch eingesteckt wurden

## 4 Versuchsauswertung

- Daten über ASCII-Import in ein Auswerteprogramm wie Origin, Excel oder FlexPro laden
- Nyquist-, Real- und Imaginärplot erzeugen
- aus den gegebenen Plots auf das Ersatzschaltbild schließen
- für die Dummies: die Widerstände, Kapazitäten, Zeitkonstanten und Peakfrequenzen angeben
- für den Sensor: Unterschiede und deren Ursachen zwischen den einzelnen Graphen aufzeigen und beschreiben
- Hinweis: es gilt  $\omega = 2\pi f$

## 5 Theorie

### 5.1 Funktionsweise eines Halbleitersensors

Ein Halbleitersensor dient dazu, Gase in der umgebenden Atmosphäre nachzuweisen. Das Funktionsprinzip beruht auf der reversiblen Leitfähigkeitsänderung der sensitiven Schicht des Sensors, durch Anlagerung von oxidierenden bzw. reduzierenden Gasen. Bei der Betrachtung der Prozesse, die zur Leitwertänderung führen, unterscheidet man zwischen den Vorgängen an der Oberfläche des Sensormaterials und denen im Inneren des Sensors. Häufig verwendete Materialien für die sensitive Schicht der Sensoren sind halbleitende Metalloxide, wie z.B.  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$  und  $Ga_2O_3$ .

#### 5.1.1 Das Kristallvolumen - Bulk

Die Leitfähigkeit von Metalloxiden, wie z.B.  $SnO_2$ , beruht auf der nicht exakt stöchiometrischen Zusammensetzung des Gitters. Bei exakt stöchiometrischer Anordnung des Gitters würde ein intrinsischer Halbleiter vorliegen, dessen Leitfähigkeit allein durch die thermische Anregung von Elektronen ins Leitungsband bestimmt wäre. Allerdings ist diese Leitfähigkeit zu vernachlässigen, da für die Elektronen bei den üblichen Temperaturen ( $< 600\text{ °C}$ ) die Anregungsenergie zu klein ist, um die Bandlücke von ca. 3 eV überwinden zu können.

Bei nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung des Kristalls, befinden sich Sauerstofffehlstellen im Gitter, die als Elektronendonatoren wirken und zu einem n-leitenden Verhalten des Halbleiters führen. Der Gehalt an Sauerstoff im Oxid steht bei hohen Temperaturen ( $300\text{ °C}$  bis  $600\text{ °C}$ ) im Gleichgewicht mit dem Partialdruck des Sauerstoffs der Umgebungsluft und bestimmt wesentlich die Leitfähigkeitseigenschaften des Kristallvolumens. Mit Verringerung des Sauerstoffgehalts in der sensitiven Schicht, erhöht sich die Anzahl der Leitungselektronen und damit die elektrische Leitfähigkeit. Reduzierende Gase können mit Sauerstoff aus dem Gitterverband reagieren. Die so geschaffenen Fehlstellen sind Elektronendonatoren und erhöhen die Leitfähigkeit des Halbleiters.

#### 5.1.2 Die Oberfläche des Halbleiters

Die Oberfläche des Halbleiters stellt eine abrupte Störung des periodischen Kristallgitters dar. Da in der obersten Lage nicht alle Bindungen abgesättigt werden können (dangling bonds), entstehen zusätzliche lokale Oberflächenniveaus, die auch in der verbotenen Zone des Halbleiters liegen können. Es findet ein Ladungsträgeraustausch zwischen dem Bulk und den Oberflächenzuständen statt. Sind die Zustände an der Oberfläche Akzeptorniveaus, so können sie von Elektronen aus dem Leitungsband besetzt werden. Die Folge davon ist, dass sich ein elektrisches Feld ausbildet, welches die Elektronen von der Oberfläche verdrängt. Es bildet sich eine Verarmungszone aus. Die Ausbildung dieser Raumladungszonen wird zusätzlich durch die Anlagerung von oxidierenden bzw. reduzierenden Gasen aus der umgebenden Atmosphäre beeinflusst. Adsorbiert ein Sauerstoffatom auf der Oberfläche der sensitiven Schicht, so wird dem Leitungsband

ein Elektron entzogen, da Sauerstoff ein oxidierendes Gas ist. Die Oberflächenladung nimmt zu und die Leitfähigkeit des Halbleiters nimmt ab. Bei reduzierenden Gasen gibt das Adsorbat ein Elektron an das Leitungsband ab und der Leitwert erhöht sich. Durch die Ausbildung der Raumladungszone entsteht eine Verbiegung der Bänder (siehe Abbildung 1). Deren Verlauf kann

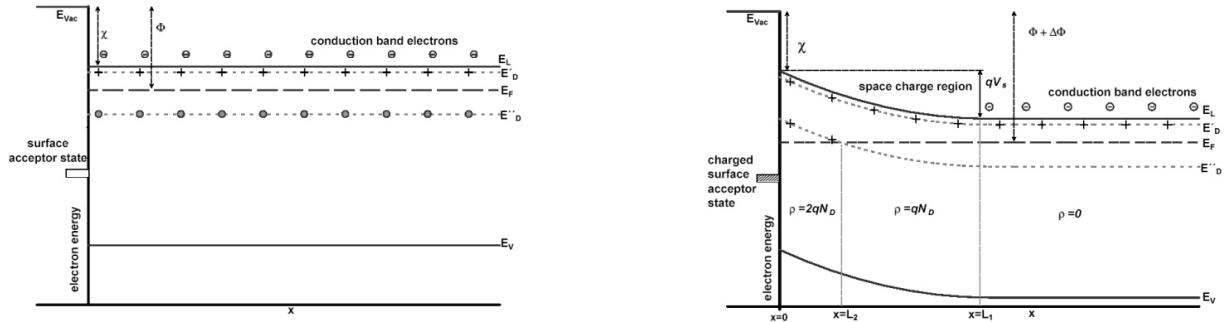


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung der Bandverbiegung

mit Hilfe der Poisson-Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \quad (1)$$

$\Phi$  = el. Potential,  $\rho$  = Ladungsdichte im Bulk,  $\varepsilon_r$  = Dielektrizitätskonstante des Halbleiters,  $\varepsilon_0$  = el. Feldkonstante

Sie liefert die Höhe der Schottky-Barriere:

$$V_{schottky} = \frac{e \cdot N_i \cdot L_A^2}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \quad (2)$$

$N_i$  = Ionendichte in der Raumladungszone,  $L_A$  = Abschirmlänge,  $\varepsilon_r$  = Dielektrizitätskonstante des Halbleiters,  $\varepsilon_0$  = el. Feldkonstante

### 5.1.3 Polykristalline Strukturen

Da der Einfluß der Störung des Gitters an der Oberfläche auf die Leitfähigkeit des Bulks nur sehr gering ist, werden bei der Herstellung von Sensoren keine Einkristalle verwendet, sondern polykristalline, poröse Schichten. Hierdurch wird die spezifische Oberfläche des Sensormaterials stark erhöht, ebenso wie der Effekt der Leitwertänderung bei Gasangebot. Zwischen den einzelnen Körnern bilden sich Potentialbarrieren aus, deren Ausprägung durch Anlagerung von oxidierenden bzw. reduzierenden Gasen beeinflusst wird.

Wie stark die auftretenden Korngrenzeneffekte sind, hängt vom Grad der Versinterung der Körner ab.

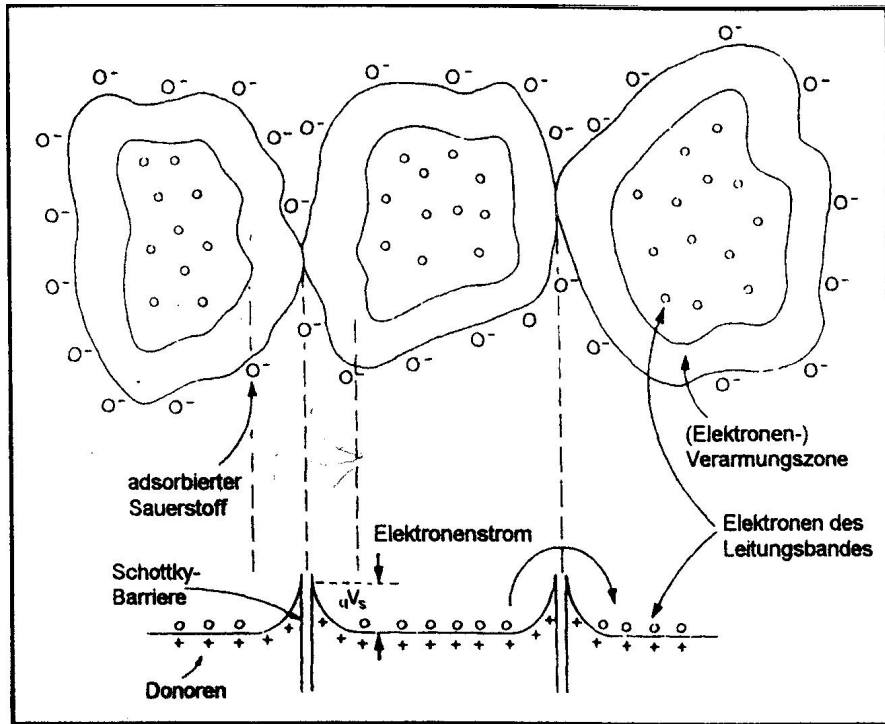


Abbildung 2: Modell zur Erklärung intergranularer Kontaktwiderstände

## 5.2 Adsorptionsprozesse

Die Adsorption von Gasen an einer Oberfläche kann auf unterschiedliche Weisen stattfinden. Man unterscheidet hierbei meist zwei Prozesse:

- die Physisorption
- die Chemisorption

Bei der **Physisorption** werden die Gasmoleküle durch Van-der-Waals-Kräfte an die Oberfläche des Adsorbats gebunden. Die Bindung durch Physisorption ist relativ schwach (weniger als  $\approx 0,3\text{eV/Teilchen}$ ) und reversibel - eine chemische Reaktion findet nicht statt. Die Bedeckungsrate hängt stark von der Temperatur ab. Je höher die Temperatur, desto niedriger die Bedeckung.

Bei der **Chemisorption** hingegen gehen Gasmolekül und die Atome der Oberfläche eine chemische Bindung ein. Hierbei werden oftmals Bindungen der Kristalloberfläche aufgebrochen, so daß sich Valenzbindungen bilden können. Die Bindungsenergie liegt über  $\approx 0,7\text{eV/Teilchen}$ . Oft geht der Chemisorption die Physisorption der Gasmoleküle voraus.

Zur Erklärung des Adsorptionsverhaltens dienen Modelle, die den Zusammenhang zwischen Partialdruck eines Gases und der Oberflächenbedeckung beschreiben:

- **Langmuirsche Adsorptionsisotherme**

Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme ist der einfachste Modellansatz zur Beschreibung der Oberflächenbedeckung. Sie beruht auf den folgenden drei Annahmen:

1. Die Adsorption führt höchstens zu einer Monolage adsorbierter Teilchen.
2. Die Adsorptionenthalpie ist für alle Adsorptionsplätze gleich und hängt nicht vom Bedeckungsgrad ab.
3. Zwischen den adsorbierten Teilchen bestehen keine Wechselwirkungen. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen adsorbiert oder wieder desorbiert wird, hängt nicht davon ab, ob die benachbarten Adsorptionsplätze besetzt sind oder nicht.

Für hohe Partialdrücke konvergiert die Oberflächenbedeckung gegen einen Grenzwert. Im Falle der Chemisorption sind diese Bedingungen am Besten erfüllt.

- **BET-Isotherme**

Die BET-Isotherme berücksichtigt die Möglichkeit, dass die erste Schicht adsorbierter Teilchen zur Adsorption von weiteren Gasmolekülen zur Verfügung steht. Über jedem Adsorptionsplatz kann sich also eine Säule adsorbierter Teilchen aufbauen. Zwischen diesen Säulen besteht keine Wechselwirkung. Die Oberflächenbedeckung kann beliebig weit ansteigen. Multimolekulare Adsorption wird besonders bei der Physisorption beobachtet.

- **Freundlich Adsorptionsisotherme**

Die empirisch gefundene Freundlich Isotherme beschreibt Systeme mit starker Adsorption, bei denen die Gleichartigkeit der Adsorptionsplätze nicht mehr gegeben ist. Die Adsorptionenthalpie nimmt mit steigender Bedeckung logarithmisch ab. In vielen Systemen wird diese Isothermenform im Bereich sehr niedriger Konzentrationen experimentell gefunden. Bei höheren Konzentrationen weichen die experimentellen Befunde meist von der Freundlichschen Adsorptionsisothermen ab.

## 5.3 Impedanz-Spektroskopie

### 5.3.1 Beschreibung sinusförmiger Signale

In der Wechselstromlehre werden sinusförmige Signale analytisch als Zeiger in der komplexen Zahlenebene (Gauß'sche Zahlenebene) dargestellt. Durch die Beschreibung als komplexe Zahl ist ein sinusförmiges Signal hinreichend beschrieben. Komplexe Größen sind auf unterschiedliche Weisen darstellbar:

1. durch kartesische Koordinaten (Realteil  $\text{Re}(Z)$  und Imaginärteil  $\text{Im}(Z)$ )
2. durch Polarkoordinaten (Betrag des Vektors und Winkel zwischen Vektor und x-Achse)

Beide Darstellungsformen sind mathematisch äquivalent und können ineinander umgerechnet werden.

Legt man eine Wechselspannung an eine Probe an, so fließt durch sie ein Wechselstrom. Der funktionale Zusammenhang zwischen Strom und Spannung ist die Impedanz (der Scheinwiderstand). Analog dem Ohmschen Gesetz der Gleichstromlehre gilt:

$$\underline{Z} = \frac{\underline{U}}{\underline{I}} \quad (3)$$

Die Impedanz ist, wie auch Wechselstrom und -spannung, eine komplexe Größe.

### 5.3.2 Wirk- und Blindwiderstand

Der Wirkwiderstand  $R$  (ohmscher Widerstand) ist ein elektrischer Widerstand der keine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom verursacht. Beim Blindwiderstand hingegen tritt eine Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung auf. Legt man z.B. eine Wechselspannung an eine Kapazität oder an eine Induktivität, so verschieben sich die dazugehörigen Ströme um  $+90^\circ$  bzw.  $-90^\circ$ . Impedanzen, die kapazitive oder induktive Anteile enthalten, sind demnach abhängig von der Kreisfrequenz:

$$\underline{Z} = \underline{Z}(\omega) \quad (4)$$

	$\underline{Z}$	$Re(\underline{Z})$	$Im(\underline{Z})$
Ohmscher Widerstand	$R + i \cdot 0$	R	-
Kapazitiver Widerstand	$0 + \frac{1}{i\omega C}$	-	$-\frac{1}{\omega C}$
Induktiver Widerstand	$0 + i\omega L$	-	$\omega L$

Tabelle 1: Wirk- und Blindwiderstände

Die in diesem Praktikum untersuchten Halbleitersensoren enthalten neben ohmschen fast ausschließlich kapazitive Anteile. Um die Darstellung zu erleichtern, wird das Vorzeichen des Imaginärteils der Impedanz umgekehrt:

$$Z^* = Re(\underline{Z}) - iIm(\underline{Z}) \quad (5)$$

Dadurch liegen alle Funktionsgraphen im ersten Quadranten.

### 5.3.3 Impedanzspektren

Wird die Impedanz einer Probe bei verschiedenen Kreisfrequenzen vermessen, so erhält man ein Impedanzspektrum. Da die Impedanz aus Real- und Imaginärteil besteht, wäre eine vollständige Darstellung der gesamten Information dreidimensional. Um die Impedanzspektren besser auswerten zu können, trägt man statt dessen die drei Projektionen auf die Flächen des Koordinatensystems auf (siehe Tabelle 2).

	x-Achse	y-Achse
Nyquist-Plot	Re(Z)	-Im(Z)
Real-Plot	log( $\omega$ )	Re(Z)
Imaginär-Plot	log( $\omega$ )	-Im(Z)

Tabelle 2: Auftragung der Messgrößen in den verschiedenen Plots

Häufig ist es erwünscht aus den Impedanzspektren einer Probe ein Ersatzschaltbild aus realen Bauteilen abzuleiten. Dies ist nur bei einfachen Spektren möglich. Kompliziertere Spektren sind häufig mehrdeutig.

Der Nyquistplot einer einfachen RC-Parallelschaltung zeigt für ideale Bauelemente einen exakten Halbkreis in der komplexen Ebene. Dieser und der dazugehörige Real- und Imaginärplot sind in den Abbildungen 3 zu sehen. Aus diesen Spektren lassen sich sehr einfach die Parameter der Schaltung bestimmen:

- Schnittpunkte mit der Abszisse im Nyquist-Plot

Die Schnittpunkte des Halbkreises liegen zum einen im Nullpunkt des Koordinatensystems, zum anderen wird die Abszisse im Punkt R, welcher der Größe des verwendeten ohmschen Widerstands entspricht, geschnitten. Dies erklärt sich aus dem Wechselstromverhalten von Kondensatoren. Für hohe Frequenzen stellt ein Kondensator einen kleinen Widerstand dar, für kleine Frequenzen einen sehr großen Widerstand. Im Nyquistplot finden sich im Bereich des Schnittpunktes R die niederfrequenten Impedanzen, bei welchen der Kondensator auf Grund seines hohen Widerstandes kaum noch zur Stromleitung beiträgt - der Stromfluss erfolgt also im Wesentlichen über den ohmschen Widerstand.

- Maximalwert im Real-Plot

Wie oben beschrieben erfolgt im niederfrequenten Bereich der Stromfluss ausschließlich über den ohmschen Widerstand. Dies lässt sich natürlich auch im Realplot ablesen, in dem der Graph für niedrige Frequenzen gegen den Wert von R geht.

- Scheitelpunkt im Nyquist-Plot

Die zum Scheitelpunkt des Halbkreises gehörige Kreisfrequenz steht mit der Zeitkonstante des RC-Gliedes in Zusammenhang:

$$\omega_p = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RC} \quad (6)$$



Bei dieser Frequenz beträgt die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung  $45^\circ$ , d.h. Real- und Imaginärteil der Impedanz sind gleich groß.

- Maximum im Imaginär-Plot

Das Maximum des Imaginärplots liegt bei  $\omega_p$ .

Schaltet man mehrere RC-Glieder in Reihe (siehe Bild 4), so erscheinen im Nyquistplot auch mehrere Halbkreise - für jedes RC-Glied einer. Die Parameter der Schaltungselemente können wie bei einem einfachen RC-Kreis bestimmt werden. Eine deutliche Auflösung der einzelnen RC-Kreise zeigt sich allerdings nur, wenn die Zeitkonstanten der RC-Glieder um mehrere Größenordnungen auseinander liegen. Ansonsten gehen die Halbkreise und Peaks ineinander über, wie in Abbildung 5 zu sehen ist. Um den für ein RC-Element charakteristischen Halbkreis vollständig darzustellen, muss die Peakfrequenz  $\omega_p$  sehr viel kleiner als die höchste Messfrequenz und sehr viel größer als die niedrigste Messfrequenz sein.

$$\omega_{max} \gg \omega_p \gg \omega_{min} \quad (7)$$

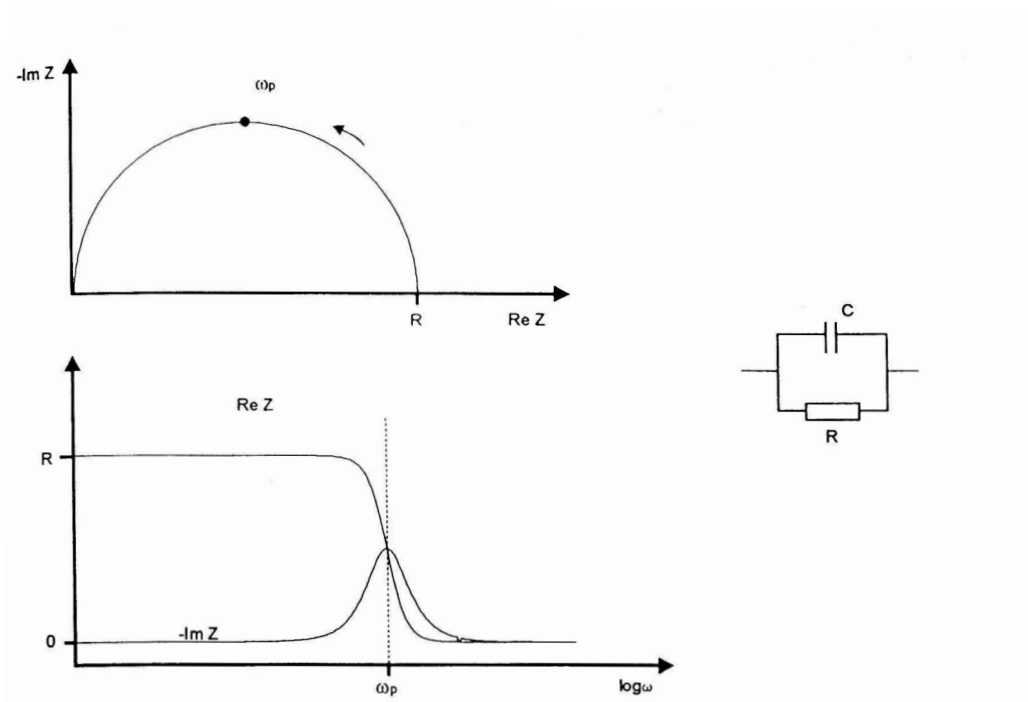


Abbildung 3: Einfacher RC-Kreis

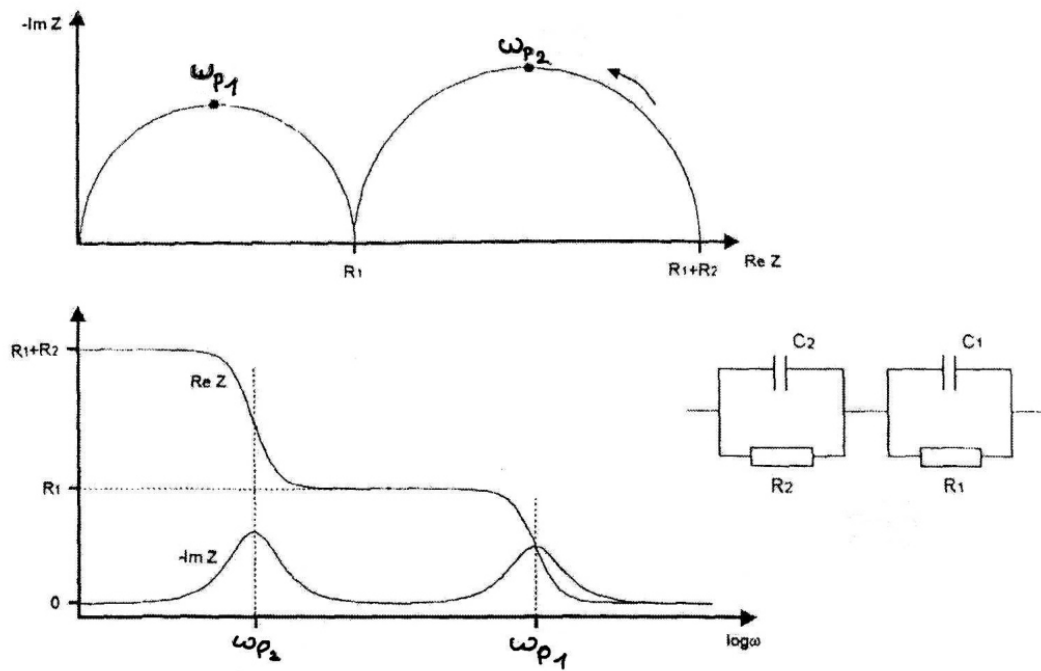


Abbildung 4: Doppelter RC-Kreis mit stark unterschiedlichen Zeitkonstanten

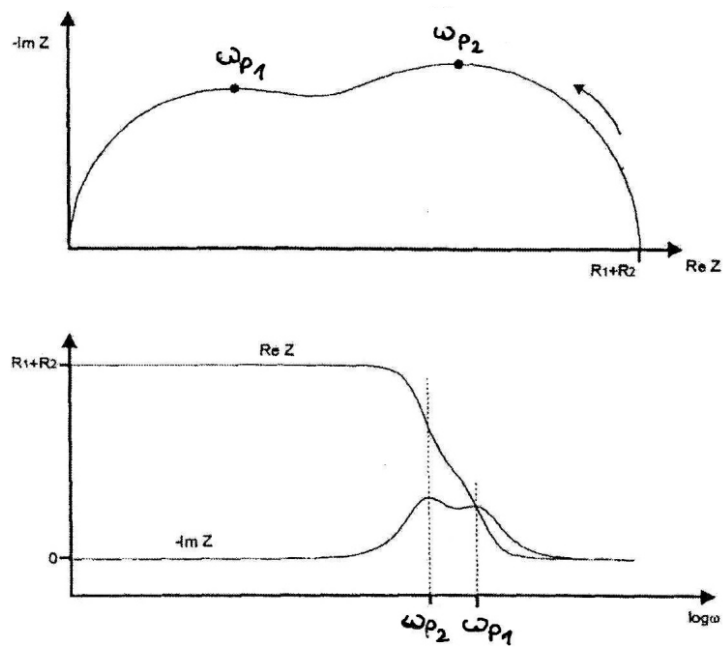


Abbildung 5: Doppelter RC-Kreis mit ähnlichen Zeitkonstanten

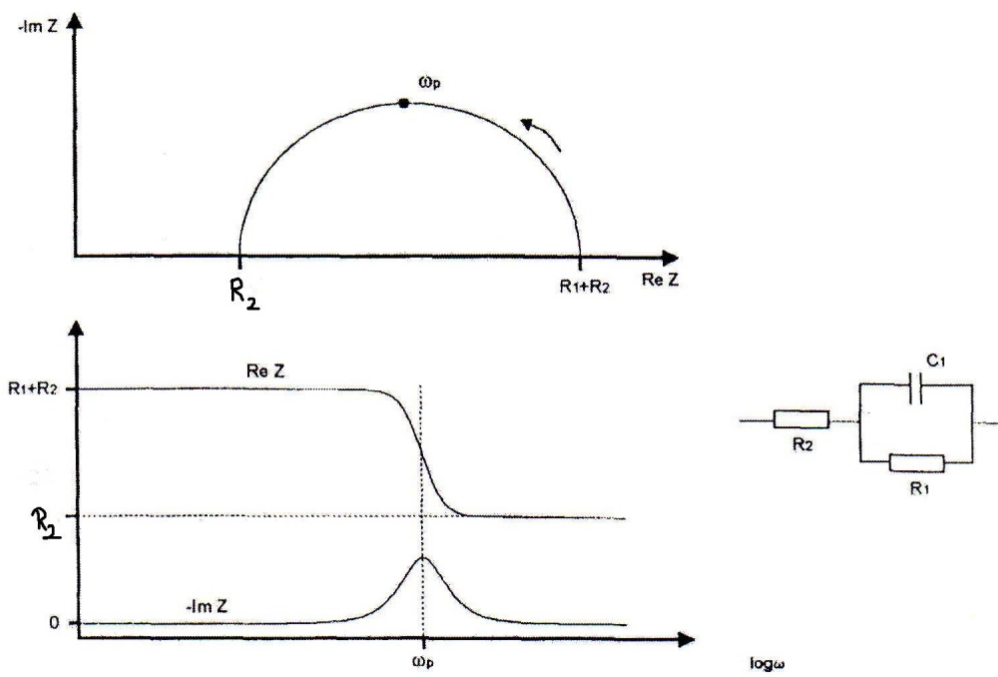


Abbildung 6: Einfacher RC-Kreis mit vorgeschaltetem Widerstand

### 5.3.4 Distributed elements

Die Annahme idealer Bauteile ist nur innerhalb eines begrenzten Frequenzbereichs gerechtfertigt. So zeigen reale Bauteile ab Frequenzen im Bereich von MHz starke Abweichungen vom Idealverhalten, wie z.B. Streukapazitäten von Widerständen oder Induktivitäten der Verkabelung. Solche Abweichungen vom Idealverhalten können durch die Kombination mehrerer idealer Bauelemente beschrieben werden.

Anders hingegen ist es, wenn man die Impedanzspektren von Elektrolysezellen oder dielektrischen Festkörperproben betrachtet. Hier wird die makroskopische Messgröße Impedanz sehr stark durch das Zusammenwirken mikroskopischer Vorgänge beeinflusst. Diese mikroskopischen Prozesse variieren innerhalb gewisser Grenzen und führen so zu einer Verschmierung der gemessenen Impedanz. Im Folgenden werden verschiedene Ursachen, die zu einer Verzerrung der Impedanzspektren führen, aufgeführt:

- Eine Festkörperprobe ist in der Praxis für gewöhnlich zwischen zwei Elektroden angeordnet, die eine flächenmäßige Ausdehnung haben. Sind die Elektroden uneben und zusätzlich die Probe inhomogen (amorph oder polykristallin), so hat jeder mögliche Strompfad andere elektrische Eigenschaften.
- Auch Ionenwanderungsprozesse können zu einer Verzerrung der Spektren führen. Die Umgebung jedes Ions ist unmöglich exakt gleich und durch das Anlegen eines elektrischen Feldes, wird diese Umgebung zusätzlich beeinflusst. Diese Parameter beeinflussen die Energiebarrieren, welche die Ionenwanderung bestimmen ("Hopping-Modell").

Die häufigsten Abweichungen in den Impedanzspektren sind Verzerrungen der auftretenden Halbkreise (siehe Bild 8). Diese lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen. Nach unten gezogene Halbkreise (depressed semicircles) oder zur Seite geneigte Halbkreise (skewed arcs).

Zur Beschreibung dieser Erscheinungen werden zusätzlich zu den Impedanzen der idealen Bauelemente weitere frequenzabhängige Impedanzen eingeführt. Diese empirisch gefundenen Impedanzen werden constant phase elements (CPE) genannt. Mathematisch werden die hier beschriebenen Verzerrungen wie folgt formuliert:

depressed semicircles

$$Z = \frac{R}{1 + (i\omega\tau)^\phi} \quad (8)$$

skewed semicircles

$$Z = \frac{R}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (9)$$

Mischfall

$$Z = \frac{R}{(1 + (i\omega\tau)^\phi)^\beta} \quad (10)$$

Durch die Faktoren  $\beta$  und  $\phi$  wird die Abweichung vom Idealverhalten beschrieben.

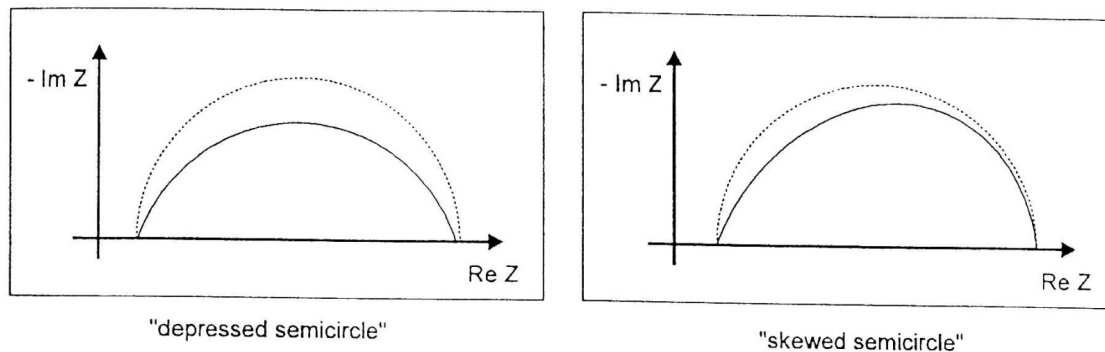


Abbildung 7: semicircles

## 5.4 Impedanzmessung

Zur Messung der Impedanzspektren wird ein Frequency response analyzer (FRA) verwendet. Das Funktionsprinzip soll hier kurz beschrieben werden.

Das Eingangssignal  $Y_{in}$  des FRA wird mit seinem Ausgangssignal  $Y_{out}$  zur so genannten Transferfunktion  $T$  verknüpft.

$$T = \frac{Y_{out}}{Y_{in}}$$

Die Linearität der Probe ist eine wichtige Voraussetzung, da nur dann auf ein sinusförmiges Eingangssignal ein sinusförmiges Ausgangssignal folgt. Definiert man bei einer bestimmten Frequenz den Strom  $I(\omega)$  als Eingangssignal und die Spannung  $U(\omega)$  als Ausgangssignal, so ergibt die Transferfunktion gerade die Impedanz des Systems:

$$T(\omega) = Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)}$$

Der hier verwendete FRA bestimmt die Impedanz durch Korrelation der Probenantwort mit zwei synchronen Referenzsignalen. Davon ist eines in Phase mit dem sinusförmigen Eingangssignal, das andere ist zu diesem um  $90^\circ$  verschoben.

Ein wichtiges Merkmal dieses Messverfahrens ist, daß die Transferfunktion schon nach Durchlaufen von nur einem Schwingungszug des Eingangssignals durch die Probe angegeben werden kann. Die Genauigkeit der Messung erhöht sich allerdings mit der Anzahl der integrierten Schwingungszüge.

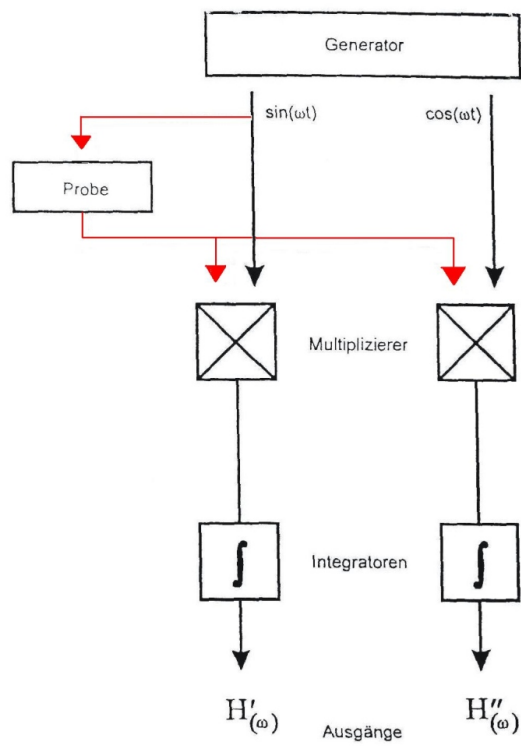


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines FRA

## B1 Impedanzspektroskopische Untersuchungen von elektrokeramische Materialien

L.G.J. de Haart  
 Institut für Energieverfahrenstechnik  
 Forschungszentrum Jülich GmbH

### Einleitung

Die Messung von komplexen Widerständen mit Wechselstrommethoden (Impedanzspektroskopie) stellt eine sehr wichtige Methode zur Untersuchung von Grenzflächen- und Volumeneigenschaften von Materialien dar. Bei der Untersuchung von Grenzflächen (Elektrodenprozessen) können Adsorptions- und Reaktionsgeschwindigkeiten (Durchtrittswiderstand) und Doppelschichtkapazitäten bestimmt werden. Bei der Untersuchung von Volumeneigenschaften können Leitfähigkeiten (ionische und elektronische) in Festkörpern bestimmt werden, aus denen z.B. Ladungsträgerbeweglichkeiten (Diffusionskonstanten) berechnet werden können. Wichtig ist auch die Bestimmung von Korngrenzeeffekten (Größe, Widerstand und Kapazität von inneren Grenzflächen).

Diese Eigenschaften besitzen unterschiedliche Frequenzabhängigkeiten und lassen sich dafür durch das Anlegen von Wechselspannungen mit verschiedenen Frequenzen (Frequenzbereich:  $10^{-5}$  bis  $10^6$  Hz) auftrennen.

### Theorie

Die Definition der Impedanz wird anhand Bild 1 erläutert. Wird ein System mit einer kleinen Wechselspannung ( $U(\omega)$ ), die durch die Amplitude  $U_0$  und die Kreisfrequenz  $\omega$  ( $= 2\pi f$ ) charakterisiert ist,

$$U(\omega) = U_0 \cdot \sin(\omega t) = U_0 \cdot e^{i(\omega t)} \quad (1)$$

angeregt, so fließt durch das System ein Wechselstrom, der im allgemeinen gegenüber der Spannung um den Phasenwinkel  $\phi$  verschoben ist:

$$I(\omega) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi) = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi)} \quad (2)$$

$I_0$  ist dabei die Amplitude des Wechselstromes.

Die Impedanz  $Z$  bzw. der Wechselstromwiderstand des Systems folgt aus dem Ohmschen Gesetz:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z_0 \cdot e^{i\phi} = Z_0 \cos\phi - i Z_0 \sin\phi \quad (3)$$

$Z_0$  ist dabei der Betrag oder Modulus der Impedanz. Der Term  $Z_0 \cos\phi$  ( $= Z'$ ) wird Realteil und der Term  $Z_0 \sin\phi$  ( $= Z''$ ) Imaginärteil der Impedanz genannt.

In vielen Fällen läßt sich die frequenzabhängige Gesamtimpedanz eines realen Systems durch wenige einfache Bauelemente wie Widerstand, Kapazität und Induktivität beschreiben, wobei eine geeignete Kombination dieser Elemente in Parallel- oder Serienschaltung zu wählen ist. Die Gesamtimpedanz der Kombination von Bauelementen ist wie bei Gleichstrommessungen über die Kirchhoffschen Gesetze berechenbar.

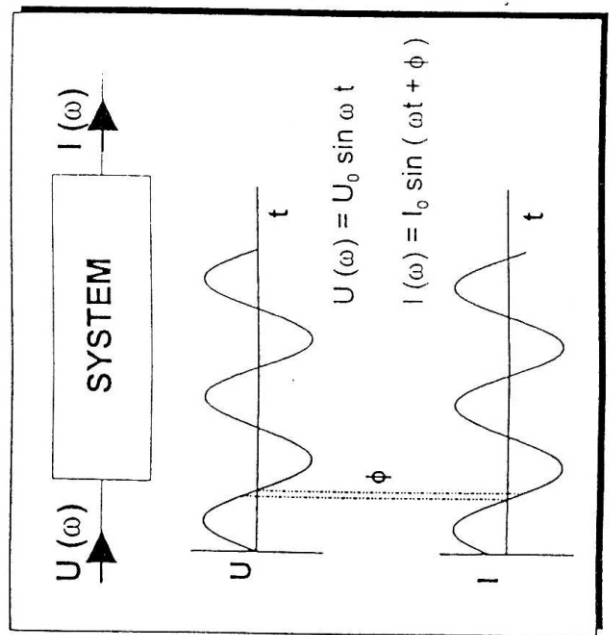


Bild 1. Prinzip der Impedanz

Für die Impedanz  $Z_T$  zweier in Serie geschalteter Impedanzen  $Z_1$  und  $Z_2$  gilt:

$$Z_T = Z_1 + Z_2 \quad (4)$$

Für eine Parallelschaltung ergibt sich:

$$\frac{1}{Z_T} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (5)$$

Im folgenden wird zuerst die Frequenzabhängigkeit einfacher Bauelemente erklärt:

1. Ohmscher Widerstand  $R$  Strom und Spannung sind in Phase:  $Z_R = R$  (6)
2. Kapazität  $C$  eines Kondensators Der Strom eilt der Spannung um den Phasenwinkel  $90^\circ$  voraus:  $Z_C = \frac{1}{i\omega C}$  (7)
3. Induktivität  $L$  einer Spule Die Spannung eilt dem Strom um den Phasenwinkel  $90^\circ$  voraus:  $Z_L = i\omega L$  (8)

Die Impedanz eines Widerstands ist frequenzunabhängig. Die Impedanz des Kondensators und der Spule ist frequenzabhängig und rein imaginär.

Um Informationen über das dynamische Verhalten des untersuchten Systems graphisch darzustellen, müssen zwei Komponenten der Impedanz als Funktion der Frequenz ( $\omega/2\pi$ ) aufgetragen werden. Die Auftragung der Impedanz in der komplexen Zahlenebene (Realteil  $Z'$  gegen Imaginärteil  $-Z''$ ) wird Ortskurve genannt. Die Auftragung des Betrags und des Phasenwinkels der Impedanz gegen den Logarithmus der Frequenz ist unter dem Namen Bode-Diagramm bekannt.

Für die Serienschaltung eines Ohmschen Widerstands  $R$  und einer Kapazität  $C$  ergibt sich die Gesamtimpedanz mit Hilfe der Gl. (6) und (7) nach Gl. (4) zu:

$$Z_{RC-S} = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (9)$$

Für die Parallelschaltung ergibt sich die Gesamtimpedanz nach Gl. (5) zu:

$$\frac{1}{Z_{RC-P}} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (10)$$

Bild 2 zeigt die Ortskurven und die Bode-Diagramme der beiden Schaltungen. Die Ortskurve für die Serienschaltung (s. Bild 2A) entspricht einer Geraden parallel zur Imaginärachse, die bei hohen Frequenzen auf der Realachse bei dem Wert für den Ohmschen Widerstand  $R$  endet. Der Verlauf des Phasenwinkels im Bode-Diagramm (s. Bild 2B) zeigt, daß man bei niedrigen Frequenzen ein kapazitives Verhalten ( $\phi = 90^\circ$ ) bekommt und bei hohen Frequenzen ein ohmsches ( $\phi = 0^\circ$ ).



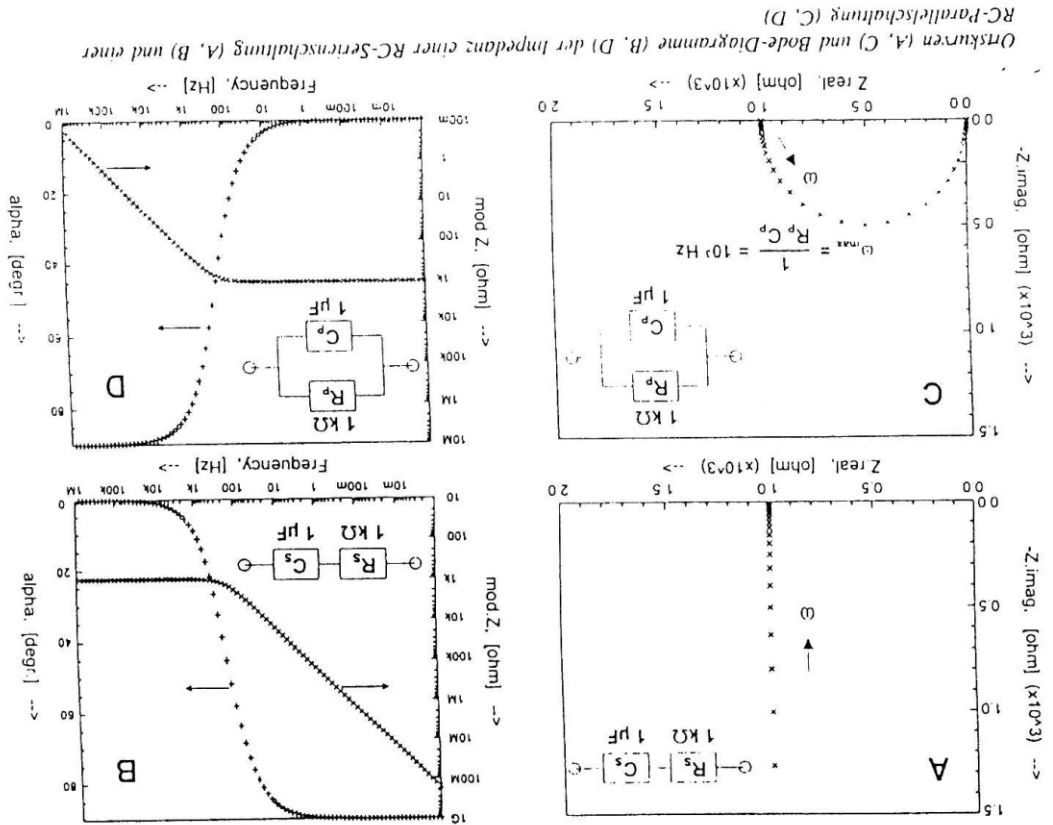


Bild 2. Ortskurven (A, C) und Bode-Diagramme (B, D) der Impedanz einer RC-Serienschaltung (A, B) und einer RC-Parallelschaltung (C, D)

Die Ortskurve für die Parallelschaltung zeigt einen Halbkreis (s. Bild 2C). Für sehr kleine Frequenzen (Grenzfall = Gleichstrom) sperrt der Kondensator und der Strom fließt über den Widerstand. Für sehr hohe Frequenzen wird der Kondensator kurzgeschlossen; es fließt ein Verschiebestrom über den Kondensator. Sowohl Real- als auch Imaginärteil sind Null. Bei mittleren Frequenzen fließt der Strom sowohl über den Ohmschen Widerstand als auch über den Kondensator. Es entsteht der typische Halbkreis mit einem Maximum des Imaginärteils bei der Frequenz  $\omega_{max} = 1/RC$ . Die mit dieser Frequenz korrespondierenden Zeit ( $1/\omega_{max}$ ) wird als RC-Zeit der Parallelschaltung bezeichnet und ist charakteristisch für die im System ablaufende elektrischen Prozesse.

Laufen in einem System mehrere Prozesse ab, bestimmt die Differenz der RC-Zeiten ob man in der Ortskurve die verschiedenen Prozesse voneinander unterscheiden kann. Eine Serienschaltung von zwei Parallelschaltungen von Widerständen und Kapazitäten (dargestellt durch  $(R_1C_1)(R_2C_2)$ ) gibt zwei RC-Zeiten:  $R_1C_1$  und  $R_2C_2$ . Bild 3 zeigt die Ortskurven und die Bode-Diagramme der Impedanzen dieser Schaltungen für zwei Fälle. Im ersten Fall ist die Differenz der RC-Zeiten  $10^3$  s ( $R_1 = 1\text{ k}\Omega$ ;  $C_1 = 1\text{ }\mu\text{F}$ ;  $R_1C_1 = 10^3$  s;  $R_2 = 1\text{ k}\Omega$ ;  $C_2 = 1\text{ mF}$ ;  $R_2C_2 = 1$  s). Im zweiten Fall beträgt die Differenz nur  $10$  s ( $R_1, C_1$ , und  $R_2$  als vorhin;  $C_2 = 10\text{ }\mu\text{F}$ ;  $R_2C_2 = 10^2$  s). Für den ersten Fall zeigt die Ortskurve zwei gut getrennte Halbkreise (s. Bild 3A). Bei hohen Frequenzen macht sich nur der schnelle Prozess bemerkbar woraus der erste Halbkreis mit  $\omega_{max,1} = 10^3$  Hz entsteht. Der langsame Prozess zeigt sich bei den niedrigen Frequenzen. Dieser Halbkreis mit  $\omega_{max,2} = 1$  Hz ist allerdings um den Wert  $R_1$  entlang der Realachse vom Ursprung weg verschoben. Bei sehr niedrigen Frequenzen sperren beide Kondensatoren ( $C_1$  und  $C_2$ ) und die Impedanz des Systems berechnet sich aus der Summe der beiden Widerstände  $R_1$  und  $R_2$ . Im zweiten Fall (die Differenz der RC-Zeiten ist  $10$  s) laufen beide Prozesse fast gleich schnell ab und in der Ortskurve (s. Bild 3C) kann man gerade noch zwei Halbkreise erkennen, die sich zum größten Teil überlagern.

**Meßprinzip und Auswertung**

Heutzutage stehen zur Durchführung von Impedanzmessungen sog. Frequenzganganalytoren zur Verfügung. Diese Geräte generieren Wechselspannungen definierter Frequenz und Amplitude, womit das System angeregt wird. Die Antwort des Systems (Spannung und Strom) werden an den Analysator zurückgegeben. Hier werden die Phasenverschiebung und der Betrag der Impedanz bestimmt. Jede Frequenz wird einzeln gemessen. Durch das Durchlaufen eines bestimmten Frequenzbereichs erhält man letztendlich das Impedanzspektrum. Die üblichen Frequenzganganalytoren können Wechselspannungen in einem Frequenzbereich von  $10^3 - 10^6$  Hz mit Amplituden im Bereich von  $1 - 10^3$  mV generieren. Mit diesen Geräten ist es möglich, Impedanzen in einem Bereich von  $10^2$  bis  $10^8$   $\Omega$  zu bestimmen. Die Meßergebnisse bekommt man entweder in einer graphischen Darstellung

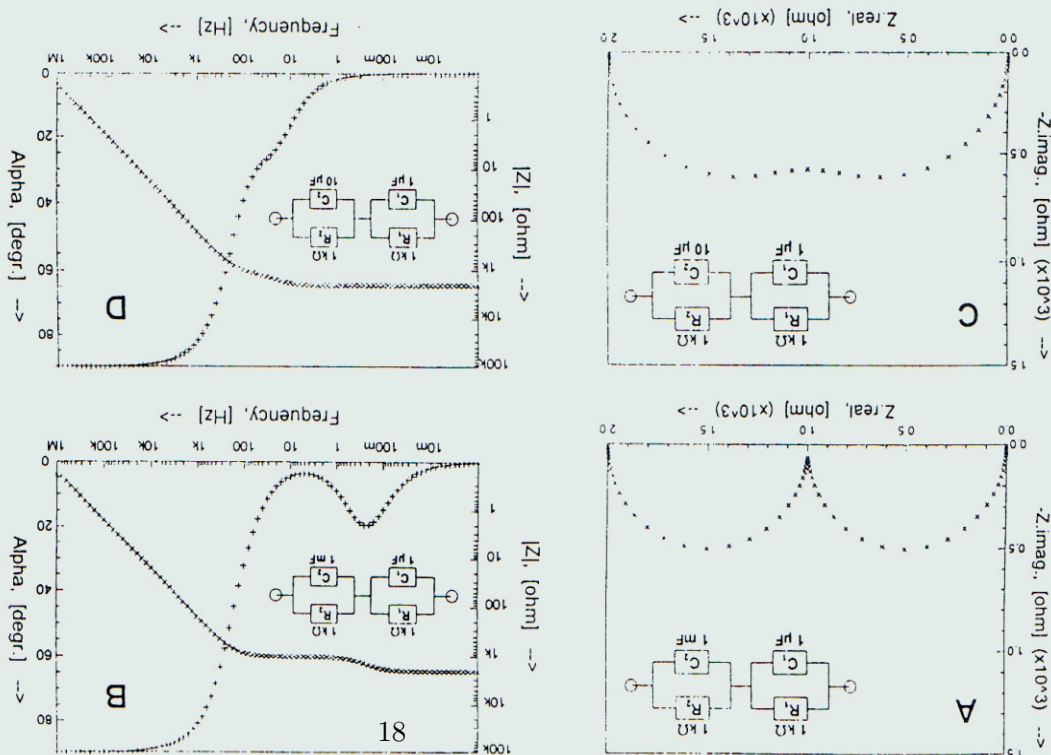


Bild 3.

Ortskurven (A, C) und Bode-Diagramme (B, D) der Impedanz der Schaltung (RC)(RC) mit verschiedenen Zeitkonstanten

(Ortskurve, Bode-Diagramm) direkt von einem an das Gerät angeschlossenen Plotter, über einen Rechner (mit geeigneter Software) oder in tabellarischer Form (Frequenz, Modulus, Phasenwinkel, Realteil, Imaginärteil) als Ausdruck oder in einer Datei.

Bei Untersuchungen an elektrokeramischen Materialien besteht das System, dessen Impedanz gemessen werden soll, aus der jeweiligen Probe (Elektrolyt) und zwei Elektroden. Die Meßanordnung ist in Bild 4 schematisch dargestellt. Die beiden Elektroden werden mit Stromleitungen versehen, über die das System durch den Wechselspannungsgenerator des Frequenzganganalysators angeregt wird. Die Spannung zwischen den Elektroden des Systems wird an den Analysator über zwei Potentialleitungen zurückgegeben. Mit dem System in Serie ist ein Meßwiderstand  $R_m$  im Stromkreis geschaltet. Der Spannungsabfall über  $R_m$  der proportional zum Strom ist, wird ebenfalls an den Analysator zurückgegeben.

Bild 5 zeigt eine Meßanordnung für die Untersuchung von Grenzflächen (Elektrodenprozesse) unter potentiostatischer Kontrolle. Die Potentialdifferenz (Gleichspannung) zwischen der zu untersuchenden Elektrode (Arbeitselektrode: A in Bild 5) und einer Referenzelektrode (R in Bild 5) wird durch den Potentiostaten kontrolliert. Dies bedeutet, daß die vom Frequenzganganalysator generierte Wechselspannung über den Potentiostaten auf die Probe gegeben wird (die Wechselspannung überlagert die Gleichspannung des Potentiostats). Der Potentiostaat liefert dem Frequenzganganalysator die Spannung (zwischen Arbeits- und Referenzelektrode) und den Strom (fließt in der Zelle zwischen Arbeits- und Gegenelektrode) zurück.

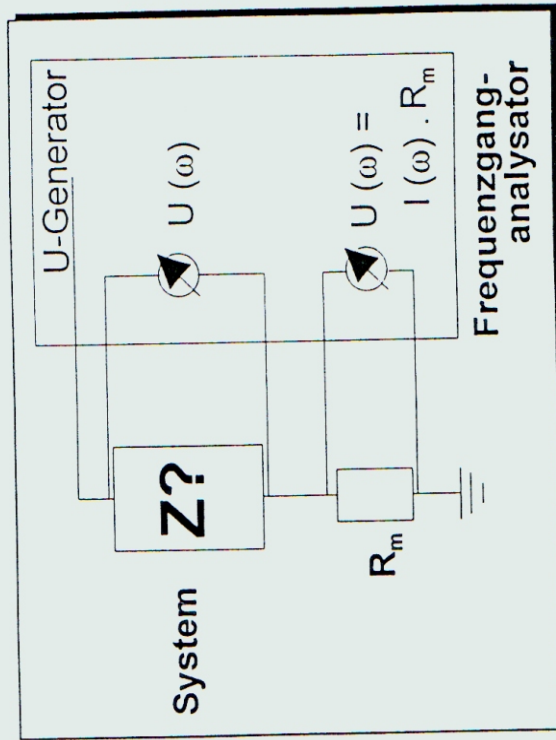


Bild 4.

Meßanordnung für Impedanzspektroskopie

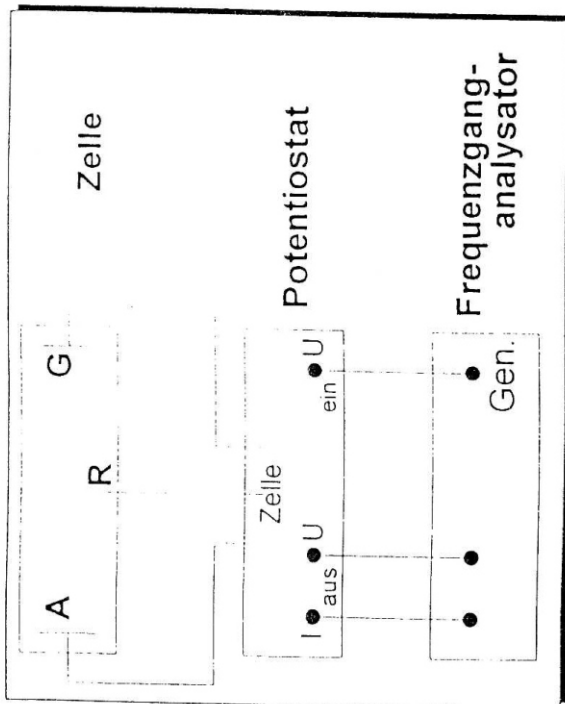


Bild 5. *Meßanordnung für Impedanzspektroskopie unter potentiostatischer Kontrolle*

Bei der Durchführung der Impedanzmessungen muß man darauf achten, daß die Meßgeräte selbst einen Einfluß auf das Ergebnis haben können (z.B. induktive und kapazitive Effekte von Bauelemente des Potentiostaten). Außerdem verhalten sich elektrochemische Systeme nicht immer ideal, d.h. es können Abweichungen von der linearen Abhängigkeit der Spannung vom Strom (Ohmsches Gesetz) auftreten. Deshalb muß man mit sehr kleinen Spannungsamplituden (5 - 20 mV) arbeiten. Darüberhinaus können in den Zuleitungen Induktivitäten auftreten, die sich besonders bei den hohen Frequenzen im Impedanzspektrum bemerkbar machen können. Der Frequenzbereich in dem man Informationen über das Impedanzverhalten des Systems mißt, hat deshalb eine obere Grenze bei 10 - 50 kHz. Bei niedrigen Frequenzen sollte man bedenken, daß für die Ermittlung eines Meßpunktes bei 10<sup>-4</sup> Hz fast 14 Stunden benötigt werden. Während dieser Zeit muß das System stabil sein und es dürfen keine Störungen (z.B. Netzschwankungen) auf das System einwirken.

Wie oben bereits erwähnt läßt sich die frequenzabhängige Gesamtimpedanz eines realen Systems durch eine geeignete Kombination von elektrischen Bauelementen wie Widerstand, Kapazität, Induktivität, etc. in Parallel- und/oder Serienschaltung, das sog. Ersatzschaltbild, beschreiben. Die gemessenen Impedanzspektren werden ausgewertet, indem man diese durch berechnete Impedanzspektren anpasst (anfitet). Hierfür stehen heutzutage einige

Computerprogramme zur Verfügung, die über eine nicht-lineare Kleinstquadrat-Methode die gemessenen Spektren anhand von Ersatzschaltbildern simulieren können.

Bild 6A zeigt eine schematische Darstellung eines Systems, das aus einem Festelektrolyten (Ionenleiter) und zwei identischen Elektroden mit Zuleitungen besteht. In Bild 6B ist ein mögliches vereinfachtes Ersatzschaltbild für dieses System dargestellt. Für ein solches Festelektrolyt-System erhält man meist drei kapazitive Anteile und zwar die geometrische Kapazität, die Korngrenzenkapazität und die Elektrodenkapazität.

Die geometrische Kapazität C<sub>g</sub> des Ionenleiters ist abhängig von der Abmessung der Probe (L: Elektrolytdicke; A: Elektrodenoberfläche) und ihrer relativen Dielektrizitätskonstante ε<sub>r</sub>:

$$C_g = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{L} \quad (11)$$

ε<sub>0</sub> ist dabei die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Parallel zu der geometrischen Kapazität ist der Volumen- oder Bulkwiderstand R<sub>b</sub> des Festelektrolyten. Aus R<sub>b</sub> läßt sich die spezifische Elektrolyteifähigkeit σ berechnen mit:

$$\sigma = \frac{L}{A R_b} \quad (12)$$

Neben dem Bulkwiderstand hängt die Leitfähigkeit eines polykristallinen Festkörpers auch von dem Ladungstransport über Korngrenzen ab. Vor allem bei niedrigen Temperaturen und kleinen Körnern kann sich der Korngrenzenwiderstand R<sub>gb</sub> (gb = 'grain boundary') deutlich von dem Bulkwiderstand unterscheiden. Parallel zu R<sub>gb</sub> liegt die Korngrenzenkapazität C<sub>gb</sub>. Diese Kapazität kann z.B. durch die Ausbildung einer Phase an den Korngrenzen hervorgerufen werden, die sich von der Volumenphase der Körner unterscheidet.

Die an den Grenzflächen Elektrode/Festelektrolyt ablaufenden elektrochemische Reaktionen verursachen den Durchtrittswiderstand R<sub>ct</sub> (ct = 'charge transfer') und die Aufladung bzw. Entladung der Doppelschicht wird durch die Doppelschichtkapazität C<sub>dl</sub> (dl = 'double layer') beschrieben.

Wie oben bereits erwähnt ist eine Unterscheidung der verschiedenen Volumen- und Grenzflächenprozesse im Impedanzspektrum nur möglich, wenn die einzelnen Transportvorgänge sehr verschiedene Zeitkonstanten (RC-Zeiten) besitzen. Bei vielen Festkörperionenleiter ist dies oft durch die sehr unterschiedlichen Kapazitätswerte gegeben (C<sub>g</sub> = 10<sup>-12</sup> F, C<sub>gb</sub> = 10<sup>-6</sup> F und C<sub>dl</sub> = 10<sup>-4</sup> F). In diesem Fall ist der Unterschied der Zeitkonstanten groß genug um eine gute Trennung der einzelnen Vorgänge hervorzurufen. Das Impedanzspektrum müßte daher drei einzelne Halbkreise zeigen (s. Bild 6C). Bei realen Proben erhält man dennoch selten ein derartiges Impedanzspektrum.

Bei der Auswertung von gemessenen Impedanzspektren ist der erste Schritt die Anpassung des Spektrums an ein Ersatzschaltbild. Der nächste Schritt ist die Zuordnung der verwendeten Bauelemente zu den verschiedenen Volumen- und Grenzflächenvorgänge. Dabei muß man oft die Meßbedingungen variieren. So kann man z.B. durch die Änderung der Geometrie der Probe Volumen- von Grenzflächeneffekten unterscheiden, weil Volumeneffekte sowohl von

der Probedicke als auch von der Elektrodenfläche abhängig sind und Grenzflächeneffekten unabhängig von der Probedicke sind. Weiterhin besitzen die verschiedenen Transportvorgänge unterschiedliche Partialdruck- und Temperaturabhängigkeiten.

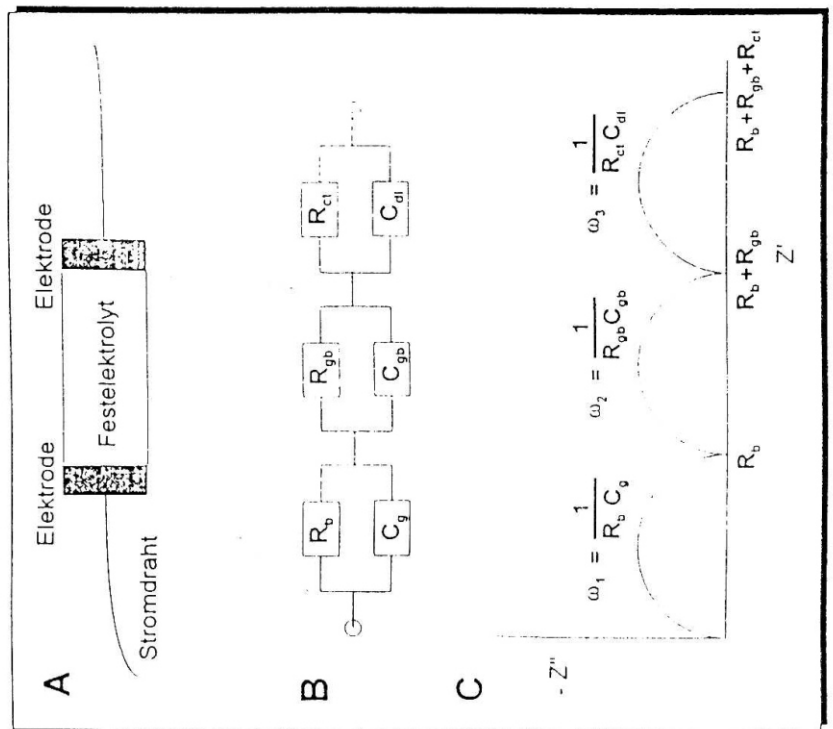


Bild 6. Ersatzschaltbild (B) für das Festelektrolyt-System (A) und Ortskurve der Impedanz (C)

Anwendungen

Das erste Beispiel zeigt Ergebnisse von Untersuchungen an dem System Au /  $\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  / Au [1]. Die hydratisierte Borfluorsäure ist ein Festkörper-Protonenleiter, d.h. in der festen Säure sind  $\text{H}^+$ -Ionen beweglich. Bild 7 zeigt die Bode-Diagramme der Impedanzen bei drei verschiedenen Temperaturen. Das Ersatzschaltbild in Bild 6b zur Messung verwendet wurde, konnte gegenüber dem Ersatzschaltbild in Bild 6a stark vereinfacht werden. Erstens ist der kapazitive Beitrag der Korngrenze so klein, daß man den Korngrenzenwiderstand nicht erkennen kann. Zweitens ist die Grenzfläche Au-Elektrode/Elektrolyt weder für die Protonen des Elektrolyten noch für die Elektronen der Elektrode durchlässig, d.h. sie ist vollständig blockierend. Dies ergibt einen unendlich hohen Wert für den Durchtrittswiderstand, d.h. die Grenzfläche kann elektrisch durch eine reine Doppelschichtkapazität ( $C_{dl}$ ) beschrieben werden.

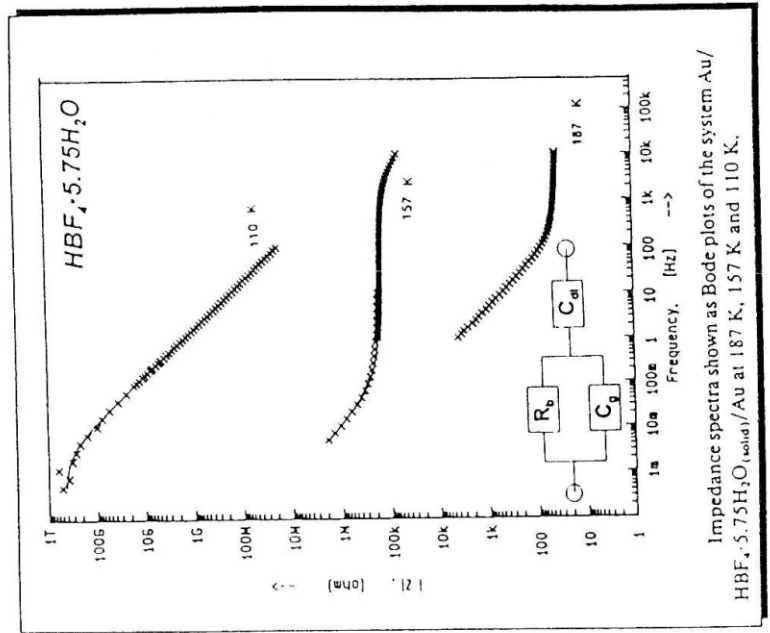


Bild 7. Impedanzspektren eines Ionenleiters zwischen blockierenden Elektroden [1]

Damit ergibt sich das in Bild 7 dargestellte Ersatzschaltbild. Allerdings ist es auch nur bei 157 K möglich, alle drei Elemente des Ersatzschaltbildes ( $C_1$ ,  $R_1$  und  $C_{ai}$ ) zu erfassen. Durch die Temperaturabhängigkeit des Bulkwiderstands ändert sich die RC-Zeit so daß bei 110 K nur  $R_1$  und  $C_1$  und bei 187 K nur  $C_{ai}$  und  $R_1$  bestimmt werden können. Aus diesen Messungen konnte die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit bestimmt werden, aus der man einiges über den Mechanismus des Protonentransports lernen konnte.

Das zweite Beispiel zeigt den Einfluß der Korngröße in einem polykristallinen Festelektrolyt am Beispiel des System Pt, Luft /  $(ZrO_2)_{0,15}(YO_1,5)_{0,15} / Pt$ , Luft [2] auf die Gesamtleitfähigkeit des Systems. Das Yttriumstabilisierte Zirkonoxid ist ein bekannter Sauerstoffionenleiter. Bild 8 zeigt die Ortskurven von Impedanzmessungen von drei Proben mit unterschiedlichen Korngrößen. Wegen der Begrenzung des Meßbereichs im hoch- und niederfrequenten Teil des Spektrums (Gerätebedingt) zeigen die Ortskurven nur einen vollständigen Halbkreis und nur die Ansätze für zwei weitere. Durch Variation der Probengeometrie (Verhältnis L/A) und des Sauerstoffpartialdrucks konnte man den vollständigen Halbkreis Korngrenzeffekten zuordnen. Bild 8 zeigt, daß der Korngrenzenwiderstand und der Korngrenzenkapazität mit zunehmender Korngröße abnehmen.

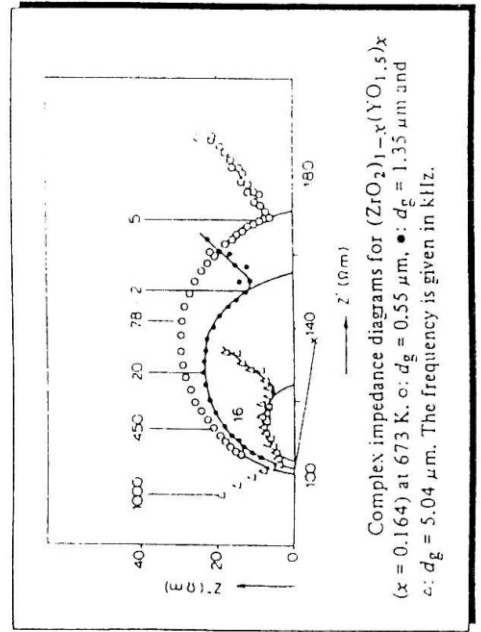


Bild 8. Impedanzspektrern eines polykristallinen Ionenleiters mit unterschiedlichen Korngrößen [2]

Das letzte Beispiel zeigt die Anwendung der Impedanzspektroskopie bei der Untersuchung von Ionentransportprozessen durch die Grenzfläche zwischen zwei identischen Festelektrolyten [3]. Die Meßsysteme sind in Bild 9 dargestellt. Das eigenliche System (cell I) besteht aus zwei gleich großen polykristallinen Proben des Sauerstoffionenleiters  $ZrO_2 - 9 \text{ mol \% } Y_2O_3$ , die jeweils mit einer Silberelektrode kontaktiert sind und aufeinander gepreßt werden. Zum Vergleich wurde das Impedanzverhalten einer polykristallinen Probe zwischen zwei Silberelektroden (cell II) gemessen. Bild 9 zeigt auch die Ortskurven der beiden Zellen. Die Vergleichszelle (eine Probe, oberes Spektrum) ergibt zwei Halbkreise, die Korngrenzeffekten bzw. Elektrodenvorgänge zugeordnet werden können. Die Zelle mit den zwei zusammen gepreßte Proben (cell I) ergibt in der Ortskurve bei hohen Frequenzen einen dritten Halbkreis. Diesen Halbkreis konnte man der Grenzfläche zwischen den beiden polykristallinen Proben zuordnen. Bild 10 zeigt die Ortskurve dieser Zelle bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken. Sowohl der Kapazität als auch der Widerstand der Grenzfläche sind unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Aus diesem Ergebnis hat man geschlossen, daß der Sauerstoffionentransport durch die Grenzfläche zwischen den beiden polykristallinen Proben über einen direkten Durchtritt von Sauerstoffionen läuft und nicht z.B. über gasförmigen Sauerstoff.

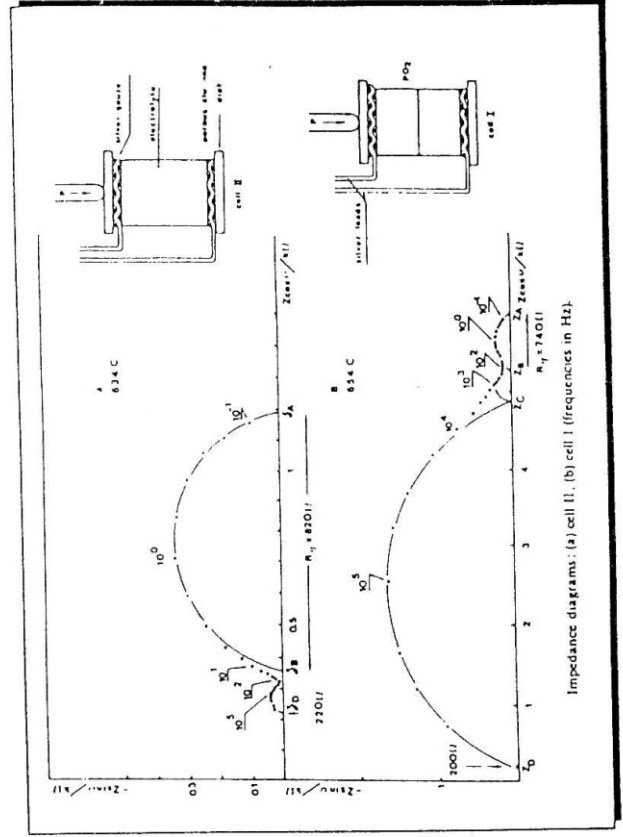


Bild 9. Grenzfläche zwischen zwei identischen Festelektrolyten [3]