

Polarisationsmechanismen in Festkörperelektrolyten

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes

von
Björn Martin
Saarbrücken
2007

Tag des Kolloquiums: 22.02.2008

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Schütze

Mitglieder des
Prüfungsausschusses: Prof. Dr.-Ing. habil. Herbert Kliem
Prof. Dr. rer. nat. habil. Reimund Gerhard
Prof. Dr. rer. nat. habil. Wulff Possart

Akademischer Mitarbeiter: Dr. rer. nat. Ulrich Schmid

Zusammenfassung

Strukturen aus Polyethylenoxid werden als Modellsystem eines Festkörperelektrolyten hergestellt. Die elektrischen Eigenschaften des Systems können durch thermische Platzwechsel von Ionen in einer Multi-Mulden Energiestruktur beschrieben werden. In einem diskreten, drei-dimensionalen Hopping-Modell werden deterministische sowie probabilistische Anteile zur Simulation dieses Modellsystems eingebunden. Es fluktuieren hierbei Ionen in der Energiestruktur über Potentialbarrieren zwischen zwei planparallelen Elektroden. Simulationsergebnisse zeigen, dass sowohl das stationäre als auch dynamische Verhalten des Systems von Elektrodeneffekten beeinflusst wird. So ist ein Kohlrausch-Verhalten des Polarisationsstromes auf diese Effekte zurückzuführen. Das Modell bildet eine Verbindung zwischen dielektrischen Messungen und Messungen des Oberflächenpotentials, welche mittels einer Raster-Kelvinsonde durchgeführt werden.

Abstract

Samples consisting of polyethylene oxide are prepared as a model system for solid electrolytes. The electrical properties of the systems can be described by thermally activated jumps of ions in a multi-well energy structure. Deterministic and probabilistic parts are included in a discrete, three-dimensional hopping model to simulate the model system. Here, ions fluctuate in the energy structure over potential barriers between two plane parallel electrodes. Results from the simulations show, that the stationary as well as the dynamic behavior of the system is influenced by electrode effects. Thus, a Kohlrausch behavior of the polarization current can be attributed to these effects. The model connects the dielectric measurements with measurements of the surface potential performed with a scanning Kelvin probe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Raumladungspolarisation	2
1.2	Dielektrische Antwort	4
1.3	Messmethoden zur Raumladungsbestimmung	6
1.4	Modellsysteme	7
1.5	Ziel der Arbeit	8
2	Proben	9
2.1	Verwendetes Polymer	9
2.2	Herstellung der Polymerlösungen	10
2.3	Herstellung von planparallelen Kapazitätsstrukturen	11
2.4	Proben zur Oberflächenpotentialbestimmung	12
3	Messsysteme	15
3.1	Messaufbauten für elektrische Messungen	15
3.1.1	Standard Messzelle	15
3.1.2	Frequenzbereichsmessung	16
3.1.3	Zeitbereichsmessung	17
3.2	Die Kelvin-Messsonde	24
3.2.1	Messprinzip	25
3.2.2	Oberflächenpotentiale in Isolatoren	28
3.2.3	Messaufbau	30
3.2.4	Messmethode	33
3.2.5	Abstandsregelung	34
3.2.6	Messprogramm	36
3.2.7	Auflösungsvermögen der Messapparatur	37
3.2.8	Kraft-Mikroskopie Kelvinsonde	40
4	Modelle	43
4.1	Drei-dimensionales Hopping-Modell	43

4.1.1	Methode der Spiegelladung	43
4.1.2	Doppelmuldenpotential	46
4.1.3	Multi-Mulden Energiestruktur	47
4.1.4	Deterministische Berechnung der Übergangsraten	48
4.1.5	Probabilistische dynamische Monte-Carlo Methode	49
4.1.6	Modell zur Oberflächenpotentialbestimmung	50
4.1.7	Positive und negative bewegliche Ladungsträger	52
4.1.8	Ladungsträgerinjektion und -extraktion	52
4.1.9	Permanente Dipolsysteme mit Raumladungspolarisation	55
4.1.10	Raumladungspolarisation mit induzierten Dipolen	56
4.2	Ein-dimensionales Kontinuum-Modell	57
4.3	Vergleich von Hopping- und Kontinuum-Modell	58
5	Elektrodeneffekte	61
5.1	Nominelle Dielektrizitätszahl	61
5.2	Relative Luftfeuchte und Dotierungskonzentration	64
5.3	Stationäre Eigenschaften	65
5.3.1	Systeme mit Kurzschluss der Elektroden	65
5.3.2	Systeme mit angelegtem äußeren Feld	70
5.4	Dynamische Eigenschaften	74
5.4.1	Zeitabhängige Polarisation $P(t)$	74
5.4.2	Polarisationsstromdichte $j(t)$	82
5.4.3	Simulationen mit positiven und negativen beweglichen Ladungsträgern	86
5.4.4	Polarisationshysteresen $P(E_a)$	88
6	Oberflächenpotentialbestimmung	91
6.1	Bestimmung der Raumladungsdichte	91
6.2	Stationäre Eigenschaften	94
6.2.1	Messung an einer Teststruktur ohne PEO	94
6.2.2	Einstellen des Gleichgewichtszustandes	96
6.2.3	Variation der angelegten Spannung bei Cu-Elektroden	99
6.2.4	Variation der Ionendichte bei Cu-Elektroden	102
6.2.5	Variation der Probenlänge bei Cu-Elektroden	105
6.2.6	Variation der angelegten Spannung bei Al-Elektroden	109
6.2.7	Variation der Ionendichte bei Al-Elektroden	110
6.3	Dynamische Eigenschaften	113
6.3.1	Probe mit Al-Elektroden und 0.01% LiClO_4 Dotierung	113

6.3.2	Probe mit Cu-Elektroden und 0.1% LiClO_4 Dotierung . . .	115
6.3.3	Variation der Probenlänge bei Cu-Elektroden und 0.1% LiClO_4 Dotierung	118
6.3.4	Undotierte Probe mit Cu-Elektroden	120
7	Zusammenfassung und Ausblick	123

Kapitel 1

Einleitung

Polyethylenoxid (PEO) hat sich in den letzten Jahren als Standard-Modellsystem eines ionenleitenden Festkörperelektrolyten etabliert. Hierbei wurden zahlreiche Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften, welche in dieser Arbeit im Vordergrund stehen, durchgeführt [11, 21, 41, 54, 78, 82, 123]. Neben den elektrischen Eigenschaften wurde aber auch die physikalische Struktur des PEO genauer beleuchtet [22, 25, 51, 85, 96, 103]. Zusätzlich sind thermische [30, 91] sowie auch optische Eigenschaften [46, 97, 105] betrachtet worden. Weiterhin standen mechanische [33, 128] und andere physikalische Eigenschaften [2, 107] im Blickpunkt des Interesses, welche aber hier nicht näher aufgeführt werden sollen.

Außer dem Verhalten von reinem PEO ohne jegliche Zusätze [130] werden in der Forschung auch Eigenschaften von PEO-Komplexsalzen [5, 8, 19, 24, 47, 48, 129], PEO-Kopolymeren [78, 104] sowie PEO-Systemen, in welche Nanopartikel eingebracht werden [23, 35, 59, 110], untersucht. Darüber hinaus werden weitere PEO-Derivate betrachtet, welche mit anderen Materialien versetzt sind [10, 44, 43, 98, 102, 106, 118, 132].

Technische Anwendung findet das PEO vor allem als Elektrolyt wie auch als Separator in Lithium-Ionen-Batterien [1, 53]. Dies ist begründet durch die hohe Ionenleitfähigkeit von dotiertem PEO nahe der Raumtemperatur ($\sigma > 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$). Weiterhin ist aufgrund der hohen Dielektrizitätszahl bei niedrigen Frequenzen eine Anwendung des PEO als Superkondensator denkbar [123, 122]. Auch die Möglichkeit der Nutzung als Feuchtigkeitssensor ist bei Verwendung von Dünnschichtfilmen möglich.

Aufgrund dieser Anwendungsgebiete ist es notwendig den Leitungsmechanismus im PEO näher zu charakterisieren. Dies kann im Frequenzbereich durch Impedanzspektroskopie, aber auch im Zeitbereich durch die Messung der Stromantwort des Systems auf einen Spannungssprung geschehen. Hierbei stellt sich heraus, dass der Leitungsmechanismus im PEO vorwiegend von einer Raumla-

dungspolarisation geprägt wird. Ionen können in dem Festkörper durch Hopping-Prozesse zwischen den Elektroden hin und her wandern. Jedoch spielen insbesondere bei kleinen Frequenzen bzw. langen Zeiten Elektrodeneffekte eine wichtige Rolle im Verhalten des Systems. Hierdurch wird die Bestimmung der Systemparameter erheblich erschwert. Obwohl eine Ladungsträgerinjektion durch Verwendung blockierender Elektroden nahezu vermieden werden kann, beeinflussen Spiegelladungen in den Elektroden das dielektrische Verhalten der Proben erheblich [74, 87], was oftmals in der Literatur übersehen zu werden scheint. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von äußeren Parametern wie der Temperatur, aber vor allem der relativen Luftfeuchtigkeit [71, 75, 123]. Diese beeinflussen das Verhältnis der amorphen sowie der kristallinen Phase, welche beide in reinem PEO vorkommen. Um somit reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, müssen die Umwelteinflüsse konstant gehalten werden. Des Weiteren ist die Einstellung eines Phasengleichgewichtes mit langen Wartezeiten verbunden.

Da der Leitungsmechanismus im PEO vorrangig durch eine Raumladungspolarisation geprägt ist, soll dieser Polarisationsmechanismus im Folgenden näher erläutert werden.

1.1 Raumladungspolarisation

Bei der Betrachtung von Raumladungseffekten spielen die Elektroden und Grenzschichten im Material eine entscheidende Rolle. Es soll davon ausgegangen werden, dass sich Ionen zwischen zwei Elektroden bewegen können, welche eine planparallele Kondensatoranordnung mit dem Abstand d bilden. Die Raumladungspolarisation ist zurückzuführen auf eine Ladungsträgerakkumulation nach Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an den Elektroden. Hierbei sollen die Elektroden blockierend, also für die Ionen undurchdringlich, sein. Somit wirkt auf die Ionen einerseits ein angelegtes elektrisches Feld, welches die Ionen zu den Elektroden treibt, und zum anderen die thermische Diffusion, welche gegen die Anhäufung der Ionen arbeitet. Dadurch entsteht unter Einfluss eines konstanten elektrischen Feldes ein Gleichgewichtszustand im System. Hierbei bildet sich eine Raumladungsdichte $\rho(z)$, welche nur von der Position z zwischen den Platten des Kondensators abhängt und somit ein Dipolmoment

$$p = \int_0^d z \cdot \rho(z) dz \quad (1.1)$$

hervorruft. Dieses bildet die nach außen hin messbare Polarisation P . Die Beschreibung dieser Effekte wird in einer Vielzahl von Veröffentlichungen näher

erläutert [15, 31, 67, 83, 84, 93, 115, 116].

Mittels dieser Annahmen kann der Prozeß der Raumladungspolarisation bei Betrachtung der komplexen Dielektrizitätszahl $\epsilon^*(\omega)$ bzw. der komplexen Leitfähigkeit $\sigma^*(\omega) = j\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega)$ in drei Frequenzbereiche unterteilt werden (Abbildung 1.1). Im Niederfrequenzbereich (Bereich *I*) gelangen die Ionen durch die Einwirkung des äußeren Feldes an die Elektroden und werden dort akkumuliert. Aufgrund der attraktiven Spiegelkräfte in den Elektroden und einer zusätzlich vorhandenen Gleichstromleitfähigkeit steigt ϵ_r'' zu kleineren Frequenzen hin an. In einem mittleren Frequenzbereich (Bereich *II*) ist es den Ionen möglich, sich zwischen den Elektroden hin und her zu bewegen und dem angelegten Feld zu folgen. Hier hat der Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätszahl ein lokales Maximum bei der Systemrelaxationsfrequenz ω_0 . Bei hohen Frequenzen schließlich (Bereich *III*) können die beweglichen Ionen dem angelegten Feld nicht mehr folgen und es tritt keine zusätzliche Polarisation durch deren Bewegung im Festkörper auf. In diesem Bereich ist ϵ_r'' sehr klein. Eine andere Möglichkeit der Unterteilung bietet die Zerlegung der Kurve in Abschnitte, welche einem Verhalten $\epsilon_r'' \propto \omega^\beta$ mit variierenden Exponenten β entsprechen.

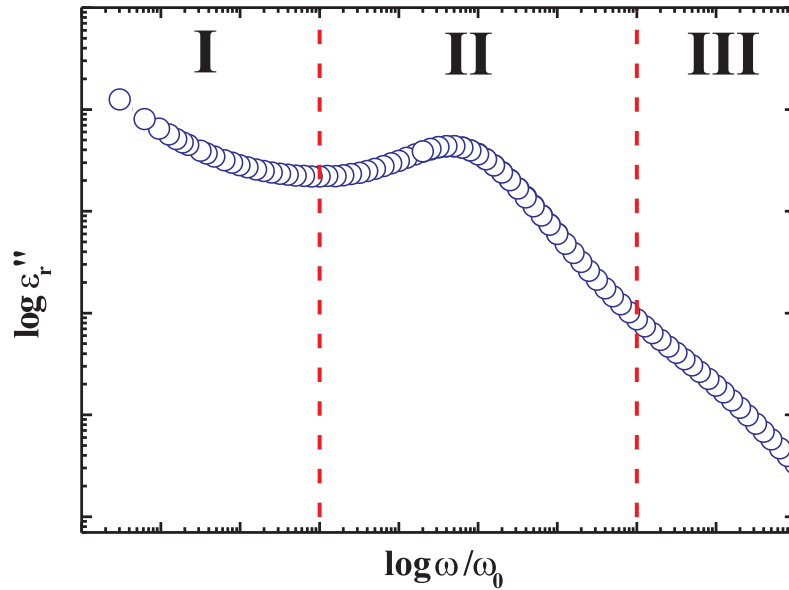


Abbildung 1.1: Unterteilung des Imaginärteils der komplexen Dielektrizitätszahl in drei Frequenzbereiche bei Systemen mit blockierenden Elektroden.

Auf der anderen Seite sind transiente Strom- oder Ladungsmessungen im Zeitbereich nach Anlegen eines Spannungssprunges möglich, welche äquivalent zu den Betrachtungen im Frequenzbereich sind. Hierbei zeigt die Stromantwort oftmals

keinen exponentiellen Verlauf, wie er bei einem Debye-Verhalten gefunden wird, sondern sie kann in Abschnitte mit $j \propto t^{-\alpha}$ unterteilt werden. Im Kleinsignalfall bei linearer Aussteuerung lassen sich die gefundenen Exponenten im Frequenz- und Zeitbereich direkt ineinander überführen, so gilt $\beta = \alpha - 1$. Dieses Verhalten ist bei einer Vielzahl von Materialien nachweisbar. Auch im PEO werden im Kurz- sowie im Langzeitbereich diese $t^{-\alpha}$ -Ströme mit unterschiedlichen Werten für den Exponenten gefunden [87, 123], daher soll auf dieses ungewöhnliche Verhalten folgend näher eingegangen werden.

1.2 Dielektrische Antwort

Ein ungewöhnliches zeitliches Verhalten der Polarisationsladung wurde erstmals im Jahre 1854 von R. Kohlrausch an der Leidener Flasche nach dem Abschalten einer äußeren Spannung gemessen [73]. Die Polarisation $P(t)$ des Systems nach einem Spannungssprung folgte hierbei im Zeitbereich einer gedehnten Exponentialfunktion

$$P(t) = P_0 \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\kappa \right) \right), \quad (1.2)$$

woraus sich eine Stromantwort

$$j(t) \propto t^{\kappa-1} \cdot \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\kappa \right) \quad (1.3)$$

bzw.

$$j(t) \propto t^{-\alpha} \quad (1.4)$$

berechnen läßt. Diese Zusammenhänge sind nach ihrem Entdecker als Kohlrausch-Relaxationen bekannt. Eine direkte Messung des Potenzgesetzes für den Polarisationsstrom gelang experimentell 1889 J. Curie [36] sowie 1907 E. v. Schweidler [109]. Daher wird das gefundene Gesetz auch als „Curie-v. Schweidler-Gesetz“ bezeichnet.

Seit der Entdeckung dieses Zeitverhaltens wurden unzählige Erklärungsversuche zu den Beobachtungen gegeben. Als mögliche Erklärung wurde schon von v. Schweidler eine Verteilung von Relaxationszeiten vorgeschlagen, welche aus der Unordnung im System resultiert. Für eine Beschreibung im Zeit- und Frequenzbereich gab K.W. Wagner eine Gaussverteilung von Relaxationszeiten an [126]. Im Jahre 1949 führte H. Fröhlich die Verteilung dieser Relaxationszeiten auf eine Verteilung von Barrierenhöhen in einem Doppelmuldenpotential zurück [50]. Hierbei

entspricht die Barrierenhöhe W_0 einer Aktivierungsenergie, welche mit der Relaxationszeit $\tau = \tau_0 \cdot \exp(W_0/kT)$ verknüpft ist. Des Weiteren kann das Verhalten aus Differential-Gleichungen mit zeitabhängigen Koeffizienten hergeleitet werden, was allerdings im Frequenzbereich zu zeitabhängigen Dielektrizitätszahlen $\epsilon_r^*(\omega, t)$ führt, welche messtechnisch nicht gefunden werden [69].

Aus Modellansätzen von Anderson [9] und Philips [101] wurde hingegen vor kurzem ein semi-klassisches Modell entwickelt, welches das beschriebene Zeitverhalten aufweist [62, 63]. Hierbei wird von Doppelmuldenpotentialen ausgegangen, welche eine kontinuierliche Verteilung von Zuständen aufweisen, womit eine Verteilung von Barrierenhöhen erreicht wird. Die Teilchen können hier durch Tunnelvorgänge wie auch durch thermisch aktiviertes Hopping über eine Potentialbarriere in die jeweils andere Potentialmulde gelangen. Im Falle einer verschwindenden Potentialbarriere aufgrund eines angelegten elektrischen Feldes fallen die Teilchen in die entsprechende Potentialmulde. Simulationen dieses Modells führen zu dem Kohlrausch-Verhalten des Stromes im Langzeitbereich. Bei einem anderen Ansatz wird die Verteilung der Höhen der Energiebarrieren auf eine Verteilung von Abständen zwischen zwei benachbarten elektronegativen Atomen (z.B. Sauerstoff in SiO_2 oder Al_2O_3 im amorphen Zustand) zurückgeführt [58, 68]. Diese Atome erzeugen Doppelmuldenpotentiale mit unterschiedlich hohen Energiebarrieren, in welchen Protonen fluktuieren können. Dies führt ebenfalls zu einem Kohlrausch-Verhalten des Polarisationsstromes.

Auch die Berechnung des Stromes in RC-Netzwerken kann zu einem solchen Verhalten führen [6]. Im Gegensatz zu dem exponentiellen Verhalten des Stromes bei einer einzigen RC-Kombination kommt es bei einer Hintereinanderschaltung mehrerer RC-Kombinationen zu langen Ladevorgängen, welche in einem Kohlrausch-Verhalten des Stromes resultieren. Eine unendlich lange Kette von RC-Kombinationen führt zu Strom $j \propto t^{-0.5}$, was einem Diffusionsverhalten entspricht.

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung dieses Systemverhaltens wird durch die Wechselwirkung in Systemen mit statistisch verteilten, permanenten Dipolen erreicht [66]. Die Dipolsysteme werden aus Doppelmuldenpotentialen gebildet, in welchen Ladungen thermisch aktiviert fluktuieren. Durch das Umklappen der Dipole resultiert nach Anlegen eines externen elektrischen Feldes ein Polarisationsstrom. Bei genügend hoher Dipoldichte und unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen der Dipole untereinander und mit ihren Spiegelladungen in den Elektroden, kann mittels einer numerischen Analyse ein Kohlrausch-Verhalten für den Polarisationsstrom nachgewiesen werden.

Ebenfalls die Simulation von Raumladungsrelaxationen kann zu einem $t^{-\alpha}$ -Verhalten des Polarisationsstromes führen [87]. Das Verhalten ist hierbei durch den Einfluss der Spiegelladungen in den Elektroden auf das Gesamtsystem zu erklären. Hierauf soll aber im späteren Verlauf der Arbeit näher eingegangen werden.

Es ist also zu sehen, dass das beschriebene Kohlrausch-Verhalten durch diverse Mechanismen erklärt werden kann, von denen in den vorangegangenen Betrachtungen nur ein Teil aufgeführt wurde. Es sollte hier nur gezeigt werden, dass es Versuche in mehrere Richtungen gibt, diese Prozesse zu beschreiben. Da jedoch dieses Systemverhalten in einer großen Anzahl von Materialklassen ermittelt wurde [58, 72, 70, 12, 123], äußerte A.K. Jonscher sogar die Vermutung, dass hinter den experimentellen Ergebnissen ein „universelles Gesetz“ steht [64].

1.3 Messmethoden zur Raumladungsbestimmung

Der Nachweis von Raumladungen vor den blockierenden Elektroden ist heute durch mehrere Standard-Methoden möglich, welche prinzipiell alle auf die Methode zurückgehen, wie sie von Collins [32] vorgeschlagen wurde. Die gemeinsame Charakteristik ist eine kurzzeitige Verschiebung der Raumladung durch eine äußere Störung. Diese Störung kann eine thermische Welle oder eine Druckwelle sein, welche zu einer zeitabhängigen Änderung der in den Elektroden induzierten Ladungen führt. Diese Ladungsänderung kann detektiert werden und führt durch geeignete Berechnungsverfahren zu der gesuchten Raumladungsverteilung. Eine Zusammenstellung dieser Methoden wurde von Ahmed und Srinivas gegeben [3].

Zu den thermischen Methoden gehören z.B. die Laser Intensity Modulation Method (LIMM) [76] und die Thermal Step Method [29]. Bei beiden Methoden wird eine Elektrode auf konstanter Temperatur gehalten, während die andere aufgeheizt wird. Dadurch entsteht eine Änderung der Temperatur in der Probe, welche zu einem pyroelektrischen Strom führt. Dieser erlaubt Rückschlüsse auf die Raumladungsverteilung.

Zusätzlich sind die akustischen Methoden zu erwähnen, bei denen ein Druckpuls erzeugt wird, welcher die Detektion der Raumladungen ermöglicht. Diese Methoden unterteilen sich z.B. in Pressure Wave Propagation (PWP) [7], Laser Induced Pressure Pulse (LIPP) [112, 111] oder Pulsed Electro Acoustic (PEA) bzw. Electrically Stimulated Acoustic Wave (ESAW) [79].

Einen anderen Weg zur Detektierung von Raumladungsverteilungen ermöglicht die Messung des Oberflächenpotentials in entsprechend präparierten Proben [88, 89]. Aus dem Potentialverlauf, welcher z.B. durch Messungen mit der Kelvin

Methode möglich ist, kann auf die interne Verteilung der Ladungen geschlossen werden.

1.4 Modellsysteme

Zur Beschreibung der Raumladungspolarisation in Festkörperelektrolyten existieren mehrere Modellansätze, die hier kurz erläutert werden sollen.

In makroskopischen Modellen werden zumeist die Feldstärke E und die Stromdichte j in Abhängigkeit gebracht [4, 15, 31, 67, 116]. Diese sind mittels Materialparametern wie Dielektrizitätszahl ϵ , Beweglichkeit μ , Ionendichte n und Diffusionskonstante D über entsprechende Feld- und Diffusionsgleichungen verknüpft. Dadurch ergeben sich so genannte Kontinuum-Modelle, für welche unter speziellen Randbedingungen eine geschlossene Lösung im Frequenz- und Zeitbereich angegeben werden kann. Die interne Ladungsverteilung sowie die resultierende Stromdichte nach einem Spannungssprung können im Falle der Raumladungspolarisation mit diesen Modellen hinreichend beschrieben werden. Jedoch ist die Einbeziehung von Elektrodeneffekten in diesen Modellansätzen schwierig.

Eine weitere Möglichkeit der Modellierung bilden RC-Netzwerke mit konzentrierten Bauelementen [6, 83, 84, 121]. Durch entsprechende Wahl der Widerstände R und der Kapazitäten C kann eine Verteilung von Relaxationszeiten und somit ein lang anhaltender Lade- bzw. Entladevorgang im Gegensatz zu dem Exponentialverhalten eines einzelnen RC-Gliedes erreicht werden. Die Ansammlung der Ladungen an den Elektroden aufgrund eines äußeren Feldes und der daraus resultierende Diffusionsstrom können mit diesen Modellen allerdings nur unzureichend beschrieben werden. Eine empirische Beschreibung dieses Verhaltens ist jedoch durch die Einbeziehung von frequenzabhängigen Impedanzen möglich [83, 84].

Weiterhin gelingt eine Beschreibung der Raumladungspolarisation durch mikroskopische Modellansätze. Hierbei werden einzelne Teilchen betrachtet, welche untereinander in Wechselwirkung stehen. Den heutigen Standard bilden die Hopping-Modelle [37, 40, 39, 38, 81, 117]. In diesen werden einzelne thermisch aktivierte Übergänge von Ladungsträgern innerhalb einer Energiestruktur betrachtet. Diese Übergänge werden mit einer bestimmten Hopping-Rate vollzogen, welche die Wahrscheinlichkeit eines Überganges innerhalb eines kleinen Zeitintervalls wiedergibt. Im einfachsten Fall bestehen die Systeme aus einem dreidimensionalen Gitter mit kubisch angeordneten Gitterplätzen und es sind nur Übergänge zu den nächsten Nachbarplätzen erlaubt.

Der Nachteil dieser Modelle liegt in der Regel darin, dass das betrachtete

System nur einen Teil des Gesamtsystems darstellt. Zur Erweiterung wird angenommen, dass periodische Randbedingungen vorliegen. Zusätzlich werden oftmals Wechselwirkungen nur zwischen den nächsten Nachbarn betrachtet. Der Einfluss von weitreichenden Wechselwirkungen und vor allem von Wechselwirkungen der Ionen mit den Elektroden geht dabei verloren. Ein drei-dimensionales Hopping-Modell, welches alle diese Teilaspekte berücksichtigt, wurde in einer früheren Arbeit entwickelt [124] und soll in den weiteren Betrachtungen als Grundlage dienen.

1.5 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Erklärung des ungewöhnlichen Zeit- bzw. Frequenzverhaltens von Festkörperelektrolyten. Unter der Annahme, dass das dielektrische Verhalten der Proben vorrangig durch Raumladungspolarisation bestimmt wird, soll der experimentell gefundene Polarisationsstrom $j \propto t^{-\alpha}$ mittels eines drei-dimensionalen Hopping-Modells beschrieben werden. Hierzu sollen die zeitlichen Verläufe der Polarisation und des Polarisationsstromes nach Anlegen eines Spannungssprunges in Abhängigkeit des Parameters Blockierschichtdicke betrachtet werden. Zusätzlich sollen die stationären und transienten Raumladungs- sowie Feldverteilungen im Inneren der Probe ermittelt werden. Der Einfluss der Spiegelladungen in den Elektroden auf das Gesamtsystem ist hierbei zu untersuchen.

Die Raumladungsverteilung, wie sie aus Simulationen gefunden wird, soll messtechnisch mittels der Raster-Kelvinsonde nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck wird der Oberflächenpotentialverlauf im PEO zwischen zwei Elektroden nach Anlegen einer externen Spannung gemessen. Vergleiche dieses Verlaufs mit Potentialverläufen, welche als Simulationsergebnis vorliegen, sollen die Raumladungen im Festkörperelektrolyten nachweisen. Auch ist durch diesen Vergleich eine Bestimmung des Vorzeichens und der Dichte der Ladungsträger im PEO möglich.

Kapitel 2

Proben

2.1 Verwendetes Polymer

Das in dieser Arbeit verwendete Polyethylenoxid (PEO) ist ein bei Raumtemperatur fester Polymerelektrolyt, welcher durch Polymerisation von Ethylenoxid hergestellt wird. Das zugehörige Monomer ist in Abbildung 2.1 (a) graphisch dargestellt.

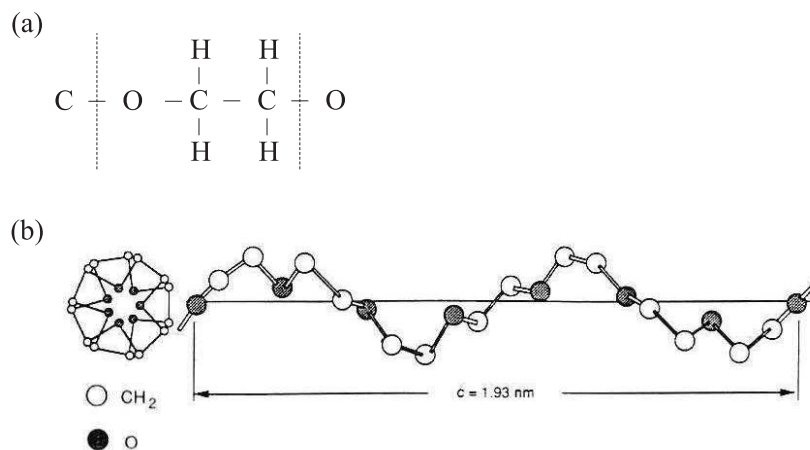


Abbildung 2.1: (a) Monomereinheit und (b) Helixstruktur des Polyethylenoxid.

Dieses Monomer bildet die Grundstruktur für lange Ketten, welche aus mehreren tausend Monomereinheiten bestehen können [53]. Die Ketten bilden eine 7/2 Helixstruktur, was bedeutet, dass sieben Ethylenoxid-Einheiten für zwei Umdrehungen der Struktur auf einer Länge von 1.93nm notwendig sind (Abbildung 2.1 (b)). Die Helixstruktur faltet sich hierbei lamellenförmig zusammen, wodurch im amorphen Festkörper kristalline Bereiche entstehen. Beim Aufbringen von dünnen Schichten aus einer wässrigen Lösung bilden sich beim Erstarren des Po-

lymers polygone Sphärolithe, deren Größe mit der Schichtdicke variieren kann (Abbildung 2.2). Der Schmelzpunkt des PEO liegt in etwa bei 336K, wobei dieser leicht vom Molekulargewicht abhängt.



Abbildung 2.2: Mikroskopaufnahme eines PEO Dünnschichtfilms mit aufgedampfter Al-Elektrode

Bei ersten Betrachtungen wurde angenommen, dass die Leitfähigkeit im Polymerelektrolyten durch die Bewegungen von Ionen in der Helixstruktur entsteht. Später wurde dann festgestellt, dass die amorphe Phase des Festkörpers über der Glasübergangstemperatur ($T_g \approx 208 \dots 213\text{K}$) hauptsächlich für die Ionenleitung verantwortlich ist [16]. Der Anteil des amorphen Bereiches kann dabei in Abhängigkeit der Temperatur variieren.

Das Polymer ist für verschiedene mittlere Molekulargewichte erhältlich, wobei die Leitfähigkeit geringfügig von diesem abhängt. Für die weiteren Betrachtungen wurde PEO mit einem Molekulargewicht von 400000 der Firma Aldrich verwendet. Zusätzlich können die PEO Proben mit verschiedenen Salzen, hier z.B. Lithiumperchlorat (LiClO_4), dotiert werden. Dadurch wird die Anzahl der frei beweglichen Ionen im Elektrolyten erhöht, was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt.

2.2 Herstellung der Polymerlösungen

Vor einer weiteren Verarbeitung wird das Polyethylenoxid, welches als Pulver vorliegt, in gereinigtem Wasser aufgelöst. Die Lösung wird bei einer Temperatur von etwa 323K mittels eines Magnetrührers vermischt. Trotz der erhöhten Temperatur muss das Gemisch mehrere Stunden bis Tage gerührt werden, bis sich das

PEO vollständig aufgelöst hat. Das Mischungsverhältnis beträgt hier zwischen 20g H₂O zu 1g PEO bis 20g H₂O zu 3g PEO, wodurch die Viskosität der Lösung beeinflusst wird. Diese ist für die später entstehende Schichtdicke der Proben relevant.

Bei Herstellung von dotierten Proben wird das Salz LiClO₄, welches auch als Pulver vorliegt, mit der Polymer-Wasser Lösung verrührt. Hier werden 0.01% bis 10% Gewichtsprozent an LiClO₄ in Bezug auf das PEO hinzu gegeben.

Ist die Lösung vollständig verrührt, wird diese zur Lagerung auf Einwegspritzen aufgezogen. Eine Lagerung über einen Zeitraum von etwa einem Jahr ist hierbei ohne eine Entmischung möglich. Eine spätere Weiterverarbeitung der Lösung ist dann vereinfacht, da beim Ausspritzen der Lösung ein Filter (5µm Porengröße, Firma Sartorius) verwendet werden kann, welcher die Lösung von Verunreinigungen und größeren ungelösten Restpartikeln befreit.

2.3 Herstellung von planparallelen Kapazitätsstrukturen

Zur Vermessung der elektrischen Eigenschaften von PEO Proben werden Strukturen hergestellt, welche die Geometrie eines Plattenkondensators aufweisen. Hierzu wird ein gesäuberter Glasträger oder ein Si-Wafer, welche als Substrat dienen, mit Al, Au oder Cu großflächig bedampft. Diese Fläche stellt die untere Elektrode dar.

Auf die bedampfte Fläche wird die entsprechende PEO Lösung mittels einer Lackschleuder aufgebracht, so dass die gesamte Fläche bedeckt ist. Die Probe ist dabei durch ein Vakuum auf dem Drehteller der Lackschleuder fixiert. Durch verwenden der verschieden viskosen Lösungen und Veränderung der Drehzahl zwischen 400 und 8000 Umdrehungen pro Minute, können Schichtdicken zwischen 500nm und 40µm hergestellt werden. Beim Starten der Lackschleuder wird nun das überschüssige Polymer weggeschleudert. Hierdurch entsteht eine dünne Schicht, welche sich nun gleichmäßig über das Substrat verteilt.

Die Probe wird dann in einem Ofen bei 323K mehrere Stunden getrocknet und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach werden auf dem Polymer Punkt-Elektroden durch Aufdampfen des entsprechenden Elektrodenmaterials durch eine Maske aufgebracht. Somit wird eine planparallele Kapazitätsstruktur erzeugt (Abbildung 2.3). Einen weiteren Vorteil hat die Verwendung von Si-Wafern als Substrat. Wird bei diesen nur die Hälfte des Substrates mit Metall bedampft, entsteht neben der Metall-Isolator-Metall (MIM) noch zusätzlich eine Metall-Isolator-Halbleiter (MIS) Struktur, welche für weiterführende Messungen verwendet werden kann. Bei diesen Proben muss zur Kontaktierung die Rück-

seite des Halbleiters abgeschliffen und zuerst mit Al dann zur Passivierung mit Au bedampft werden. Die Probe kann nun auf einem Messing- oder Kupferträger mittels Silberleitlack aufgeklebt werden. Die vorher bedampfte Fläche, welche als untere Elektrode der MIM-Struktur dient, kann direkt leitend mit der Platte verbunden werden. Gleiches gilt für Strukturen mit Glas als Substrat.

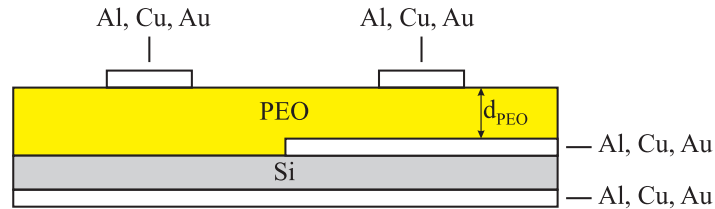


Abbildung 2.3: Planparallele Plattenstruktur zur Messung der elektrischen Eigenschaften.

2.4 Proben zur Oberflächenpotentialbestimmung

Die Herstellung der Strukturen zur Oberflächenpotentialbestimmung weicht geringfügig von der Herstellung der planparallelen Plattenstrukturen ab. Hier wird auf einen Glasträger mit sehr hohem spezifischen elektrischen Widerstand (Deckgläser Marienfeld, Dicke $150\ \mu\text{m}$, $\rho > 4 \cdot 10^{14}\ \Omega\text{cm}$) zuerst das Polymer aufgeschleudert, wie es zuvor beschrieben wurde. Hierbei werden Schichtdicken im Bereich von 500nm bis $1\ \mu\text{m}$ erzeugt. Danach werden auch diese Proben im Ofen getrocknet. Die Proben werden dann von oben mit Cu oder Al Elektroden bedampft, welche eine Breite von 8mm haben. Dadurch entsteht eine Struktur nach Abbildung 2.4. Die Elektroden haben standardmäßig einen Abstand von 1mm . Durch

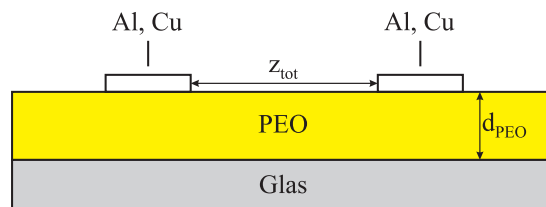


Abbildung 2.4: Schematische Struktur zur Messung des Oberflächenpotentials.

die gewählte Breite der Elektroden und den geringeren Abstand kann ein Feld, welches zwischen den Elektroden angelegt wird, in der Mitte der Elektroden als homogen angenommen werden. In Abbildung 2.5 ist eine solche reale Struktur

dargestellt. Die Kupferelektroden sind hier am linken und rechten Bildrand zu finden. In der Mitte befindet sich das Polymer zwischen diesen Elektroden.

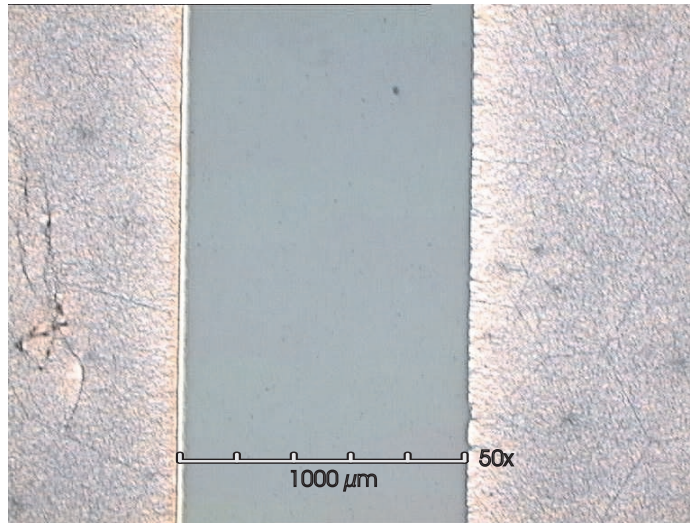


Abbildung 2.5: Reale Probenstruktur zur Messung des Oberflächenpotentials.

Durch Veränderung der Reihenfolge von Aufdampfen und Aufschleudern kann eine Struktur hergestellt werden, bei welcher die Elektroden dann unter der PEO Schicht zum liegen kommen.

Kapitel 3

Messsysteme

3.1 Messaufbauten für elektrische Messungen

Für elektrische Messungen im Frequenz- und auch im Zeitbereich werden verschiedene Systeme verwendet. Diese sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

3.1.1 Standard Messzelle

Zur Vermessung der elektrischen Eigenschaften der PEO-Proben wird eine Standardmesszelle verwendet (Abbildung 3.1). Hierzu wird ein luftdichtes Aluminiumgussgehäuse mit vier isolierten BNC-Buchsen zur potentialfreien elektrischen Kontaktierung versehen [125]. Jeweils zwei dieser Anschlüsse werden zusammengeführt und an Mikromanipulatoren mit Messingspitzen zur Probenkontaktierung angeschlossen. An die Buchsen können verschiedene Systeme für Messungen im Frequenz- und Zeitbereich angeschlossen werden, welche später vorgestellt werden. Zur Rauschminimierung ist das Gehäuse der Messzelle zusätzlich geerdet.

Da die elektrischen Eigenschaften der verwendeten Proben extrem von Umwelteinflüssen wie Temperatur und relativer Luftfeuchte abhängen, kann die Messzelle mittels Peltier-Elementen temperiert werden. Die Temperatur kann über einen PT100-Messfühler in der Messzelle und einen Messverstärker in eine Spannung umgewandelt werden. Mittels einer AD-Karte wird diese Spannung in einen PC eingelesen. Der Strom durch die Peltier-Elemente wird über eine DA-Karte und einen Leistungsverstärker eingestellt. Die eigentliche Regelung der Temperatur erfolgt digital im PC mit einem PID-Regelalgorithmus und ist so ausgelegt, dass die gewünschte Temperatur asymptotisch angefahren und ein Überschwingen vermieden wird. Zur Abfuhr der Wärme von den Peltier-Elementen wird das System an eine Wasserkühlung angeschlossen. Die Messzelle wird zudem mit einer Styroporummantelung auf konstanter Temperatur gehalten. Mit diesem System

ist eine Regelung der Temperatur zwischen 253K...333K mit einer Genauigkeit von $\pm 0.05\text{K}$ möglich.

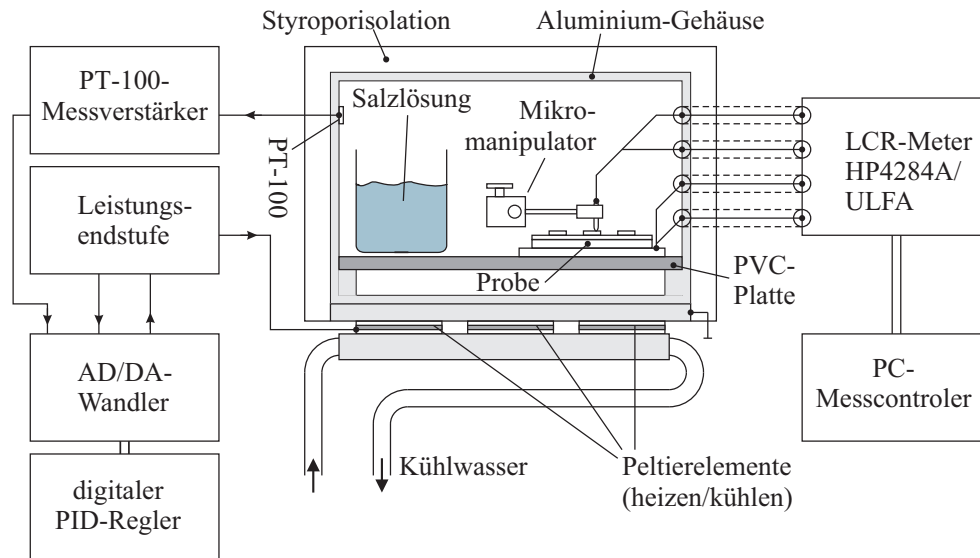


Abbildung 3.1: Standard Messzelle.

Zur Einstellung der relativen Luftfeuchte (relative humidity, r.h.) im Bereich 11%r.h....75%r.h. werden gesättigte Salzlösungen verwendet. Diese werden in einen Kunststoffbehälter gefüllt und dann in die Messzelle eingebracht. Eine Luftfeuchte von 0%r.h. wird entweder durch Silikagel oder aber besser durch die Erzeugung eines Vakuums eingestellt.

3.1.2 Frequenzbereichsmessung

Zur Vermessung der Proben im Frequenzbereich existieren für die verschiedenen Frequenzbereiche diverse Messsysteme. Bei kleinen Frequenzen zwischen $100\mu\text{Hz}$ und 1kHz wird ein am Lehrstuhl entwickelter Ultra Low Frequency Analyzer (ULFA) benutzt. Dieser ermöglicht mit einer Zweipunkt Messung die Detektion der komplexen Dielektrizitätszahl $\epsilon_r^*(\omega)$ in Abhängigkeit der Frequenz. Für höhere Frequenzen existiert für einen Frequenzbereich von 20Hz bis 1MHz das LCR-Meter HP4284A der Firma HP. Neuerdings wurde am Lehrstuhl ein zusätzlicher Impedance Analyzer 4294A der Firma Agilent angeschafft, welcher einen Frequenzbereich von 40Hz bis 110MHz abdeckt. Beide Systeme beruhen auf einer

Vierpunkt Messung und können wie auch das ULFA-System an die potentialfreien BNC-Buchsen der Standardmesszelle angeschlossen werden.

Für Messungen bei noch höheren Frequenzen im Bereich 1MHz bis 1.8GHz existiert ein zusätzlicher Impedance/Material Analyzer HP4291 der Firma HP. Dieser ist allerdings nicht mit der Standardmesszelle kombinierbar und muss mit einer eigenen Messzelle temperiert werden. Außerdem muss die hier vermessene Probe in Form einer Folie vorliegen, wodurch ein Vergleich mit den aufgeschleuderten Proben erschwert wird. Jedoch kann somit insgesamt ein Frequenzbereich von 13 Dekaden abgedeckt werden.

3.1.3 Zeitbereichsmessung

Strommessung

Standardmäßig wird für dielektrische Messungen im Zeitbereich ein Spannungssprung auf die zu vermessende Probe gegeben. Der resultierende Polarisationsstrom gibt die elektrischen Eigenschaften der Probe wieder. Die Messung bei kleineren Zeiten von $30\mu\text{s}$ bis 100s geschieht mit Hilfe eines schnellen Stromverstärkers (Keithley 428 Current Amplifier), welcher den Messstrom in eine Spannung verstärkt, die mit einem Digital-Oszilloskop aufgenommen wird. Für längere Zeiten kann der Strom direkt mit einem Elektrometer (Keithley 6514 System Electrometer) detektiert werden. Wegen der hohen Dynamik des Stromes, z.B. bei einem Kohlrausch-Verhalten des Stromes $j \propto t^{-\alpha}$, kann dieser nicht mit einer einzigen Messung über mehrere Dekaden aufgenommen werden. Daher erfolgt die Messung hier dekadenweise, wobei die zu vermessenden Systeme zeitinvariant sein müssen. Diesem Problem kann mittels eines dafür entworfenen Polarisationsmessplatzes Abhilfe geschaffen werden.

Polarisationsmessplatz

Um die hohe dynamische Messspanne des Polarisationsstroms detektieren zu können, kann die Polarisation direkt mittels der Sawyer-Tower Methode detektiert werden [108]. Den prinzipiellen Messaufbau, welcher zur Messung von Hysteresekurven an Ferroelektrika entwickelt wurde, zeigt Abbildung 3.2. Anstelle einer Dreiecksspannung zur Hysteresemessung wird hier ein Spannungssprung U_0 an die Probe mit in Serie liegendem Referenzkondensator C_{ref} gelegt. Wegen der Serienschaltung bildet sich eine Polarisationsladung an der Probe direkt in die gleiche Ladung auf dem Referenzkondensator ab. Diese zeitabhängige Ladung $Q_C(t)$, welche die Spannung $U_C(t) = Q_C(t)/C_{ref}$ hervorruft, wird mit einem Elektrometer

gemessen. Wird die Probenfläche A mit berücksichtigt, so kann aus der gemessenen Ladung am Referenzkondensator die Polarisation der Probe $P(t) = Q_C(t)/A$ bestimmt werden. Die Referenzkapazität muss hierbei mindestens 100mal größer als die Kapazität der Probe sein. Nur dann wird die Ladung auf C_{ref} wegen der Serienschaltung der Kapazitäten allein von der Probe bestimmt. Außerdem ist in diesem Fall der Spannungsabfall über dem Referenzkondensator zu vernachlässigen und die Spannung über der Probe kann als konstant angesehen werden.

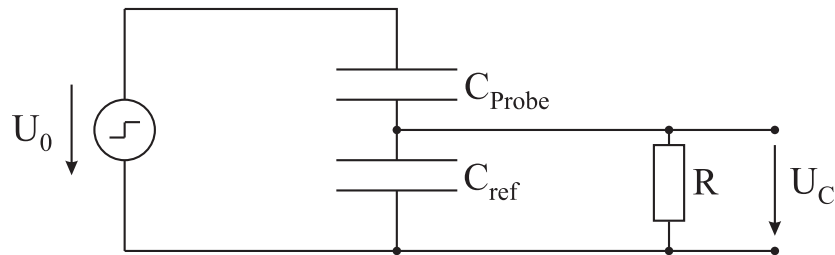


Abbildung 3.2: Grundprinzip der Sawyer-Tower Methode. Die Spannung am Referenzkondensator wird mit einem hochohmigen Elektrometer gemessen, um eine Selbstentladung zu verhindern.

Prinzipiell ist mit diesem System eine Messung der zeitabhängigen Polarisation über mehrere Dekaden möglich. Jedoch entsteht hier das Problem, dass für kleine Zeiten die Spannung mit einem schnellen Messsystem bestimmt werden muss. Für lange Zeiten hingegen muss der endliche Eingangswiderstand R der Messsystems berücksichtigt werden. Dieser bildet mit der parallel liegenden Referenzkapazität eine RC -Zeit, welche sehr viel größer als die Messzeit sein muss, um eine Selbstentladung des Kondensators über den Widerstand während der Messung zu vermeiden. Daher ist ein hoher Eingangswiderstand R notwendig. Jedoch haben kommerzielle Elektrometer, welche einen solch hohen Eingangswiderstand aufweisen, eine relativ lange Anstiegszeit. Schnelle System, welche bis in den Sub-Mikrosekunden Bereich messen können, weisen hingegen einen zu kleinen Eingangswiderstand $R < 1\text{M}\Omega$ auf. Daher ist mit diesem System eine Messung über mehrere Dekaden zunächst nicht möglich.

Um dieses Problem zu umgehen wurde das Messsystem insofern erweitert, dass drei in Serie liegende Referenzkondensatoren verwendet werden (Abbildung 3.3) [90]. Zwei zusätzliche Kondensatoren C_1 und C_2 ermöglichen die Messung des Kurzzeitbereiches, wohingegen C_3 zur Messung des Langzeitbereiches herangezogen wird. Die Spannungen über den einzelnen Kondensatoren werden mit ver-

schiedenen Systemen bestimmt und weisen somit alle verschiedene RC -Zeiten auf. Nach der Messung des Kurzzeitbereiches U_1 bis t_1 mit dem schnellsten Messsystem (ADDA-Karte 9812, Firma AdLink, Abtastezeit 20MHz bei 12bit Auflösung) wird der erste Schalter geschlossen. Somit wird der Kondensator C_1 kurzgeschlossen und unwirksam gemacht. Danach folgt mit einem zweiten System (ADDA-Karte PCI-MIO-16E-1, Firma National Instruments) die Messung der Spannung U_2 für mittlere Zeiten bis t_2 . Danach wird auch der zweite Schalter geschlossen und nur noch C_3 ist aktiv. Die Spannung U_3 wird dann mit einem sehr hochohmigen Elektrometer Baustein (INA116, Firma BurrBrown, $R \approx 10^{16}\Omega$) gemessen. Die Daten von den einzelnen Zeitbereichen können nun aneinander angepasst werden. Damit ist eine Messung in einem Zeitbereich von 10^{-6} s bis zu 10^4 s, d.h. über 10 Dekaden, mit einem einzigen Spannungssprung möglich.

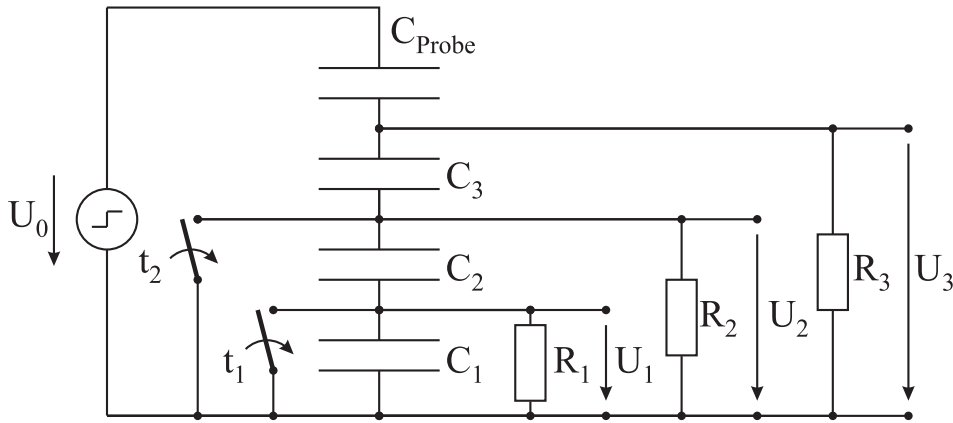


Abbildung 3.3: Modifizierte Sawyer-Tower Methode. Drei Referenzkondensatoren sind in Serie geschaltet und werden einer nach dem anderen abgeschaltet, bis nur noch C_3 aktiv ist. Die Spannungen werden durch Messsysteme mit verschiedenen Eingangsimpedanzen und Anstiegszeiten gemessen.

Nach Abschalten der Spannung kann auf die gleiche Weise der Depolarisationsvorgang detektiert werden. Aus der Polarisation und der Depolarisation werden durch Differentiation die zugehörigen Ströme berechnet. Weiterhin kann mittels Fourier-Transformation der Datensatz aus dem Zeitbereich in den Frequenzbereich übertragen werden, wenn es sich um ein lineares, zeitinvariantes System handelt [45].

Messungen an einer Teststruktur

Zur Verifizierung des Messaufbaus werden Messungen an einer RC-Teststruktur nach Abbildung 3.4 durchgeführt. Die Kondensatoren C_{HF} , C_1 und C_2 sind na-

hezu verlustlos und haben alle den gleichen Kapazitätswert. Die Widerstände R_1 und R_2 wurden so gewählt, dass RC -Zeiten von $\tau_{RC1} = 4.7\text{ms}$ und $\tau_{RC2} = 470\text{ms}$ vorliegen.

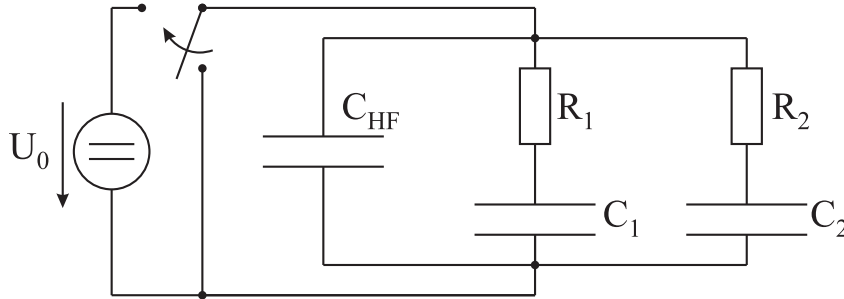


Abbildung 3.4: RC-Teststruktur zur Verifizierung des Messaufbaus zur Polarisationsmessung.

Nach einem Sprung der äußeren Spannung $U_0 = 20\text{V}$ wurden die zeitabhängigen Polarisations- und Depolarisationsladungen gemessen. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Im Kurzzeitbereich wird nur die Ladung auf dem einzelnen Kondensator C_{HF} detektiert. Das Laden dieser Hochfrequenzkapazität geschieht in Zeiten, welche weit kürzer als 10^{-6}s sind und ist deshalb hier nicht sichtbar. In einem Zeitbereich bis etwa 10s wird der Aufladeprozess der beiden parallelen RC -Kombinationen gefunden. Hier liegt ein exponentieller Anstieg bzw. Abfall der Gesamtladung vor. Die theoretisch aus den Werten für die Kapazitäten und Widerstände ermittelten Kurven sind zusätzlich dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Kurven die nahezu identischen Verläufe aufweisen. Zusätzlich kann hier die Langzeitstabilität des Messsystems aufgezeigt werden. Die Ladung ist bis zu einer Zeit von 10^4s konstant und es kann keine Selbstentladung des Referenzkondensators festgestellt werden.

Aus den Polarisations- und Depolarisationsladungen können nun die zugehörigen Ströme durch Differentiation berechnet werden. Die Verläufe der Ströme sind in Abbildung 3.6 bis zu einer Zeit von 10s dargestellt. Bei längeren Zeiten ändert sich der Polarisationsverlauf nicht mehr und es kann nur noch Rauschen beobachtet werden. Die zwei RC -Zeiten sind auch in den Stromkurven sichtbar. Des Weiteren können die Kurven mit dem Strom verglichen werden, welcher aus den Daten einer Messung im Frequenzbereich und Fourier-Transformation in den Zeitbereich erhalten wurde [45]. Die Verläufe zeigen auch hier eine deutliche Übereinstimmung, was auf die Linearität und Zeitinvarianz des Messobjektes sowie die Funktionalität des Messsystems zurückzuführen ist.

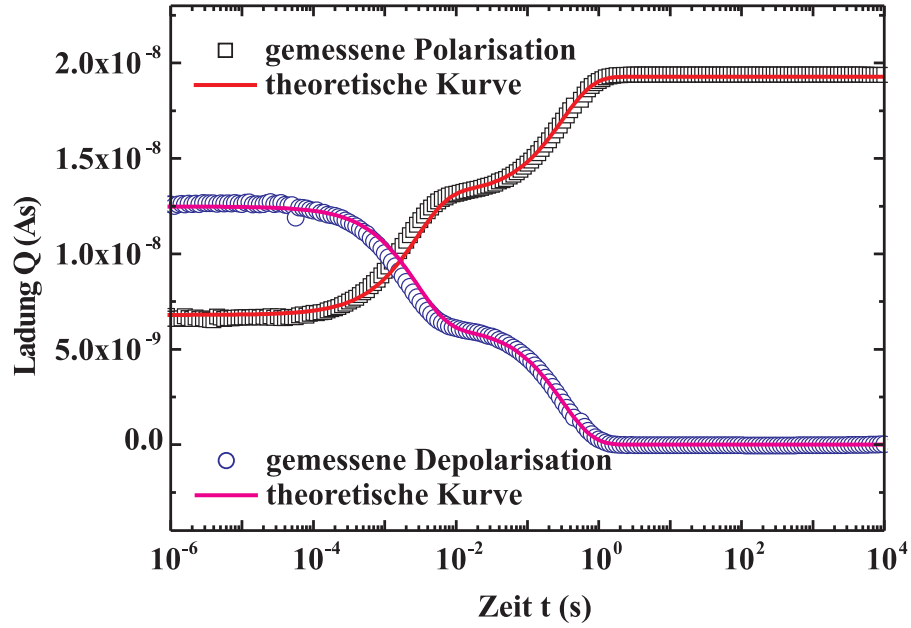


Abbildung 3.5: Zeitabhängige Polarisations- und Depolarisationsladung für die RC-Teststruktur. Die gemessenen und theoretischen Kurven sind nahezu identisch.

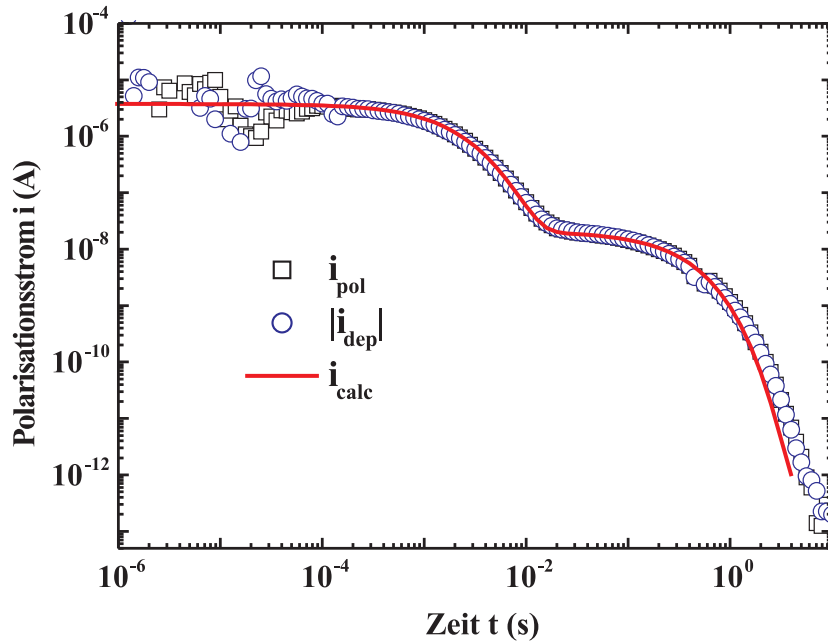


Abbildung 3.6: Polarisations- und Depolarisationsströme für die RC-Teststruktur. Die Kurven werden mit Ergebnissen verglichen, welche im Frequenzbereich gemessen und mittels Fourier-Transformation in den Zeitbereich übertragen wurden.

In einem weiteren Schritt kann auch der Verlauf der Kapazität im Frequenzbereich ermittelt werden, wenn der zuvor beschriebene Weg über die Fourier-Transformation in die entgegengesetzte Richtung ausgeführt wird. Das Ergebnis hierzu ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Wie zu erwarten ist auch hier eine Übereinstimmung der Kurvenverläufe ersichtlich.

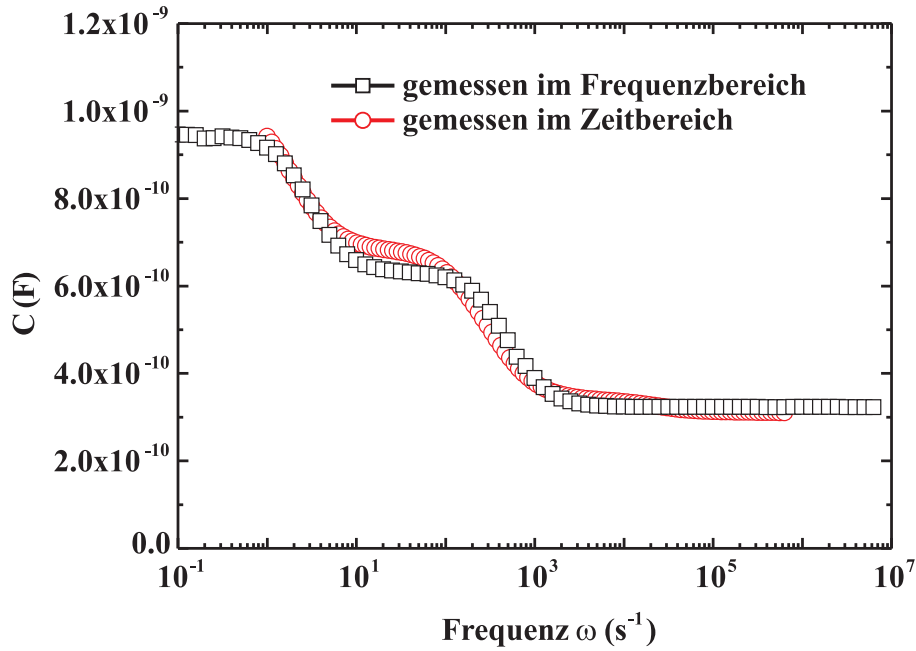


Abbildung 3.7: Fourier-Transformation des Polarisationsstromes in den Frequenzbereich. Das Ergebnis ist identisch mit der Messung, welche direkt im Frequenzbereich durchgeführt wurde.

Messungen an einer Polyimidprobe

Die Funktionalität des Messsystems wurde mit den Messungen an der Teststruktur gezeigt. Nun soll an einer Polyimidprobe mit einer Dicke $d = 25\mu\text{m}$ die Auflösung des Systems getestet werden. Aus früheren Messungen ist bekannt, dass diese Proben ein Kohlrausch-Verhalten $j \propto t^{-\alpha}$ über mehrere Dekaden aufweisen [72]. Daher sind diese für einen Test des Auflösungsvermögens ideal geeignet. Für die Messung wurde die Polyimidfolie auf beiden Seiten mit Al-Elektroden bedampft und in eine elektrisch geschirmte Koaxialmesszelle eingebracht. Die relative Luftfeuchte wurde durch die Benutzung von Silikagel reduziert. Nach einer längeren Relaxationszeit im Kurzschluss wurde schließlich eine Spannung $U_0 = 180\text{V}$ bzw. eine Feldstärke $E_0 = 72\text{kV/cm}$ an die Probe angelegt und nach 1000s wieder ab-

geschaltet. Die resultierenden Verläufe der Polarisation und Depolarisation sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Bei der Polarisation ist ein Sprung auf einen Wert $P_{HF} = 1.79 \cdot 10^{-8} \text{ As/cm}^2$ für Zeiten kleiner 10^{-6} s zu finden. Danach steigt die Polarisation bis zu einer Zeit von 10^3 s stetig an, wobei eine Änderung der Polarisation von nur $\Delta P \approx 7 \cdot 10^{-10} \text{ As/cm}^2$ vorliegt. Die relative Änderung der Polarisation ΔP in Bezug auf ihren Endwert $P_{HF} + \Delta P$ nach 1000s beträgt hierbei nur 3.76%. Dieser Wert entspricht einer Spannungsänderung von $\Delta U \approx 5 \text{ mV}$ an den Referenzkondensatoren während neun Zeitdekaden. Hiermit ist das hohe Auflösungsvermögen der Messapparatur gezeigt. Die abweichenden Verläufe der Polarisation und Depolarisation in Kurzzeitbereich sind eventuell auf Ladungsträgerinjektion im Falle der Polarisation zurückzuführen. Der Anstieg beider Kurven im Langzeitbereich kann auf einen Batterieeffekt durch restliches Wasser in der Probe verursacht werden. Jedoch bedürfen beide Phänomene einer weiteren Untersuchung.

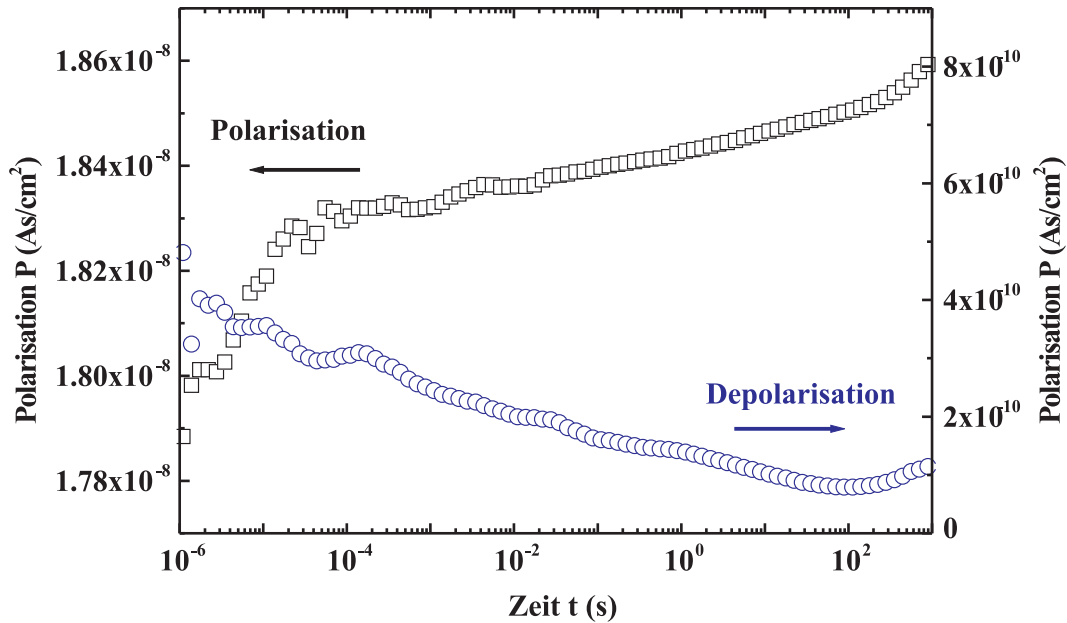


Abbildung 3.8: Zeitabhängige Polarisation und Depolarisation für die Polyimidprobe.

Auch für diese Probe können aus den Polarisationsverläufen die zugehörigen Ströme ermittelt werden (Abbildung 3.9). Obwohl die Daten für die Polarisation verrauscht sind, kann über eine Zeit von neun Dekaden ein Strom $j \propto t^{-\alpha}$ mit einem Wert $\alpha \approx 1.1$ festgestellt werden. Somit kann mit einem einzigen Spannungssprung ein Zeitbereich von neun Dekaden und ein enorm hoher dyna-

mischer Bereich des Stromes abgedeckt werden. Die hier gefundenen Ergebnisse für $E_0 = 72\text{kV/cm}$ sind zudem auch quantitativ vergleichbar mit früheren Messungen, wobei die Ströme direkt, aber Dekade für Dekade, für eine Feldstärke $E_0 = 64\text{kV/cm}$ aufgenommen wurden [72].

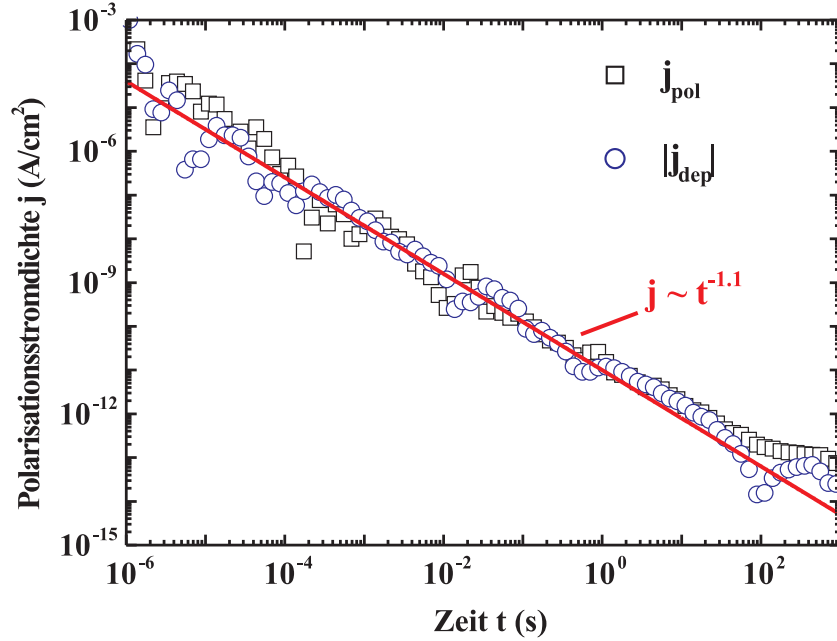


Abbildung 3.9: Polarisationsstromdichte einer Polyimidprobe.

3.2 Die Kelvin-Messsonde

In den letzten Jahren gewann die Kelvinsonde als altbekanntes Messsystem zunehmend an Interesse. Mit ihr ist es möglich sowohl die Austrittsarbeitsdifferenzen an Metallen wie auch das Oberflächenpotential an Isolatoren zu bestimmen. Der Vorteil dieses Systems liegt hierbei in der berührungslosen und zerstörungsfreien Messmethode. Prinzipiell kann das System in die Raster-Kelvinsonde (scanning Kelvin probe, SKP) und die Kraft-Mikroskopie Kelvinsonde (Kelvin probe force microscopy, KPFM) unterteilt werden. Während bei ersterer eine kontrollierte Schwingung zur Messung verwendet wird, ist die Schwingung bei der Kraft-Mikroskopie Kelvinsonde quasi frei. Von diesen beiden Methoden soll vor allem die Raster-Kelvinsonde im Weiteren näher beleuchtet werden, da sie gegenüber der Kraft-Mikroskopie Variante einige Vorteile aufweist, wie später erläutert wird.

3.2.1 Messprinzip

Die Kelvin-Messmethode wurde 1898 von Lord Kelvin [80] zur Messung von Austrittsarbeitsdifferenzen bzw. Kontaktspannungen an Metallen entwickelt. Die Methode, welche 1932 von Zisman [131] weiterentwickelt wurde, ermöglicht eine hoch empfindliche und berührungslose Messung. Dieses System wurde später in einer Vielzahl von Veröffentlichungen weitergehend untersucht und auch verbessert [34, 17, 13, 92, 14].

Zur Beschreibung des Messprinzips sollen zwei Metalle betrachtet werden, welche unterschiedliche Austrittsarbeiten W_{A1} und W_{A2} aufweisen. In Metall 1 sei die Austrittsarbeit höher als in Metall 2. Werden die beiden Metalle nun elektrisch in Kontakt gebracht, fließen die energiereicheren Elektronen von Metall 2 in die unbesetzten Zustände von Metall 1. Dadurch wird die Differenz der Fermi-Energien ΔW_F zwischen den Metallen abgebaut, wobei die Austrittsarbeiten nicht verändert werden. Durch den Fluss von Elektronen wird nun Metall 1 negativ und Metall 2 positiv geladen. An der Kontaktstelle entsteht ein elektrisches Feld, welches der Bewegung der Elektronen entgegenwirkt. Somit entsteht ein neuer Gleichgewichtszustand, für welchen die Beziehungen

$$\Delta W_F = 0$$

und

$$W_{el} = q \cdot U = q \cdot \Delta \Phi_A = \Delta W_A = W_{A1} - W_{A2} \quad (3.1)$$

gelten. Die Größe $\Delta \Phi_A$ wird hierbei als Kontaktspannung bezeichnet.

Das Grundprinzip der Messmethode ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Hierbei werden zwei Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten miteinander in Kontakt gebracht. Die beiden Enden, welche nicht miteinander verbunden sind, bilden eine Kondensatorstruktur.

Die Potentialdifferenz $\Delta \Phi_A$ fällt sowohl über der Kontaktstelle als auch über der Kondensatoranordnung ab. Wird nun der Abstand der Kondensatorplatten zueinander zeitlich geändert, so ändert sich die Kapazität $C(t)$ und infolge dessen die Ladungsmenge $Q(t) = C(t) \cdot \Delta \Phi_A$ auf den Platten. Durch die zeitliche Änderung der Ladung fließt im Außenkreis der Strom

$$i_K(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{d(C(t) \cdot \Delta \Phi_A)}{dt} = \Delta \Phi_A \frac{dC(t)}{dt}. \quad (3.2)$$

Ausgehend von diesen Überlegungen, die Lord Kelvin aufstellte, entwickelte Zisman eine Messapparatur, wie sie in Abbildung 3.11 dargestellt ist. Hierbei haben

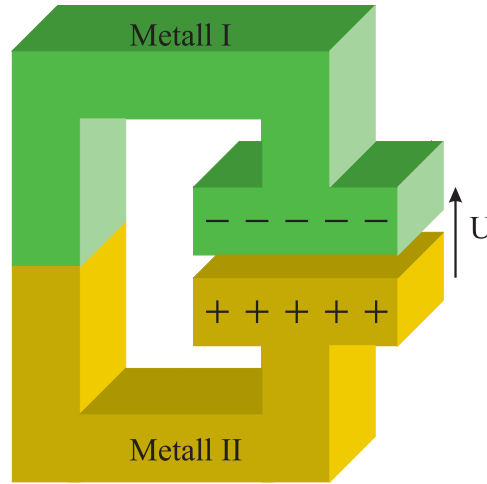


Abbildung 3.10: Prinzip der Kelvin-Methode.

die beiden Platten einen Ruheabstand d_0 zueinander. Während eine der beiden Elektroden I unbeweglich ist, schwingt die zweite Elektrode II mechanisch ange-regt mit einer Amplitude d sinusförmig um ihre Ruhelage. Die beiden Elektroden bilden somit eine zeitabhängige Kapazität

$$C(t) = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d(t)} \quad (3.3)$$

mit dem zeitabhängigen Abstand

$$d(t) = d_0 + d \cdot \sin(\omega t). \quad (3.4)$$

In Gleichung 3.3 sind ϵ_0 die Dielektrizitätszahl des Vakuums und ϵ_r die Dielektri-zitätszahl des umgebenden Mediums ($\epsilon_r \approx 1$). Der Wert A ist die Plattenfläche und ω die Frequenz des mechanischen Schwingers. Im Nachfolgenden wird zur Vereinfachung angenommen, dass es sich bei der Anordnung um planparallele Platten handelt. An diese Kondensatoranordnung, über welcher die Potential-differenz $\Delta\Phi_A$ immer anliegt, werden eine zusätzliche Spannungsquelle mit der Spannung U_{DC} und ein Strommessgerät angeschlossen.

Die zusätzliche Spannung U_{DC} überlagert sich am Kondensator der Potenti-aldifferenz $\Delta\Phi_A$, was in Gleichung 3.2 berücksichtigt werden muss. Somit ergibt sich ein Kelvinstrom

$$i_K(t) = (\Delta\Phi_A - U_{DC}) \frac{dC(t)}{dt}. \quad (3.5)$$

Werden jetzt Gleichung 3.3 und 3.4 in 3.5 eingesetzt und die Kapazität nach der

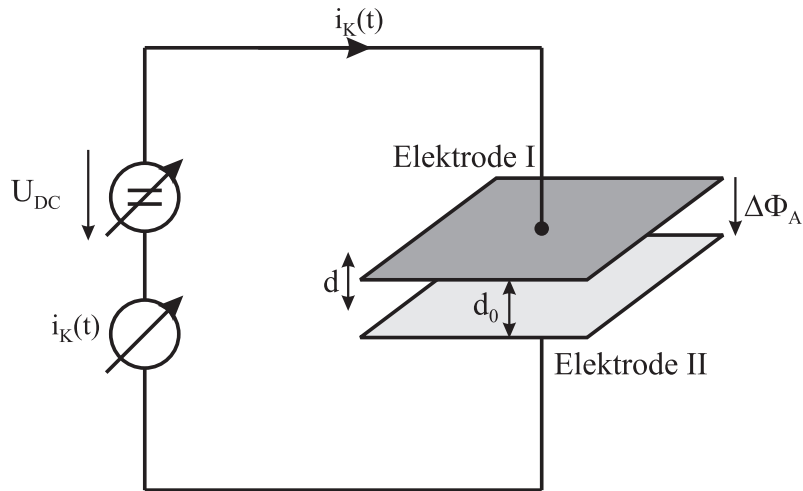


Abbildung 3.11: Kelvinsonde nach Zisman.

Zeit abgeleitet, lässt sich der Kelvinstrom als

$$i_K(t) = -(\Delta\Phi_A - U_{DC}) \frac{\epsilon_0 A \omega d \cos(\omega t)}{(d_0 + d \cdot \sin(\omega t))^2} \quad (3.6)$$

angeben. Zur vereinfachten Darstellung kann der Modulationsindex

$$m = \frac{d}{d_0} \quad (3.7)$$

als Verhältnis von Schwingungsamplitude d zu Ruheabstand d_0 eingeführt werden. Dieses Verhältnis kann Werte aus dem Intervall $[0, 1]$ einnehmen und sollte möglichst groß gewählt werden, um einen größtmöglichen Strom zu generieren. Den prinzipiellen zeitlichen Verlauf des Kelvinstromes für verschiedene Modulationsindizes zeigt Abbildung 3.12.

Weiterhin lässt sich der Kelvinstrom $i_K(t)$ in eine Fourier-Reihe [92]

$$i_K(t) = -(\Delta\Phi_A - U_{DC}) \frac{\epsilon_0 A \omega}{d_0} \frac{2}{\sqrt{1-m^2}} \sum_{\nu=1}^{\infty} i_{\nu} \cdot \cos(\nu \omega t) \quad (3.8)$$

mit den Fourier-Koeffizienten

$$i_{\nu} = (-1)^{\nu-1} \nu \left(\frac{m}{1 + \sqrt{1-m^2}} \right)^{\nu} \quad (3.9)$$

entwickeln. Hierbei ist erkenntlich, dass alle Harmonischen des Kelvinstromes identisch Null sind, wenn die Bedingung $\Delta\Phi_A - U_{DC} = 0$ erfüllt ist. Somit ist eine Bestimmung des Kontaktpotentials möglich, wenn U_{DC} so eingeregelt wird, dass der Kelvinstrom verschwindet.

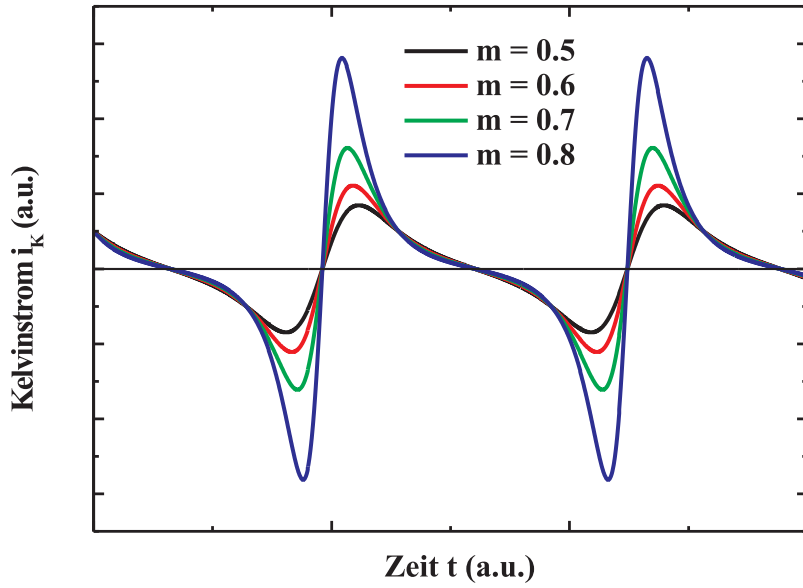


Abbildung 3.12: Prinzipieller Verlauf des Kelvinstrom $i_K(t)$ für verschiedene Modulationsindizes m .

3.2.2 Oberflächenpotentiale in Isolatoren

Bei den soeben aufgezeigten Grundlagen wurde davon ausgegangen, dass das Kontaktpotential $\Delta\Phi_A$ zwischen zwei Metallen bestimmt werden soll. Weiterhin ist es aber auch möglich mit diesem Messsystem Oberflächenpotentiale auf Isolatoren zu detektieren [18, 27, 28, 94].

Es wird davon ausgegangen, dass sich über einem Isolator, dessen Oberflächenpotential zu φ_S gegeben ist, die schwingende Elektrode befindet. Diese Elektrode sei durch Anlegen der Vorspannung U_{DC} auf das Potential φ_{DC} gebracht. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden $\varphi_{DC} - \varphi_S$ führt zu influenzierten Ladungen in der schwingenden Elektrode. Diese erzeugen einen Strom

$$i_K(t) = -(\varphi_{DC} - \varphi_S) \frac{\epsilon_0 A \omega d \cos(\omega t)}{(d_0 + d \cdot \sin(\omega t))^2}, \quad (3.10)$$

welcher bis auf den Vorfaktor identisch mit dem Strom aus Gleichung 3.6 ist. Somit gelten alle vorangegangenen Überlegungen in Bezug auf die Fourier-Reihe durch Ersetzen des entsprechenden Vorfaktors im Strom. Das Oberflächenpotential kann also aus der Beziehung $\varphi_{DC} - \varphi_S = 0$ gefunden werden. Die Möglichkeit der Bestimmung des Oberflächenpotentials von Isolatoren mit der Kelvinsonde ist momentan Gegenstand diverser Veröffentlichungen [18, 27, 94].

Liegt eine einfache planparallele Probenstruktur nach Abbildung 3.13 vor, können weitere Überlegungen in Bezug auf das Oberflächenpotential angestellt

werden. Bei Vorhandensein einer Ladungsschicht Q , welche sich im Isolator befindet und das gesuchte Oberflächenpotential erzeugt, wird in Elektrode I die Ladung Q_1 und in Elektrode II die Ladung Q_2 induziert.

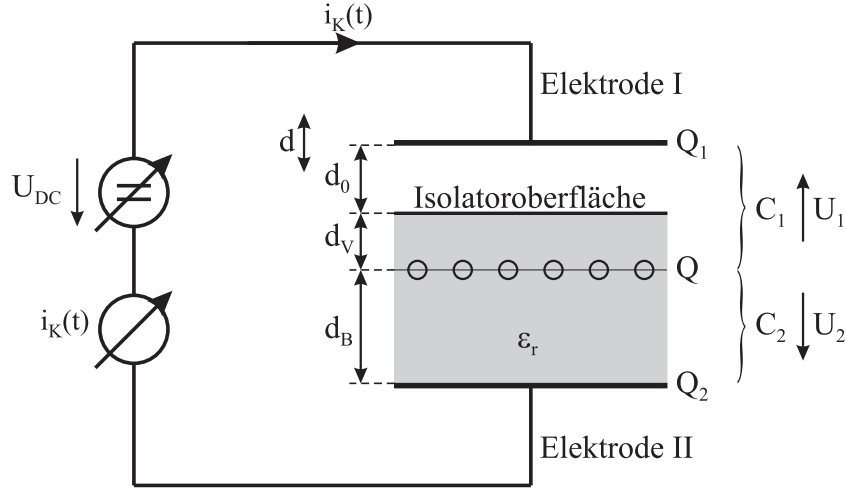


Abbildung 3.13: Messung von Ladungsansammlungen in Isolatoren mit der Kelvin-Methode.

In der schwingenden Elektrode fließt nun ein Kelvinstrom

$$i_K(t) = \frac{dQ_1(t)}{dt}. \quad (3.11)$$

Für die gegebene Struktur lassen sich folgende einfache Zusammenhänge aufstellen

$$Q + Q_1 + Q_2 = 0, \quad (3.12)$$

$$U_{DC} + U_1 - U_2 = 0, \quad (3.13)$$

$$C_1 U_1 = \frac{Q - Q_1}{2}, \quad (3.14)$$

$$C_2 U_2 = \frac{Q - Q_2}{2}, \quad (3.15)$$

wobei C_1 die Gesamtkapazität zwischen den Ladungen Q und Q_1 und C_2 die Kapazität zwischen Q und Q_2 beschreibt. Aus diesen Gleichungen lässt sich die Ladung

$$Q_1 = \frac{1}{C_1 + C_2} (2 C_1 C_2 U_{DC} + (C_2 - 2 C_1) Q) \quad (3.16)$$

berechnen. Die Kapazität

$$C_2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d_B} \quad (3.17)$$

zwischen der Ladung Q und Elektrode II ist zeitinvariant. Hingegen setzt sich die Kapazität $C_1(t)$ aus der Serienschaltung der zeitvarianten Kapazität

$$C_K(t) = \frac{\epsilon_0 A}{d(t)} \quad (3.18)$$

und der zeitinvarianten Kapazität

$$C_V = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d_V} \quad (3.19)$$

zusammen. Sie kann somit geschrieben werden als

$$C_1(t) = \frac{C_K(t) \cdot C_V}{C_K(t) + C_V} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{\epsilon_r d(t) + d_V}. \quad (3.20)$$

Durch Differenzieren von Gleichung 3.20 erhält man nach einigen vereinfachenden Schritten den resultierenden Strom

$$i_K(t) = \frac{\epsilon_r d_B d \omega \cos(\omega t)}{(\epsilon_r d(t) + d_V + d_B)^2} \left(2 \frac{A \epsilon_0 \epsilon_r}{d_B} U_{DC} - 3 Q \right). \quad (3.21)$$

Hier ist ersichtlich, dass bei Kenntnis der Kondensatorfläche A und der Ladungsmenge Q die Bestimmung des Abstandes d_B ermöglicht wird. Wird hingegen angenommen, dass sich die Ladungen an der Oberfläche des Isolators befinden, z.B. nach einer Beladung des Isolators mit einer Nadel, kann durch Abschätzung der Geometrien die Gesamtladung Q bestimmt werden. Jedoch ist wegen der Tatsache, dass das Produkt $Q \cdot d_B$ auftritt eine Elimination einer der beiden Variablen nicht möglich.

3.2.3 Messaufbau

Bei der Präsentation des Messaufbaus soll die Bestimmung des Oberflächenpotentials auf einem Isolator das Ziel sein. Daher wird für die späteren Betrachtungen vorwiegend von Gleichung 3.10 ausgegangen. Der prinzipielle Messaufbau ist in den Abbildungen 3.14 und 3.15 dargestellt. Anstelle einer planparallelen Kondensatorgeometrie wird die schwingende Elektrode durch eine Nadelspitze mit einem Radius $r = 7\mu\text{m}$ ersetzt. Dies ist zur Erhöhung des lateralen Auflösungsvermögens notwendig. Zur Vereinfachung der Rechnungen wird allerdings weiterhin von einer Plattenkondensatoranordnung ausgegangen.

Die Nadel wird von einem elektromagnetischen Aktuator, einem Lautsprecher, mit einer Frequenz $f \approx 400\text{Hz}$ angetrieben. Die Schwingung wird von dem Generator eines Lock-In Verstärkers (EG&G 7265 DSP Lock-In Amplifier) erzeugt und über einen Vorverstärker zum Lautsprecher geführt. Dieser ist sowohl

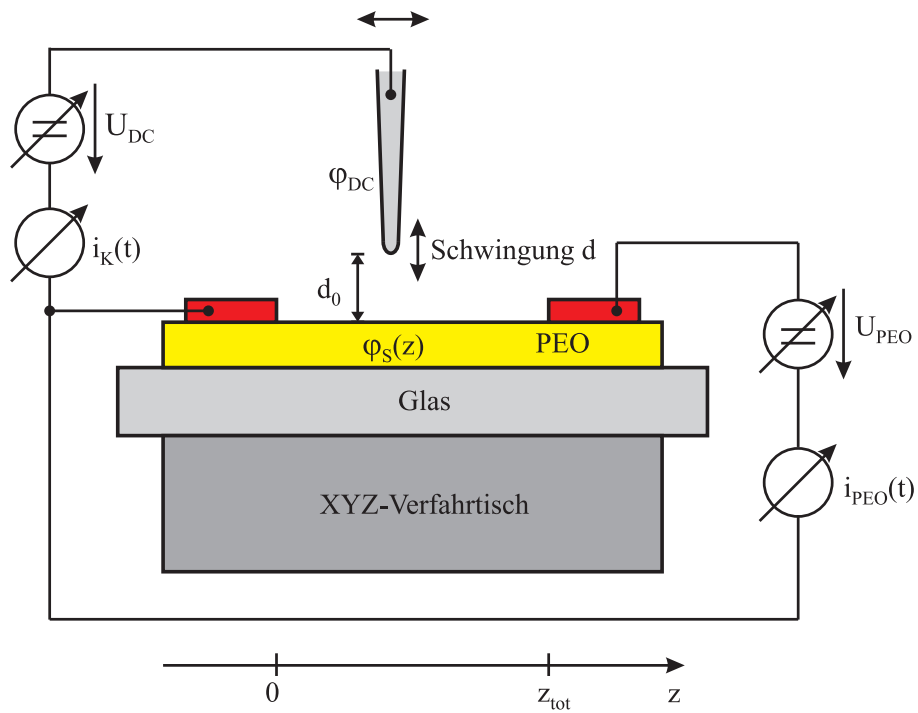


Abbildung 3.14: Prinzipieller Messaufbau zu Bestimmung des Oberflächenpotentials.

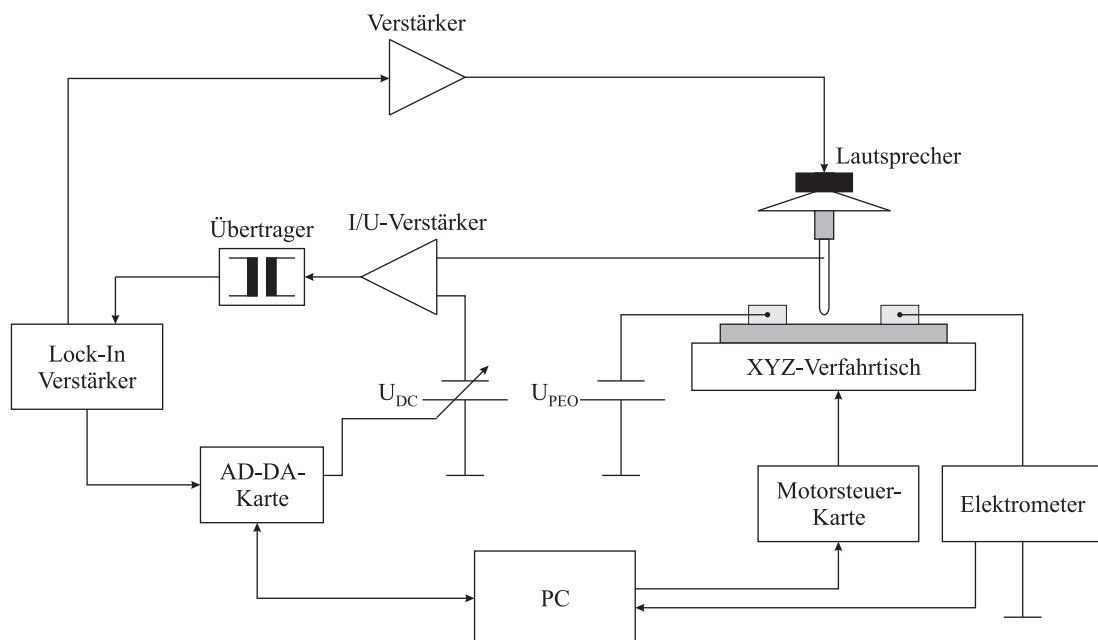


Abbildung 3.15: Blockschaltbild des Gesamtaufbaus.

elektrisch wie auch magnetisch vom restlichen Aufbau geschirmt, um möglichst wenige Störungen in der zu messenden Probe zu erzeugen. Die Nadel schwingt mit einer Amplitude von $d \approx 1\mu\text{m}$ mit einem Ruheabstand von $d_0 \leq 2\mu\text{m}$ über der Isolatoroberfläche. Das Potential in der Nadel φ_{DC} kann durch eine potentialfreie Spannungsquelle U_{DC} (Gossen Metrawatt Konstanter SSP 120-80) variiert werden. Da die Spannungsquelle nur positive Spannungen liefert wurde ein Umschalter mittels Relais realisiert, welcher eine Erzeugung von negativen Spannungen in Bezug auf den Massepunkt ermöglicht. Der gemessene Kelvinstrom $i_K(t)$ ($|i_K| < 5\text{pA}$) wird durch einen selbstgebauten Stromverstärker in eine Spannung umgesetzt und über einen Übertrager aus Gründen der Potentialfreiheit auf den Eingang des Lock-In Verstärkers gegeben. Dieser misst das Spannungssignal frequenzselektiv in der Regel bei der 1. Oberschwingung, um ein Übersprechen der Spannung am Lautsprecher auf das Messsignal zu verhindern. Zur Verringerung des Rauschens wird der Lock-In Verstärker nicht direkt ausgelesen. Ein analoger Ausgang, welcher einen Spannungswert proportional zur Messspannung bereitstellt, wird mit einer AD-DA-Karte (Meilhaus ME-300) 1000-mal mit einer Abtastfrequenz von 200kHz ausgelesen. Durch Mitteln dieser Spannungswerte erhält man einen Wert proportional zum Kelvinstrom, welcher bei gleicher Zeitdauer des Auslesens exakter ist, als das Auslesen eines einzelnen Wertes über den internen Bus des Lock-In Verstärkers.

Zusätzlich ist die Probe auf einem motorgesteuerten XYZ-Verfahrtisch der Firma PI angebracht, welcher ein laterales Verfahren der Probe unter der Nadel ermöglicht. Weiterhin kann der Abstand von Nadel zu Probe verändert werden. Der hier verwendete Tisch erreicht eine Schrittweite von 65nm und kann bis zu 25mm weit in alle Richtungen verfahren werden. Somit ist eine Messung des Oberflächenpotentials über eine Linie oder auch mäanderförmig über ein Feld möglich.

Bei Messungen an einer Probenstruktur nach Kapitel 2 muss an die beiden Elektroden eine zusätzliche Spannung angelegt werden, um das Oberflächenpotential in der Probe einzustellen. Dazu wird die zusätzliche Spannungsquelle U_{PEO} (Siemens Stabizet 80) verwendet. Der Strom, welcher dadurch in der Probe fließt, kann stets mittels eines Elektrometers (Keithley 6514 System Electrometer) auch während der Messung detektiert werden.

Der gesamte Messaufbau ist unter einer geschirmten Haube untergebracht, welche das Rauschen durch äußere Einflüsse minimiert. Zusätzlich wurde das System zur Vibrationsdämpfung auf einem Betonblock in einem Sandkasten montiert, welcher auf einem Laborwagen mit halb gefüllten Reifen steht. Die Haube

wurde abgedichtet, um mittels Silika-Gel eine möglichst trockene Atmosphäre in der Messzelle zu erzeugen. Eine Temperaturregelung oder ein Einsatz im Vakuum sind mit diesem Aufbau im Moment nicht möglich.

3.2.4 Messmethode

Wie aus Gleichung 3.8 erkenntlich und zuvor schon erwähnt, kann der Kelvinstrom $i_K(t)$ für alle Harmonischen zu Null geregelt werden, wenn das an der Nadelspitze angelegte Potential φ_{DC} das Oberflächenpotential φ_S gerade kompensiert. Die gesuchte Größe φ_S kann also dadurch gefunden werden, dass die von außen angelegte und bekannte Spannung solange variiert wird, bis der resultierende Kelvinstrom gerade Null ist.

Dies kann durch eine geeignete Regelstruktur realisiert werden, welche die angelegte Spannung auf den verschwindenden Strom regelt. Jedoch kann sich der Nullpunkt des Stromes durch Rauschen in der Messapparatur zeitlich geringfügig ändern, wodurch auch das Messsignal dieses Rauschen aufweist. Zusätzlich ist es bei den erwarteten sehr kleinen Strömen auch mit gutem Messequipment schwierig, den Nulldurchgang exakt zu bestimmen. Eine andere Möglichkeit zur Messung bietet der lineare Zusammenhang zwischen den Stromamplituden der einzelnen Frequenzen und der Kondensatorspannung $\varphi_{DC} - \varphi_S$. Wie aus Gleichung 3.8 und 3.9 sichtbar ist, ist für jede Harmonische der Betrag des Stromes nur von $\varphi_{DC} - \varphi_S$ abhängig, wenn der Modulationsindex m konstant gehalten wird. Auf dieser Tatsache beruht die hier verwendete null-off Methode [13]. Der Kelvinstrom für eine Harmonische wird mittels eines Lock-In Verstärkers frequenzselektiv bestimmt, während die Vorspannung U_{DC} in mehreren Schritten um den erwarteten Wert des Oberflächenpotentials φ_S variiert wird (Abbildung 3.16). Durch die so bestimmten Datensätze wird eine Regressionsgerade, die Kelvingerade, gelegt. Die Kelvingerade schneidet genau dann die Nulllinie, wenn $\varphi_{DC} - \varphi_S = 0$ gilt. Somit ist das gesuchte Oberflächenpotential bestimmt.

Um das Signal-Rauschverhältnis weiter zu verbessern, wird anstelle der Kelvingeraden ein Kelvindreieck gemessen (Abbildung 3.16). Hierbei wird die Vorspannung auf mehrere positive wie auch negative Werte in Bezug zu dem erwarteten Messwert gesetzt. Dadurch entstehen zwei Kelvingeraden, welche im Idealfall den gleichen Schnittpunkt mit der Abszisse haben (Abbildung 3.16). Im Allgemeinen ist dies bedingt durch Rauschen nicht der Fall. Daher wird der Schnittpunkt der beiden Kelvingeraden berechnet und der Abszissenwert dieses Punktes gibt den Wert φ_S an.

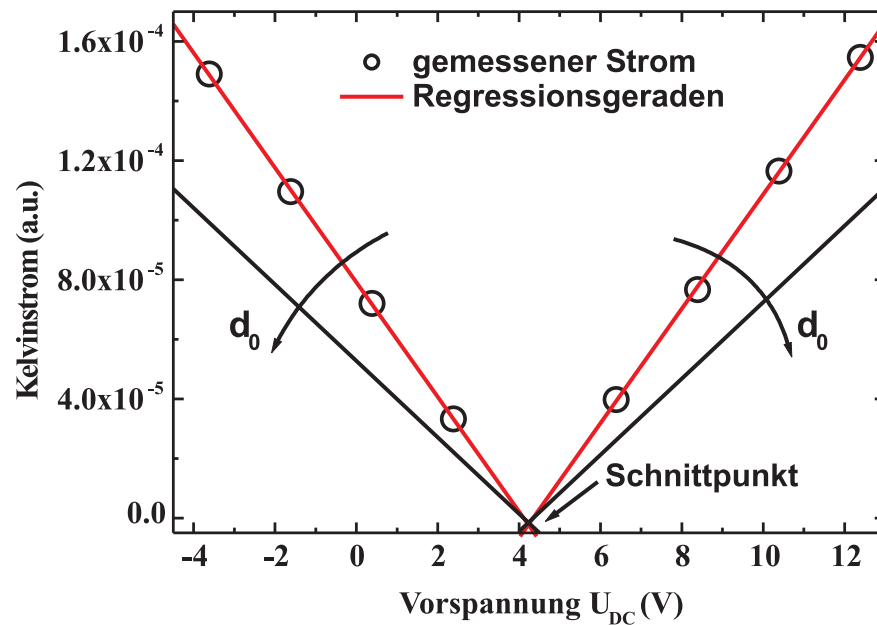


Abbildung 3.16: Kelvindreieck für verschiedene Ruheabstände d_0 . Die Regressionsgeraden schneiden sich gerade beim gesuchten Potential φ_S .

3.2.5 Abstandsregelung

Soll eine Probe mit der Raster-Kelvinsonde über eine Ortskoordinate gemessen werden, so ist es unabdingbar eine Abstandsregelung zu implementieren. Der Abstand der Nadel zur Isolatoroberfläche kann wegen des kleinen Ruheabstandes prozentual stark variieren. Dies kann durch ein Verkippen der gesamten Probe auf dem Verfahrtschiff aber auch durch raue Probenoberflächen geschehen. Bei dem Verfahren des Tisches muss gewährleistet sein, dass die Nadel nicht in die Probe hineinfährt und dadurch beschädigt wird. Außerdem sollte der Ruheabstand konstant gehalten werden, um den Einfluss äußerer Störungen wie Streukapazitäten konstant zu halten. Zusätzlich hat der Gebrauch der Abstandsregelung den Vorteil, dass prinzipiell das Oberflächenprofil der Probe detektiert werden kann [28]. An dem Verfahrweg des Stellmotors kann dieses bei konstantem Abstand zur Oberfläche abgelesen werden.

In der Literatur werden mehrere Methoden zu Regelung des Ruheabstandes vorgestellt. Bei einer bewährten Methode wird das Potential der Nadel nicht nur durch die Gleichspannung U_{DC} erzeugt, sondern es wird eine zusätzliche, hochfrequente Wechselspannung aufmoduliert [100]. Diese beeinflusst die niederfrequenten Kelvinströme nicht, ermöglicht aber eine Kapazitätsmessung zwischen Nadelspitze und Probenoberfläche. Obwohl durch diese Messung der absolute Ka-

pazitätswert aufgrund der komplizierten Geometrie nicht bestimmbar ist, kann eine Änderung des gemessenen Kapazitätswertes detektiert werden. Hierbei dient die Kapazität zu Messbeginn als Referenz, auf welche später eine Regelung erfolgt. Allerdings ist diese Methode nur für gut leitende Oberflächen geeignet. Zusätzlich ist es nötig, ein zusätzliches Signal zu erzeugen, welches die Messgenauigkeit eventuell verringern kann. Daher sollen folgend Methoden vorgestellt werden, welche eine Regelung des Abstandes direkt aus dem erhaltenen Kelvinstrom ermöglichen.

Eine Methode bedient sich der simultanen Messung zweier Harmonischer ν und μ des Kelvinstromes [14]. Das Verhältnis der Amplituden für die beiden Harmonischen

$$|a_{\nu\mu}| = \frac{\nu}{\mu} \left(\frac{m}{1 + \sqrt{1 - m^2}} \right)^{\nu - \mu} \quad (3.22)$$

hängt, wie aus Gleichung 3.8 und 3.9 ersichtlich, nur vom Modulationsindex m ab. Da die Schwingungsamplitude d konstant gehalten wird, muss also bei gleichem Ruheabstand der Modulationsindex und somit der Wert $|a_{\nu\mu}|$ konstant sein. Die Abhängigkeit von $|a_{21}|$ und $|a_{31}|$ vom Modulationsindex ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Durch diese Beziehung ist eine Abstandsregelung mit einer geeigneten Reglerstruktur möglich.

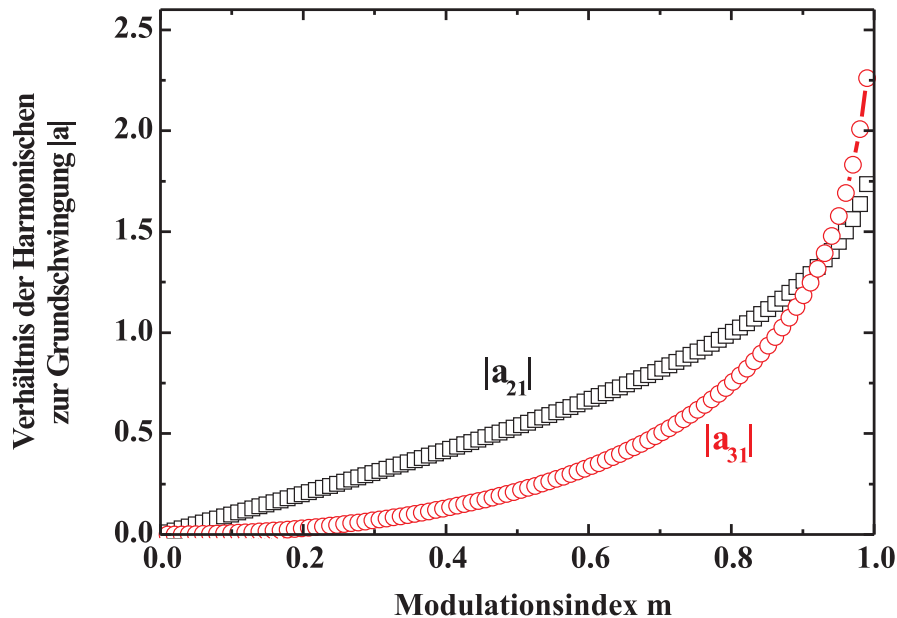


Abbildung 3.17: Verhältnis der Oberschwingungen zur Grundschiwingung in Abhängigkeit des Modulationsindex m und somit des Ruheabstandes d_0 .

Bei dem hier vorgestellten Messsystem erfolgt die Regelung des Abstandes

über die Steigung der Kelvingeraden [77, 88, 89, 95]. Die Steigung der Kelvingeraden $|b_\nu|$ für eine Harmonische ν ergibt sich nach Gleichung 3.8 und 3.9 zu

$$|b_\nu| = \left| \frac{i_{K\nu}}{\varphi_{DC} - \varphi_S} \right| = \left| \frac{\epsilon_0 A \omega}{d_0} \frac{2}{\sqrt{1-m^2}} (-1)^{\nu-1} \nu \left(\frac{m}{1 + \sqrt{1-m^2}} \right)^\nu \right|. \quad (3.23)$$

Werden alle Faktoren aus Gleichung 3.23 bis auf den Modulationsindex m als konstant angesehen, so hängt die Steigung b der Kelvingeraden nur noch von m und somit vom Ruheabstand d_0 ab. Abbildung 3.18 zeigt die Abhängigkeit der Steigung vom Modulationsindex. Somit kann die Steigung zu Messbeginn als Referenz dienen, auf welche später geregelt wird. Oder aber es wird eine Steigung vorgegeben, die vorher aus Erfahrungswerten ermittelt wurde. Für den hier vorgestellten Fall liegt der Modulationsindex in etwa bei $m = 0.5$.

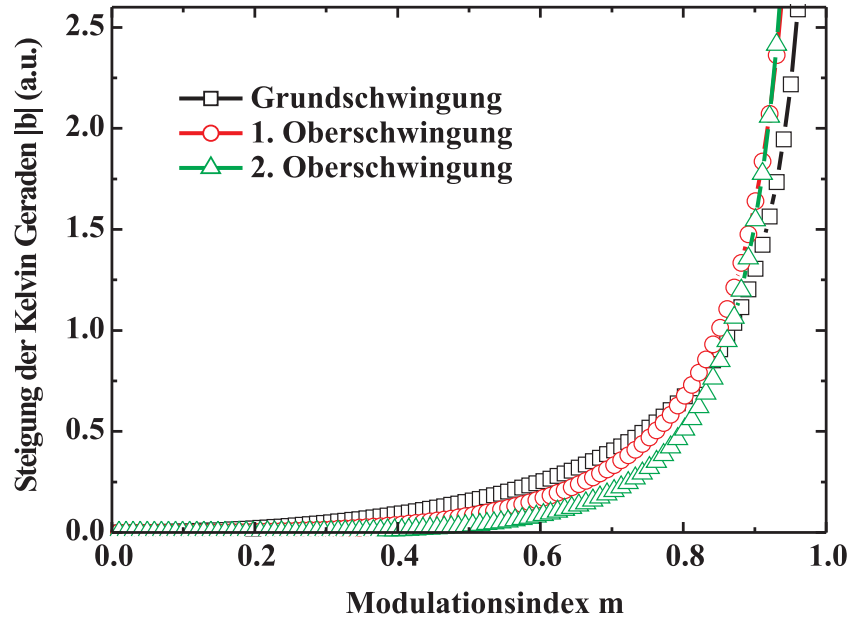


Abbildung 3.18: Steigung der Kelvingeraden für verschiedene Oberschwingungen in Abhängigkeit des Modulationsindex m und somit des Ruheabstandes d_0 .

3.2.6 Messprogramm

Der Lock-In Verstärker, die Spannungsquelle U_{DC} sowie das Elektrometer sind über einen General Purpose Interface Bus (GPIB) mit einem PC-System verbunden. Der XYZ-Verfahrtisch ist mittels einer Motorsteuerkarte (PI C-842 DC-Motor Controller) an den gleichen PC angeschlossen. Auf diese Weise ist eine Steuerung des gesamten Messsystems über den PC möglich. Daher wurde ein

Programm unter Visual-C++ entwickelt, welches alle beschriebenen Aufgaben selbständig ausführt [77].

Nach Eingabe der Messparameter startet das Programm mit einer ersten Referenzmessung, bei welcher die Steigung der Kelvingeraden und ein erster Wert für das Oberflächenpotential bestimmt werden. Basierend auf den Werten von der jeweils vorherigen Messung wird die Spannung U_{DC} bei vier Punkten unterhalb des erwarteten Oberflächenpotentials gemessen. Hierbei wird der Ruheabstand so lange verändert bis die Steigung dem geforderten Wert entspricht. Ist dies der Fall werden weitere vier Punkte oberhalb des Messwertes ermittelt. Dadurch ist das zuvor beschriebene Kelvindreieck bestimmt und der gesuchte Wert für das Oberflächenpotential kann berechnet werden.

Nun kann bei Messung einer Linie oder eines Feldes der nächste Messpunkt angefahren werden. Soll ein Messpunkt über der Zeit gemessen werden, verharret die Nadel über dem entsprechenden Punkt. Der beschriebene Vorgang wird dann wiederholt bis alle Messpunkte abgefahren wurden.

3.2.7 Auflösungsvermögen der Messapparatur

Das laterale Auflösungsvermögen der Apparatur ist vorwiegend durch den Radius der verwendeten Nadelspitze bestimmt. Soll ein Oberflächenpotential $\varphi_S(z)$ gemessen werden, welches sich sprunghaft ändert, so wird dieses durch den endlichen Radius der Nadel verschliffen und das gemessene Potential wird $\varphi_{mess}(z)$ (Abbildung 3.19). Daher ist die Auflösung der Apparatur *a priori* auf den doppelten Spitzenradius begrenzt. Weiterhin verschlechtern aber auch zusätzliche Streufelder die Auflösung. Außerdem ist die Auflösung abhängig vom Ruheabstand, welcher möglichst klein gehalten werden sollte.

Allerdings kann die Nadelspitze nicht beliebig klein gemacht werden, da somit auch die Elektrodenfläche und dadurch der Kelvinstrom verringert werden (Gleichung 3.6). Hierbei hängt die Elektrodenfläche A quadratisch vom Radius R der Nadel ab, $A = \pi R^2$. Eine Verringerung des Spitzenradius führt also zu einer starken Verringerung des Kelvinstromes. Die Größe des Kelvinstromes ist aber durch die Verwendung des Lock-In Verstärkers nach unten hin begrenzt. Zusätzlich ist es möglich, diesem Verhalten durch Erhöhung der Lautsprecherfrequenz entgegenzuwirken. Allerdings ist auch die Frequenz durch das Lautsprechersystem sowie die Masse der Nadel nach oben begrenzt. Daher ist es hier noch nicht möglich, die Nadelspitze unter einen Radius von $7\mu\text{m}$ zu verringern. Eine Abhilfe soll die Verwendung eines Piezo-Systems anstelle des Lautsprechers schaffen. Mit diesem System können höhere Frequenzen erreicht werden, wodurch der Spitzen-

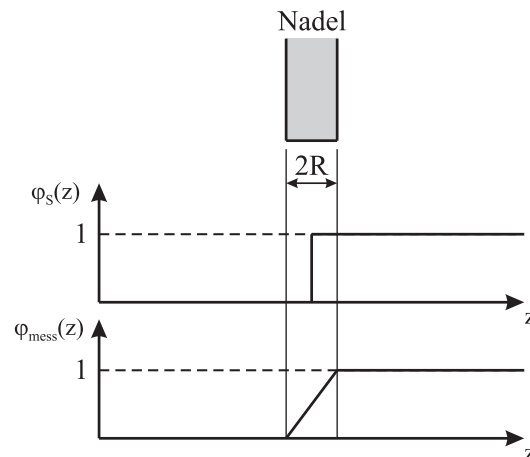


Abbildung 3.19: Messung des Oberflächenpotentials $\varphi_s(z)$ bei einer sprungartigen Änderung des Potentials. Das verschliffene Messsignal $\varphi_{mess}(z)$ ist zusätzlich dargestellt.

radius weiter verkleinert werden kann, da sich der resultierende Strom mit der Frequenz erhöht.

Zum Test des Auflösungsvermögens des Messsystems wird ein Au Punkt mit einer scharfen Kante auf eine 200nm dicke SiO_2 -Schicht auf n-Si aufgedampft (Abbildung 3.20 (a)). Zur Überprüfung der Kante wurde eine Mikroskopaufnahme von der Probenstruktur genommen (Abbildung 3.20 (b)). Hierbei ist zu erkennen, dass der Übergang von Au zu SiO_2 im Verhältnis zum Spitzenradius als scharf angesehen werden kann. Nun wird eine positive Spannung vom Au Punkt zum n-Si an die Probe angelegt.

Die angelegte Spannung ist hoch genug gewählt, um die Si-Oberfläche in die Anreicherung zu bringen. Hierbei wird ein scharfer Spannungssprung erzeugt. Auf dem Au-Punkt ist das Potential der angelegten Spannung zu finden, über dem SiO_2 findet man das Potential der darunter liegenden n-Si Schicht, welches Null ist. Nun wird das Oberflächenpotential mit kleinen Schrittweiten ausgehend vom SiO_2 zum Au hin vermessen. Das Ergebnis dieser Messung zeigt Abbildung 3.21. Es ist zu erkennen, dass eine laterale Ortsauflösung von etwa $30\mu\text{m}$ gefunden wird. Dies entspricht in etwa dem vierfachen Spitzenradius.

Ein weitere Beschränkung der Auflösung der Apparatur stellt der Abstand der Nadel von der Probenoberfläche dar. So erzeugt jede Ladung ein Potential, welches mit dem Abstand zur Ladung abnimmt. Somit sind die Potentiale über der Probe inhomogen und dies besonders wenn auch die Ladungsverteilung in der

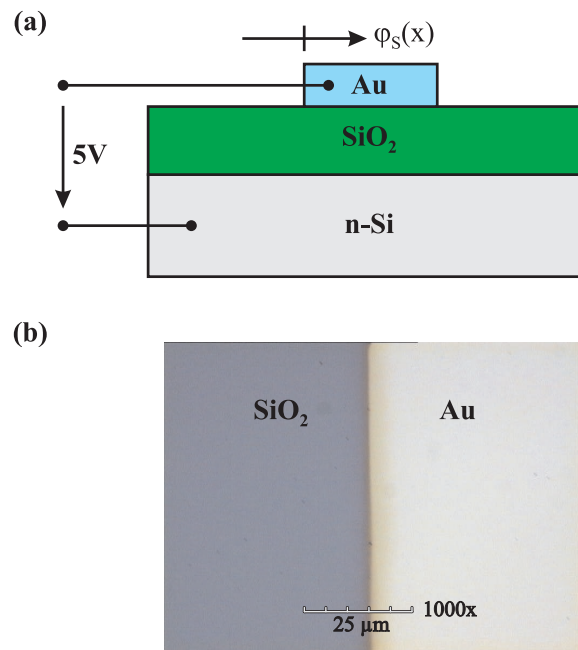


Abbildung 3.20: (a) Probenstruktur zur Messung des lateralen Auflösungsvermögens. (b) Mikroskopaufnahme der Au-SiO₂-Kante.

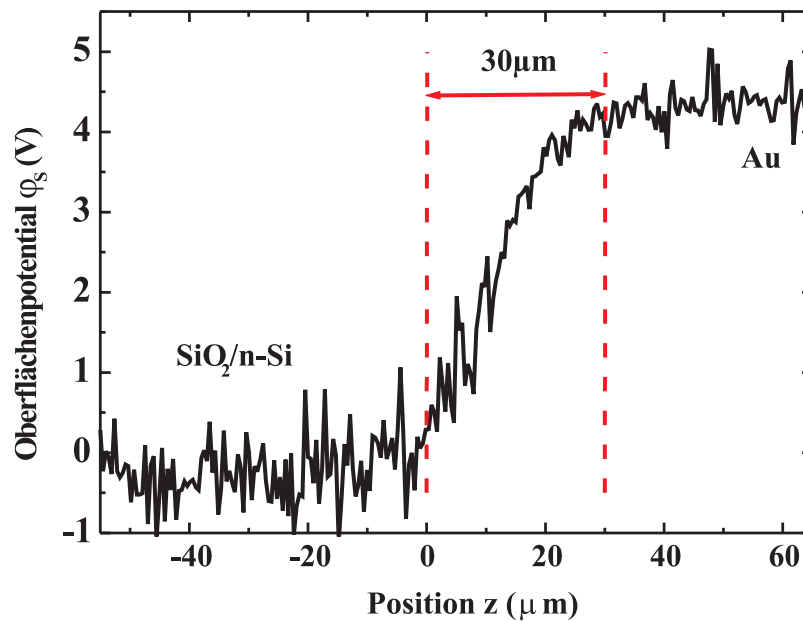


Abbildung 3.21: Messung des Oberflächenpotentials bei einem Übergang von einem SiO₂/n-Si Substrat nach Au. Zwischen Au Punkt und n-Si wird eine Spannung angelegt. Die Messung führt zu einer lateralen Ortsauflösung von etwa 30 μm .

Probe inhomogen ist. Daher ist es möglich, dass die Nadel bei zwei verschiedenen Abständen zur Oberfläche, also auch während sie um den Mittelpunktabstand schwingt, verschiedene Potentialdifferenzen $\Delta\varphi(x_1)$ und $\Delta\varphi(x_2)$ detektiert (Abbildung 3.22). Durch die Regelung des Nullpunktabstandes, welcher klein gehalten werden sollte, und die kleine Schwingung um diesen sollte dieses Problem aber keinen erheblichen Einfluss auf die Messung haben. Zudem fällt ein angelegte Spannung in z -Richtung bei den hier verwendeten Proben auf einer Länge von mindestens $200\mu\text{m}$ ab, so dass näherungsweise angenommen werden kann, dass für $z = \text{const}$ eine Äquipotentialfläche gebildet wird. Wegen der langen Proben und des kleinen Abstandes von der Nadelspitze zur Probenoberfläche ($d_0 \approx 2\mu\text{m}$) setzt sich diese Äquipotentialfläche bis in die Nadel fort, so dass die Nadel näherungsweise in einer Äquipotentialfläche schwingt.

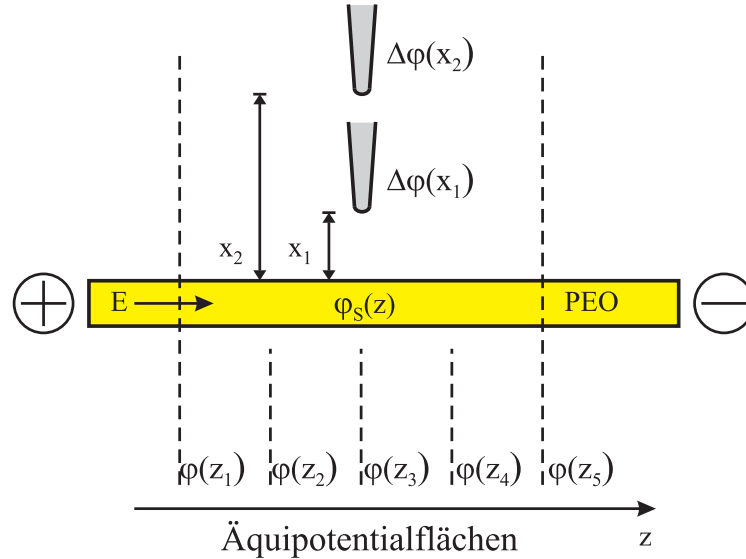


Abbildung 3.22: Abhängigkeit der Messung des Oberflächenpotentials vom Abstand der Nadelspitze zur Probenoberfläche. Zusätzlich sind die Äquipotentialflächen zwischen den Elektroden eingezeichnet.

Die Potentialverhältnisse außerhalb der Probe können im Prinzip mit einem in Kapitel 4 vorgestellten Modell berechnet werden. Aus Zeitgründen konnte diese Berechnung jedoch noch nicht durchgeführt werden.

3.2.8 Kraft-Mikroskopie Kelvinsonde

Im Gegensatz zur Raster-Kelvinsonde wurde auf der Basis eines Rasterkraftmikroskopes (Atomic Force Microscope, AFM) ein ähnliches Verfahren zur Detek-

tion von Oberflächenpotentialen in der Literatur beschrieben [61, 99, 119, 120]. Hier soll dieses System, die Kraft-Mikroskopie Kelvinsonde, kurz erläutert werden. Zusätzlich sollen Vor- und Nachteile dieses Systems gegenüber der Raster-Kelvinsonde herausgearbeitet werden.

Bei der Kraft-Mikroskopie Kelvinsonde wird der Kantilever eines AFM zur Messung mit einer Gleichspannung U_{-} beaufschlagt. Zusätzlich wird eine Wechselspannung $U_{\approx}$ aufmoduliert. Durch die Potentialdifferenz zwischen Kantilever und Isolatoroberfläche wird die Kraft F und somit der Abstand d_0 zwischen diesen bestimmt. Da das Potential des Kantilevers einen Wechselanteil aufgrund $U_{\approx}$ aufweist, schwingt dieser über der Isolatoroberfläche. Die Auslenkung des Kantilevers und somit die Kraft zwischen Kantilever und Oberfläche kann über einen Laserstrahl und eine Lock-In Technik bestimmt werden. Es kann gezeigt werden, dass der Anteil der Kraft $F_{\approx}$, welcher bei der Frequenz der Wechselspannung vorliegt, verschwindet, wenn der Gleichspannungsanteil dem Oberflächenpotential äquivalent ist. Durch Variation von U_{-} kann somit das Oberflächenpotential bestimmt werden.

Der Vorteil dieses Aufbaus liegt in der hohen Orts- und Potentialauflösung, was der Gebrauch eines AFM mit sich bringt. Jedoch ist ein großer Nachteil dieses Verfahrens der quasi frei schwingende Kantilever. Dieser kann bei hohen Potentialdifferenzen zwischen Probe und Kantilever zur Isolatoroberfläche hingezogen werden und in der Probe stecken bleiben. Dadurch können sowohl die Probe wie auch der Kantilever beschädigt werden. Ein weiterer Nachteil liegt in den hohen Kosten des Systems, denn es muss ein teures AFM mit Kelvin Zusatz angeschafft werden, um eine solche Messung zu ermöglichen. Für der Gebrauch der Raster-Kelvinsonde hingegen ist dies nicht notwendig.

Kapitel 4

Modelle

Zur Beschreibung der Raumladungspolarisation in ionenleitenden Festkörperelektrolyten werden in der Literatur mehrere Modellansätze angegeben. Da durch temperaturabhängige Experimente gezeigt werden kann, dass die Ionenbewegung im Polyethylenoxid thermisch aktiviert ist, wird auch im hier verwendeten diskreten drei-dimensionalen Hopping-Modell davon ausgegangen, dass sich die Ionen thermisch aktiviert in einer Multi-Mulden Energiestruktur bewegen [123, 124]. Die wesentliche Eigenschaft in diesem Modell besteht aus der deterministischen Berechnung der lokalen elektrischen Felder zur Bestimmung von Übergangszeiten für die Ionen über die Energiebarrieren. Hinzu kommt eine probabilistische Bestimmung von Hopping-Zeiten aus diesen Übergangszeiten [87, 124]. Dieses Modell eignet sich zum qualitativen Vergleich von Simulation und Experiment. Zusätzlich soll ein Kontinuum-Modell vorgestellt werden, welches aus der Kontinuitätsgleichung für Ionen herrührt. Dieses soll dem Hopping-Modell gegenüber gestellt werden.

4.1 Drei-dimensionales Hopping-Modell

4.1.1 Methode der Spiegelladung

Es soll angenommen werden, dass sich eine Punktladung q_{0i} oder ein Punktdipol mit Dipolmoment $\vec{p}_{0i}$ im Raum eines kurzgeschlossenen Kondensators mit planparallelen Platten befinden. Um das lokale elektrische Potential $\varphi(\vec{r})$ oder das lokale elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r})$ zu berechnen, welches diese Ladung oder dieser Dipol an jeder Ortskoordinate im Kondensator erzeugen, muss prinzipiell die Poisson-Gleichung für diesen Fall gelöst werden. Eine Lösung der Poisson-Gleichung mit den hier gegebenen Randbedingungen, d.h. das Verschwinden des Potentials an den Elektroden, ist aber analytisch nicht möglich. Daher wird in diesem Fall

die Methode der Spiegelladungen eingeführt, wobei die Originalladung oder der Originaldipol unendlich oft an den Elektroden gespiegelt werden müssen [42].

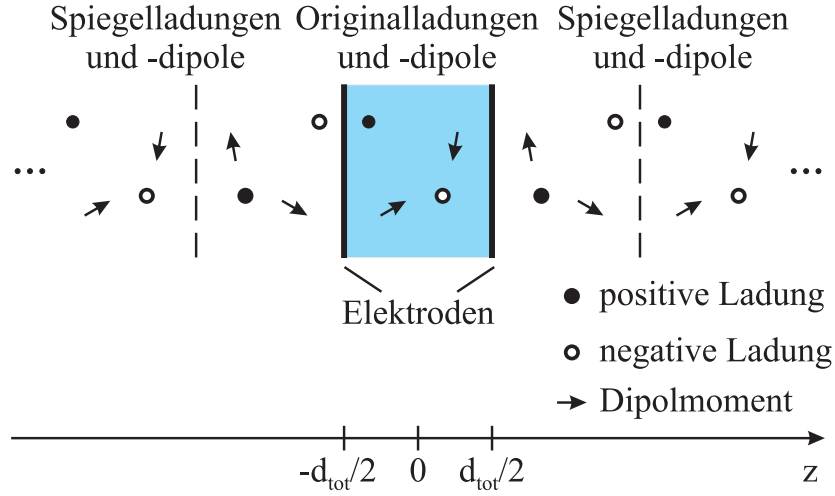


Abbildung 4.1: Methode der Spiegelladungen. Die Ladungen und Dipole müssen unendlich oft an den Elektroden gespiegelt werden, um die Randbedingungen an den Elektroden zu erfüllen.

Die Originalladung bzw. der Originaldipol sollen auf der Position

$$\vec{r}_{0i} = (x_{0i}, y_{0i}, z_{0i}) \quad (4.1)$$

liegen. Daraus ergeben sich die Positionen

$$\vec{r}_{mi} = (x_{0i}, y_{0i}, z_{mi}) \quad (4.2)$$

für die gespiegelten Ladungen oder Dipole mit

$$z_{mi} = (-1)^m \cdot z_{0i} + m \cdot d_{\text{tot}}, \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (4.3)$$

wobei d_{tot} der Abstand der Elektroden voneinander ist. Die jeweilige gespiegelte Ladung

$$q_{mi} = (-1)^m \cdot q_{0i} \quad (4.4)$$

und das jeweilige gespiegelte Dipolmoment

$$\vec{p}_{mi} = ((-1)^m \cdot p_{x0i}, (-1)^m \cdot p_{y0i}, p_{z0i}) \quad (4.5)$$

können in Abhängigkeit von m berechnet werden. Nun können an einem gewählten Aufpunkt in der Kondensatoranordnung $\vec{r} = (x, y, z)$ die lokalen Potentiale

$$\varphi_{\text{charge},i}(\vec{r}_{0i}, \vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{q_{mi}}{|\vec{r} - \vec{r}_{mi}|} \quad (4.6)$$

und die lokalen elektrischen Felder

$$\vec{E}_{charge,i}(\vec{r}_{0i}, \vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{q_{mi} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_{mi})}{|\vec{r} - \vec{r}_{mi}|^3} \quad (4.7)$$

angegeben werden. Weiterhin lassen sich bei Benutzung der Fernfeldnäherung die Potentiale

$$\varphi_{dipole,i}(\vec{r}_{0i}, \vec{r}) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{(\vec{r} - \vec{r}_{mi}) \cdot \vec{p}_{mi}}{|\vec{r} - \vec{r}_{mi}|^3} \quad (4.8)$$

und die Felder

$$\vec{E}_{dipole,i}(\vec{r}_{0i}, \vec{r}) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{3(\vec{r} - \vec{r}_{mi}) \cdot \vec{p}_{mi}}{|\vec{r} - \vec{r}_{mi}|^5} (\vec{r} - \vec{r}_{mi}) - \frac{\vec{p}_{mi}}{|\vec{r} - \vec{r}_{mi}|^3} \quad (4.9)$$

für die gespiegelten Punktdipole berechnen. Die Dielektrizitätszahl $\epsilon = \epsilon_{HF} \cdot \epsilon_0$ berechnet sich aus der Dielektrizitätskonstanten des Vakuum ϵ_0 und der Hochfrequenzdielektrizitätszahl ϵ_{HF} des untersuchten Materials. Der Fall $m = 0$ soll hier den Einfluss der Originalladung bzw. des Originaldipols angeben. Dabei sei darauf hingewiesen, dass an der Stelle $\vec{r}_{0i}$ weder die Originalladung noch der Originaldipol ein Potential bzw. elektrisches Feld erzeugen. An dieser Stelle spielen nur die gespiegelten Größen eine Rolle, so dass die Gleichungen 4.6 bis 4.9 für $\vec{r} = \vec{r}_{0i}$ den Wert Null liefern und nicht berücksichtigt werden müssen.

Die Anzahl der Spiegelladungen in diesen Gleichungen ist prinzipiell unendlich hoch, jedoch konvergieren die Reihen. Daher kann die Berechnung abgebrochen werden, wenn eine festgelegte Fehlerschranke erreicht ist. Hier endet die Berechnung, wenn der zu erwartende Potentialfehler den Wert 1/1000 unterschreitet.

Das gesamte lokale Potential $\varphi(\vec{r})$ sowie das gesamte lokale elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r})$ ergeben sich dann aus Summe der Potentiale und der Felder aller Ladungen und Dipole. Somit ergibt sich das gesamte Potential zu

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_{charge,i}(\vec{r}_{0i}, \vec{r}) + \sum_{j=1}^M \varphi_{dipole,j}(\vec{r}_{0j}, \vec{r}) \quad (4.10)$$

und das gesamte elektrische Feld zu

$$\vec{E}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \vec{E}_{charge,i}(\vec{r}_{0i}, \vec{r}) + \sum_{j=1}^M \vec{E}_{dipole,j}(\vec{r}_{0j}, \vec{r}), \quad (4.11)$$

wobei N die Anzahl der Originalladungen und M die Anzahl der Originaldipole ist. Auf diese Weise ist die Berechnung des Potentials und des elektrischen Feldes im gesamten System möglich.

4.1.2 Doppelmuldenpotential

Innerhalb eines Festkörpers sind vor allem die Coulombwechselwirkungen der positiven Atomrümpfe und der negativen Atomhüllen mit den benachbarten Atomen verantwortlich für die Bindungskräfte. Auf diese Weise entsteht ein Potentialverlauf innerhalb des Festkörpers, welcher sowohl Minima als auch Maxima aufweist. Wird nun eine Ladung q in diese Struktur eingebracht, wird diese versuchen ihre potentielle Energie zu minimieren. Daher wird die Ladung in einem Potentialminimum zu finden sein.

Im einfachsten Fall kann eine Doppelmuldenstruktur nach Abbildung 4.2 durch geeignete Anordnung der Atome vorliegen [50]. Hierbei sind die beiden Mulden

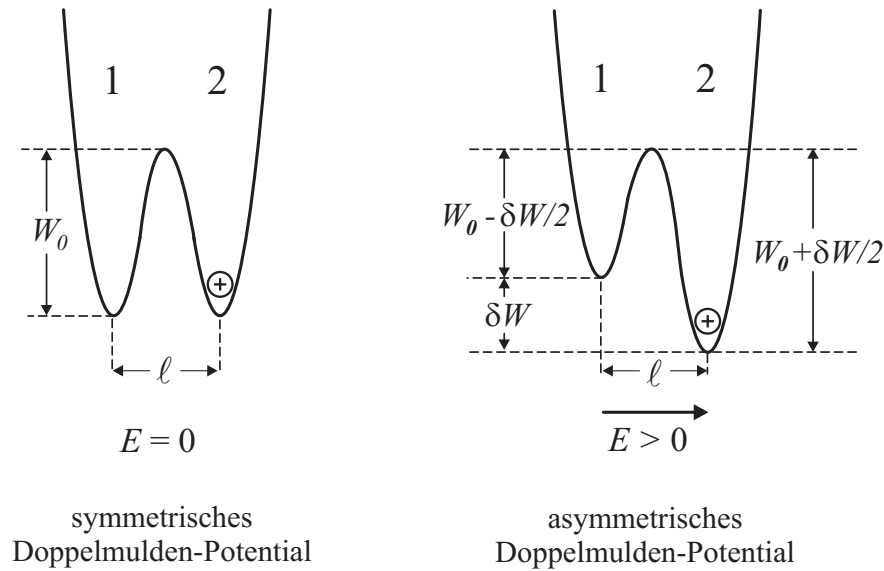


Abbildung 4.2: Doppelmuldenpotential zur Herleitung thermisch aktivierter Hopping-Raten.

durch die Barrierrhöhe W_0 voneinander getrennt und haben den Abstand ℓ voneinander. Ein vorerst symmetrischer Potentialverlauf kann durch äußere Einflüsse asymmetrisch werden, so dass die beiden Mulden um δW verschoben werden. Wird nun angenommen, dass eine Ladung q in das Doppelmuldenpotential eingebracht wird, so kann diese die Energiebarriere mit den thermisch aktivierten Übergangsraten

$$w_{1,2} = \nu_0 \exp \left(-\frac{W_0}{kT} + \frac{\delta W}{2kT} \right) \quad (4.12)$$

$$w_{2,1} = \nu_0 \exp \left(-\frac{W_0}{kT} - \frac{\delta W}{2kT} \right) \quad (4.13)$$

gemäß der Boltzmannstatistik überqueren. Hierbei beschreibt $w_{1,2}$ einen Übergang von Mulde 1 in Mulde 2 und $w_{2,1}$ den umgekehrten Fall. Der Vorfaktor $\nu_0 = 10^{12}\text{Hz}$ stellt hierbei die Phononenfrequenz dar.

In diesem Modell beschreibt der Platzwechsel einer Ladung im Doppelmuldenpotential den Umklappvorgang eines Dipols und das Modell kann zur Simulation von Dipolssystemen verwendet werden. Zur Simulation von Raumladungsvorgängen, bei welchen sich die Ionen nicht nur in der Doppelmulde sondern im gesamten System bewegen können, kann das Modell zu einem Multi-Mulden System erweitert werden, welches im Folgenden dargestellt wird.

4.1.3 Multi-Mulden Energiestruktur

In Festkörper-Polymerelektrolyten kann die Bewegung von Ionen durch Hopping von Ladungsträgern in einer Multi-Mulden Energiestruktur zwischen zwei planparallelen Elektroden beschrieben werden. Hierbei wird das zuvor beschriebene Doppelmuldenpotential insofern erweitert, dass die Ladung nicht nur zwischen zwei benachbarten Energieminima fluktuieren kann, sondern im gesamten Festkörper [124]. Es werden entweder positive oder negative Ladungen auf den Plätzen eines kubischen Gitters verteilt. Diese können thermisch aktiviert über die Energiebarrieren auf jeweils benachbarte Gitterplätze springen. Die Gitterplätze repräsentieren die Minima in der Energiestruktur. Zur Wahrung der Ladungsneutralität werden Ladungen der jeweils entgegengesetzten Polarität gleichmäßig auf das Gitter verteilt. Diese Hintergrundladung ist orts- und zeitinvariant. Typischerweise werden bis zu 2000 Ionen auf ein Gitter der Größe $50 \times 50 \times 50$ verteilt.

Die Gitterplätze werden durch Energiebarrieren der Höhe W_0 , welche *a priori* gaussverteilt sein können, voneinander getrennt. Wechselwirkungen zwischen den Ionen untereinander und zwischen den Ionen und der Hintergrundladung werden berücksichtigt. Die Wechselwirkung der Ionen mit den Elektroden ergibt sich durch die Verwendung der Methode der Spiegelladung. Diese Methode muss für alle beweglichen Ionen sowie für die Hintergrundladung durchgeführt werden. Nun kann das Potential $\varphi(\vec{r})$ an einem Aufpunkt als Summe der Coulomb Potentiale aller Ladungen sowie Spiegelladungen berechnet werden. Die Differenz in den Potentialen zweier benachbarter Zellen $\Delta\varphi$ führt hierbei zu einer Änderung der effektiven Barrierenhöhe um den Wert $\pm\Delta W/2 = \pm\Delta\varphi q/2$.

Für die Probenoberflächen, welche senkrecht zu den Elektroden stehen, werden periodische Randbedingungen angenommen. Zusätzlich wird vorausgesetzt,

dass sich zwischen den Elektroden und den ersten Gitterplätzen eine Blockierschicht der Dicke d_{bl} befindet.

4.1.4 Deterministische Berechnung der Übergangsraten

Zur besseren Veranschaulichung der deterministischen Berechnung der Potentiale wird eine ein-dimensionale Repräsentation der Energiestruktur vorgestellt (Abbildung 4.3).

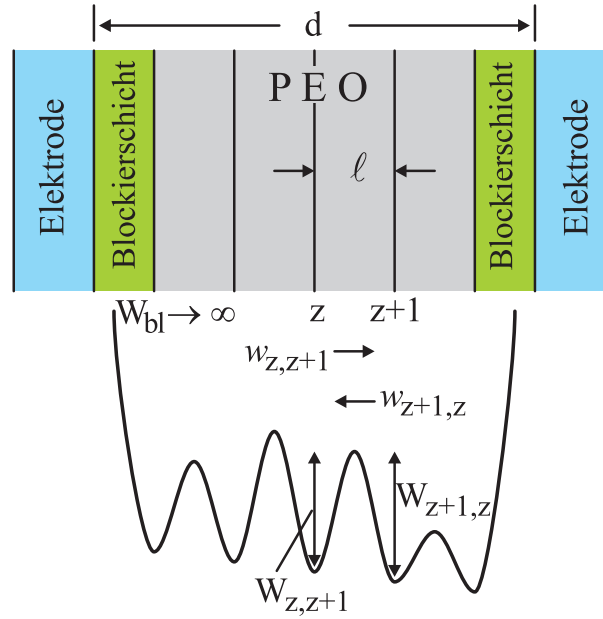


Abbildung 4.3: Ein-dimensionale Repräsentation des drei-dimensionalen Hopping-Modells. Die Ionen fluktuieren thermisch aktiviert über Energiebarrieren in einer Multi-Mulden Energiestruktur.

Die Elektroden sind durch die Blockierschicht von dem Dielektrikum getrennt und für den Fall reiner Raumladungspolarisation undurchdringlich für Ionen. Die Multi-Mulden Energiestruktur, in welcher die Ionen fluktuieren, liegt zwischen den planparallelen Elektroden. Sie ist in z_m Schichten unterteilt, welche um die Hopping-Länge ℓ voneinander entfernt sind. Die Schichten repräsentieren die Minima der Energiestruktur, in welchen die Ionen lokalisiert sind. Für einen Übergang von Mulde z zu Mulde $z + 1$ muss ein Ladungsträger eine Energiebarriere der Höhe $W_{z,z+1}$ überwinden. Die Energiebarrierenhöhe für einen Sprung in die Blockierschicht wird auf Unendlich gesetzt, um die Undurchdringlichkeit für die Ionen nachzubilden. Alle anderen Barrierenhöhen bestehen aus der intrinsischen Barrierenhöhe W_0 , welche *a priori* gaussverteilt sein kann, einem Wechselwir-

kungsterm $\Delta W/2$ und einem Energieterm $\delta W/2 = q E_a \ell/2$, welcher das angelegte elektrische Feld berücksichtigt. Daher sind die resultierenden Barrierenhöhen

$$W_{z,z+1} = W_0 - \Delta W/2 - \delta W/2, \quad z = 1 \dots z_m - 1 \quad (4.14)$$

$$W_{z+1,z} = W_0 + \Delta W/2 + \delta W/2, \quad z = 1 \dots z_m - 1 \quad (4.15)$$

als Summe dieser drei Teile gegeben. Nun können hieraus für die Bewegung der Ionen thermisch aktivierte Hopping-Raten

$$w_{z,z+1} = \nu_0 \exp \left(-\frac{W_0}{kT} + \frac{\Delta W}{2kT} + \frac{\delta W}{2kT} \right), \quad z = 1 \dots z_m - 1 \quad (4.16)$$

$$w_{z+1,z} = \nu_0 \exp \left(-\frac{W_0}{kT} - \frac{\Delta W}{2kT} - \frac{\delta W}{2kT} \right), \quad z = 1 \dots z_m - 1 \quad (4.17)$$

berechnet werden, wobei ν_0 die Phononenfrequenz ist und einen Wert von 10^{12} Hz hat. Die Temperatur ist als T gegeben und k kennzeichnet den Boltzmann-Faktor.

Indem drei-dimensionalen Hopping-Modell kann jede Zelle nur von einem Ion besetzt werden. Daher ist ein Übergang auf einen Gitterplatz, welcher schon von einem anderen Ion besetzt ist, nicht erlaubt. Jedes Ion i kann prinzipiell in sechs verschiedene Richtungen j springen, daher müssen auch sechs verschiedene Hopping-Raten $w_{i,j}$ für alle Ionen bestimmt werden. Die Berechnung dieser Raten geschieht auf einem deterministischen Weg und alle Werte $w_{i,j}$ werden exakt bestimmt. Jedoch beinhalten diese Raten nur die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion einen Übergang ausführt. Welches Ion als Nächstes springt, wird durch eine probabilistische, dynamische Monte-Carlo Methode festgelegt.

4.1.5 Probabilistische dynamische Monte-Carlo Methode

Im Gegensatz zu verschiedenen Kontinuum-Modellen werden im Hopping-Modell einzelne Übergänge von Ionen unter Einbeziehung der dynamisch, stochastischen Monte-Carlo Methode simuliert [20, 113, 124]. Die Übergänge für ein Ion haben zufällige Richtung und auch zufällige Übergangszeiten $\tau_{i,j} = 1/w_{i,j}$ in Abhängigkeit der Übergangsraten. Aus diesen Übergangszeiten können durch einen probabilistischen Schritt zufällige Hopping-Zeiten

$$t_{i,j} = -\tau_{i,j} \cdot \ln(x_{i,j}) \quad (4.18)$$

berechnet werden, wobei $x_{i,j}$ eine Zufallszahl aus dem Intervall $]0, 1]$ ist. Diese Berechnung wird für jedes Ion und jede Richtung unter Verwendung verschiedener Zufallszahlen $x_{i,j}$ durchgeführt. Danach wird die kleinste vorkommende Hopping-Zeit $t_{min} = \min[t_{i,j}]$ gesucht. Das Ion, welches die minimale Hopping-Zeit aufweist, führt den nächsten Übergang in die entsprechende Richtung aus. Nun wird

die Systemzeit um t_{min} erhöht und alle interessierenden Größen wie Polarisaton, Raumladungsverteilung, Feldverteilung, Potentialverteilung, etc. können berechnet werden. Zur Berechnung der Raumladungsverteilung $\rho(z)$ wird über alle Ladungen, welche in einer $x - y$ -Ebene parallel zur Elektrode liegen, gemittelt. Analoges gilt für die Berechnung der elektrischen Felder $E(z)$ und des Potentials $\varphi(z)$. Die Polarisation P kann aus der Raumladungsverteilung und dem Volumen V der Probe ermittelt werden, wobei

$$P = \frac{1}{V} \int_0^d z \cdot \rho(z) dz \quad (4.19)$$

gilt. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn die von jeder Ladung im System auf der linken und rechten Platte des Kondensators influenzierte Ladung Q_L und Q_R betrachtet wird. Mit der Fläche A der Probe, berechnet sich die Polarisation dann zu

$$P = \frac{Q_L - Q_R}{2A}. \quad (4.20)$$

Anschließend wird für die geänderte Ladungsträgerverteilung die Änderung in der Energielandschaft durch die Wechselwirkung berechnet. Dadurch ändern sich wiederum die Hopping-Raten und der Algorithmus wird Schritt für Schritt wiederholt. Somit kann das zeitabhängige Verhalten des vollständigen Systems simuliert werden. Die Simulation endet bei Erreichen einer maximalen Systemzeit, die vorher frei gewählt werden kann. Zur Reduktion des Rauschens können mehrere Durchläufe simuliert und die Ergebnisse gemittelt werden.

Bei Beginn der Simulation werden die Ladungsträger zufällig auf den Gitterplätzen verteilt. Danach werden die Elektroden kurzgeschlossen, wodurch das System ausrelaxieren kann. Nachdem so ein Gleichgewichtszustand erreicht worden ist, kann durch Anlegen einer äußeren Spannung die zeitliche Entwicklung des Systems beobachtet werden.

4.1.6 Modell zur Oberflächenpotentialbestimmung

Das soeben beschriebene Modell wurde aufgestellt, um die Bewegung der Ionen innerhalb einer planparallelen Kondensatoranordnung mit weit ausgedehnten Elektroden zu simulieren. Daher wurden periodische Randbedingungen für die Richtungen senkrecht zu den Elektroden, d.h. für die x - und y -Richtung, eingeführt. Bei den Proben zur Oberflächenpotentialbestimmung muss nun von den periodischen Randbedingungen teilweise abgesehen werden. Denn über der dünnen Probe, wie sie in Kapitel 2 vorgestellt wurde, befindet sich auf der einen

Seite Luft und auf der anderen Seite der Glasträger. Daher ist die Probe in diese Richtungen beschränkt, wohingegen die Ausdehnung quer zur Probenoberfläche weiterhin mit periodischen Randbedingungen modelliert werden kann.

Da üblicherweise die Dielektrizitätszahl des Glasträgers nur geringfügig von der Hochfrequenzdielektrizitätszahl des PEO $\epsilon_r \approx 4$ abweicht, kann die Probe auf dieser Seite einfach begrenzt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Dielektrizitätszahlen beim Übergang von der Probe zur Luft, muss auch hier die Methode der Spiegelladungen zur Bestimmung der Potentiale innerhalb der Probe angewandt werden. Eine positive Punktladung q sei hierzu in einem Originalraum (dem Dielektrikum, I) mit $\epsilon_{r,I}$ angeordnet (Abbildung 4.4). Zusätzlich erscheint gespiegelt an der Grenzfläche zu einem zweiten luftgefüllten Raumbereich (II) mit $\epsilon_{r,II}$ eine weitere Punktladung, welche die Größe

$$q_{\text{image}} = \frac{\epsilon_{r,I} - \epsilon_{r,II}}{\epsilon_{r,I} + \epsilon_{r,II}} \cdot q \quad (4.21)$$

hat. Nun muss auch diese Ladung wieder an den Elektroden gespiegelt werden, so dass eine zweite unendlich lange Spiegelladungsreihe entsteht. Die Überlagerung der Potentiale aller Ladungen erzeugt dann das gesamte Potential in dem betrachteten Originalraum. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass die Ladung q_{image} in Abhängigkeit der Dielektrizitätszahlen negatives oder positives Vorzeichen haben kann. In dem hier vorgestellten Fall allerdings ist wegen $\epsilon_{r,II} = 1$ das Vorzeichen stets positiv. Es entsteht also stets eine abstoßende Wirkung von der Grenzfläche auf die Originalladung.

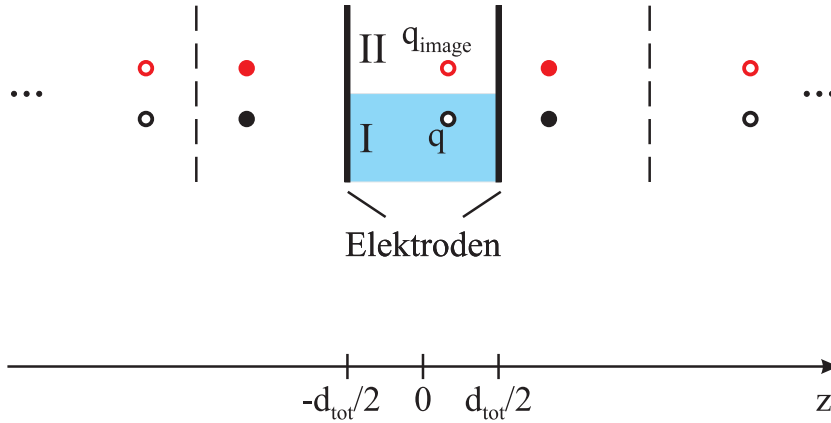


Abbildung 4.4: Spiegelladungsreihen für das Modell-System zur Oberflächenpotentialbestimmung.

Der Nachteil dieses Systems besteht aus dem Verlust der Symmetrieeigenschaften. Daher müssen in diesem Fall zusätzliche Wechselwirkungsterme berücksichtig

sichtigt werden, welche die Systemgröße nach oben hin beschränken. Dadurch wird zusätzlich die Simulationszeit erhöht.

4.1.7 Positive und negative bewegliche Ladungsträger

Bisher wurde davon ausgegangen, dass nur eine Ladungsträgerart beweglich ist. Die Ladungsneutralität des Gesamtsystems wird durch die orts- und zeitkonstante Hintergrundladung gebildet. Es ist aber auch möglich die Ladungsneutralität zu wahren, indem die gleiche Anzahl positiver wie negativer beweglicher Ionen in das System eingebracht wird.

Hierzu werden auf dem Gitter Ladungen beider Polaritäten zufällig verteilt. Die Wechselwirkungen werden nur von den positiven sowie negativen Punktladungen und ihren Spiegelladungen gebildet. Die Ladungen können in der Energiestruktur gleichberechtigte Sprünge ausführen. Zusätzlich kann für positive sowie negative Ladungen eine abweichende intrinsische Barrierenhöhe vorliegen. Dies sind für eine Ladungsträgerart $W_{0,1}$ und für die andere $W_{0,2}$. Somit kann im Grunde eine unterschiedliche Beweglichkeit der Ionen mit verschiedenem Vorzeichen nachgebildet werden. Ansonsten wird der vorher beschriebene Algorithmus zur Simulation der Ionenbewegung ohne Einschränkungen verwendet.

Zudem besteht die Möglichkeit die Anzahl der beweglichen zweiten Ladungsträgerart zu variieren. Es wird davon ausgegangen, dass alle Ladungen der ersten Ladungsträgerart beweglich sind. Dazu kommt eine bestimmte Prozentzahl von beweglichen Ladungen der zweiten Ladungsträgerart. Zur Wahrung der Ladungsneutralität wird die dadurch entstehende Differenz in der Anzahl von positiven wie negativen Ionen durch eine zusätzliche Hintergrundladung entsprechender Größe kompensiert. In diesem Fall muss neben der Wechselwirkung der Ionen untereinander auch wieder die Wechselwirkung mit der Hintergrundladung berücksichtigt werden.

4.1.8 Ladungsträgerinjektion und -extraktion

In den vorangegangenen Betrachtungen wurde angenommen, dass die Blockierschicht vor den Elektroden völlig undurchlässig für Ladungsträger ist. In der Realität kann es aber vor allem bei hohen Feldern oder nicht idealen Blockierschichten zur Ladungsträgerinjektion kommen. Weiterhin können natürlich die injizierten Ladungen (z.B. Elektronen) wieder aus dem Dielektrikum extrahiert werden. Daher wurde das beschriebene Hopping-Modell dahingehend erweitert, dass sowohl eine Ladungsträgerinjektion wie auch -extraktion möglich ist (Abbildung 4.5).

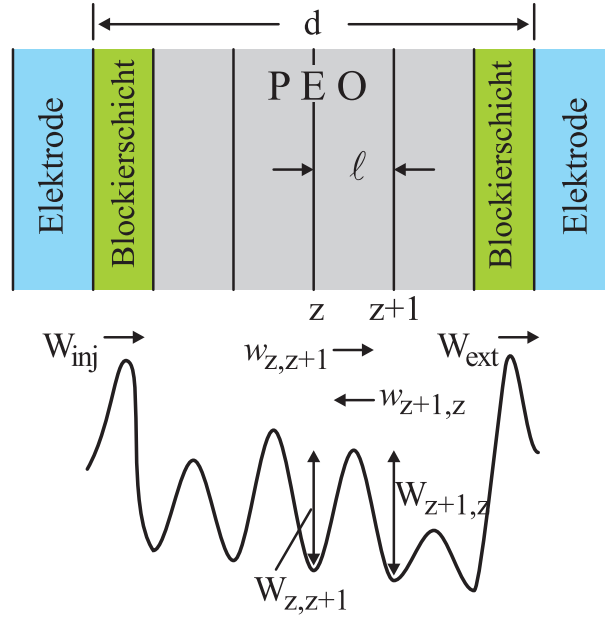


Abbildung 4.5: Ein-dimensionale Repräsentation des drei-dimensionalen Hopping-Modells mit nicht idealen Blockierschichten zur Simulation von Ladungsträgerinjektion und -extraktion.

Um eine Ladungsträgerinjektion zu simulieren, wird angenommen, dass sich eine zusätzliche Schicht von Gitterplätzen in jeder Elektrode befindet. Diese Schichten sind vollständig mit Ladungsträgern der entsprechenden Polarität besetzt, welche über eine Barrierenhöhe W_{injpos} oder $W_{injnég}$ in das Polymer springen können. Allerdings tragen die Ladungen in den Elektroden nicht zu den Wechselwirkungsberechnungen im System bei. Auch für diese Übergänge werden die zufälligen Hopping-Zeiten nach dem beschriebenen Muster berechnet, wobei nur eine Richtung, nämlich der direkte Übergang von der Elektrode in das Polymer, zu betrachten ist. Liegt die minimale Hopping-Zeit bei einer zu injizierenden Ladung vor, vollführt diese einen Übergang auf die entsprechende Nachbarzelle, wenn diese nicht schon besetzt ist. Die Gesamtzahl der Ladungen im System ist dann erhöht und es liegt keine Ladungsneutralität mehr vor.

Wurde eine Ladung in das System injiziert, gelten für sie die gleichen Bedingungen wie auch für die Originalladung. Sie bewegen sich aus Berechnungsgründen auf den gleichen Gitterplätzen mit der Hopping-Länge ℓ . Jedoch kann die Barrierenhöhen für die Sprünge der injizierten Ladungen variiert werden. So sehen positive injizierte Ladungen die Barrierenhöhe W_{pos} und die negativen die Höhe W_{neg} .

Gelangen diese Ladungen an eine der beiden Elektroden können sie aus dem

Festkörper extrahiert werden. Hierzu müssen sie die entsprechenden Barrierenhöhen W_{extpos} bzw. W_{extneg} überwinden und die entsprechende Ladung wird aus dem System entfernt. Auf diese Weise kann die Ladungsträgerinjektion sowie die Ladungsträgerextraktion im Hopping-Modell beschrieben werden.

Sollte es der Fall sein, dass es positiven und auch negativen Ladungen erlaubt ist, injiziert zu werden, kann es zusätzlich zur Rekombination kommen. Wenn zwei unterschiedlich geladene, injizierte Ladungen auf zwei benachbarten Gitterplätzen zu finden sind und eine minimale Sprungzeit so gefunden wird, dass einer der Ladungsträger auf den Platz des anderen springt, kommt es zur Rekombination. Ein Ladungsträger vollzieht einen Übergang auf den entsprechenden Gitterplatz des anderen und beide Ladungen werden anschließend aus dem System entfernt.

Für die Berechnung der Polarisierung $P(t)$ entsteht hier das Problem, dass ein Ladungsträger keinen Beitrag mehr zur Polarisierung liefert, wenn er aus dem System entfernt wurde. Wenn eine Ladung in das Dielektrikum injiziert wird und durch das Dielektrikum zur anderen Elektrode wandert, erzeugt diese Ladung aber eine Stromdichte. Durch diese Stromdichte, welche von der Ladung hervorgerufen wurde, erhöht sich die nach außen hin messbare Polarisierung. Wird die Ladung nun wieder aus dem System extrahiert, so wird bei der vorgestellten Berechnungsmethode die Polarisierung wieder auf ihren Wert vor der Ladungsträgerinjektion zurückgesetzt. Um dies zu umgehen wird eine zweite Polarisierung $P_{mess}(t)$ eingeführt, welche bei jedem Sprung der injizierten Ladung in z -Richtung erhöht wird (Abbildung 4.6(a) und (b)). Diese berechnet sich dann zu

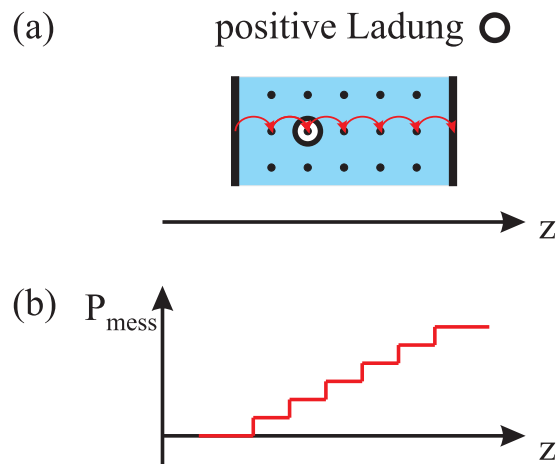


Abbildung 4.6: (a) Bewegung einer positiven Ladung durch das Dielektrikum. (b) Resultierende messbare Polarisierung P_{mess} .

$$P_{mess}(t) = \int_0^t j(t') dt' = \sum_{\nu=1}^{N_{hop}} j_{hop,\nu} \cdot t_{hop,\nu}, \quad (4.22)$$

wobei N_{hop} die Anzahl der Sprünge in z -Richtung, j_{hop} die Stromdichte für einen Sprung und t_{hop} die für den Sprung benötigte Zeit angibt. Mittels dieser Methode kann ein direkter Vergleich zwischen der Polarisierung in der Simulation des Modells wie auch der experimentell ermittelten Polarisierung erfolgen.

4.1.9 Permanente Dipolsysteme mit Raumladungspolarisation

Um die Auswirkung von Raumladungen auf Systeme mit permanenten Dipolen zu erfassen, wurde das Modell mit der Möglichkeit versehen Dipole mit der Dipollänge ℓ_{dipole} auf dem kubischen Gitter zu verteilen. Auf dem gleichen Gitter können sich nun Raumladungen wie zuvor bewegen. Die Dipole sind als Doppelmuldenpotentiale ausgelegt, deren Mitte auf dem entsprechenden Gitterplatz liegt (Abbildung 4.7). Zur Vereinfachung können die Dipole nur in z -Richtung angeordnet werden. Anstelle einer einzelnen positiven Ladung, welche in einer

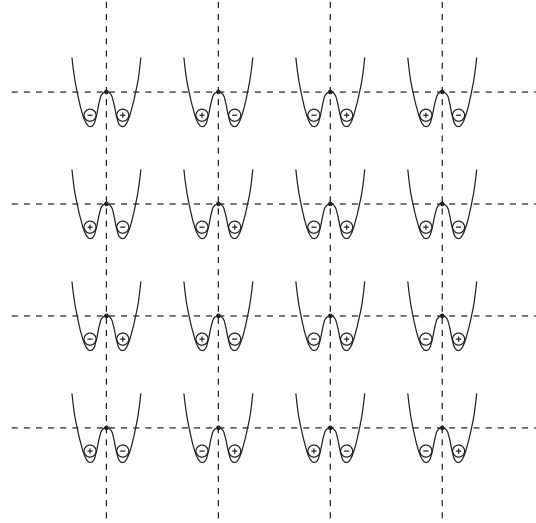


Abbildung 4.7: Zwei-dimensionale Repräsentation des Systems mit permanenten Dipolen.

Doppelmulde fluktuiert, wird hier angenommen, dass eine Mulde mit einer positiven und die jeweils andere Mulde mit einer negativen Ladung besetzt ist. Dadurch wird ein Dipolmoment $\vec{p} = \ell_{dipole} \cdot q$ erzeugt. Die Energiebarrieren W_{dipole} welche zum Umklappen des Dipols überwunden werden muss, kann von der Energiebarriere W_0 differieren, um verschieden schnelle Übergänge für das Dipol- bzw.

Ionensystem zu erzeugen. Die Berechnung der Potentiale erfolgt unter der Annahme, dass ein Dipol aus zwei Einzelladungen besteht. Hat ein Dipol die minimale Hopping-Zeit, klappt er um und die positive und negative Ladung tauschen die Plätze. Die Übergangsrate für einen Umklappvorgang ist somit

$$w = \nu_0 \exp \left(-\frac{W_{dipole}}{kT} \pm \frac{q \ell_{dipole} \Delta\varphi}{kT} \right), \quad (4.23)$$

wobei $\Delta\varphi$ den Potentialunterschied zwischen den beiden Potentialmulden darstellt. Der Algorithmus ist ansonsten identisch zu dem vorher dargestellten, es werden aber Übergangsvorgänge in dem Ionen- sowie dem Dipolsystem gleichwertig berücksichtigt.

Somit kann der Einfluss von permanenten Dipolen auf die Ausbildung von Raumladungen oder umgekehrt untersucht werden.

4.1.10 Raumladungspolarisation mit induzierten Dipolen

In den vorigen Überlegungen spielt die Polymermatrix, in welcher der Hopping-Vorgang stattfindet, nur in sofern eine Rolle, dass eine konstante Hochfrequenz-dielektrizitätszahl ϵ_{HF} vorgegeben ist. Diese Dielektrizitätszahl beeinflusst alle Wechselwirkungen, da die Potentiale und auch elektrischen Felder von ihr abhängen. Der Einfluss der Polymermatrix kann nachgebildet werden, indem Systeme betrachtet werden, welche aus induzierten Dipolen bestehen. Die induzierten Dipole bilden hierbei die Atome im gesamten System nach, wobei die negativ geladenen Atomhüllen gegenüber dem positiven Kern verschoben werden können. Auch die Nachbildung von Nanopartikeln, welche in das System eingebracht werden können, ist durch die Verwendung von induzierten Dipolen möglich.

Um die induzierten Dipole zu berücksichtigen, werden auf entsprechenden Gitterplätzen Dipole mit der Polarisierbarkeit α angeordnet. Tritt ein lokales Feld an der Stelle eines Dipols auf, so wird ein Dipolmoment induziert. Die Dipolmomente $\vec{p}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E}_{loc}$ berechnen sich als Produkt der Polarisierbarkeit und des entsprechenden lokalen Feldes. Diese Punktdipole erzeugen wiederum elektrische Felder, welche die anderen Dipole und auch Ionen wiederum beeinflussen, so dass sich deren lokales Feld ändert. Für eine konstante Verteilung von Ionen können die lokalen Felder an den Stellen der Dipole iterativ berechnet werden. Diese Iteration wird solange durchgeführt, bis sich die lokalen Felder nicht mehr ändern. Nun kann der Einfluss der induzierten Dipole auf die Potentiale an den Positionen der Ionen berechnet werden. Danach erfolgt wiederum die Berechnung der Übergangsraten und der Hopping-Zeiten.

Also muss nach jedem Übergang eines Ions das komplette System der induzierten Dipole iterativ neu berechnet werden. Diese Berechnung hängt quadratisch von der Anzahl der Dipole ab und muss nach jedem Übergang eines Ions erneut vollzogen werden. Daher ist nur die Simulation von kleinen Systemen möglich, da ansonsten die Rechenzeit zu hoch wird.

4.2 Ein-dimensionales Kontinuum-Modell

Als Vergleich zu dem zuvor beschriebenen Hopping-Modell soll hier ein ein-dimensionales Kontinuum-Modell vorgestellt werden. Es wird angenommen, dass, wie beim Hopping-Modell, entweder die negativen oder die positiven Ladungsträger beweglich sind. Die jeweils andere Ladungsträgerart ist als Hintergrundladung gleichmäßig über das Dielektrikum verteilt und zeitlich nicht veränderlich. Die Bewegung der Ladungen kann durch die Gesamtstromdichte

$$j = q n \mu E - q D \text{grad}(n) = j_{\text{drift}} + j_{\text{diff}} \quad (4.24)$$

beschrieben werden. Hierbei ist q die Ladung, n die Ladungsträgerdichte, E das lokale Feld und D der Diffusionskoeffizient. Die Gesamtstromdichte j lässt sich dabei unterteilen in die Driftstromdichte j_{drift} , welche aus dem angelegten Feld resultiert und in eine Diffusionsstromdichte j_{diff} begründet durch einen Konzentrationsunterschied der beweglichen Ladungen.

Zur Berechnung der Raumladungsverteilung muss nun die Kontinuitätsgleichung

$$\begin{aligned} -\frac{dn(z, t)}{dt} &= \frac{1}{q} \text{div}[j(z, t)] \\ &= \frac{\partial n(z, t)}{\partial z} \mu E(z, t) + n(z, t) \mu \frac{\partial E(z, t)}{\partial z} - D \frac{\partial^2 n(z, t)}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (4.25)$$

gelöst werden. Der Diffusionskoeffizient D sowie die Beweglichkeit μ werden als konstant angenommen. Dennoch sind das elektrische Feld $E(z, t)$ und die Ladungsträgerdichte $n(z, t)$ orts- und zeitabhängige Größen. Ein zusätzlicher Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen wird durch die Poisson-Gleichung

$$\frac{dE(z, t)}{dz} = \frac{\rho(z, t)}{\epsilon} = \frac{q n(z, t)}{\epsilon} \quad (4.26)$$

gegeben, welche die Wechselwirkung zwischen den Ladungen berücksichtigt.

Als zusätzliche Randbedingung muss die Gleichung

$$U_a = \int_0^{d_{\text{tot}}} E dz \quad (4.27)$$

berücksichtigt werden. Die Spannung U_a ist dabei die von außen an die Elektroden angelegte Spannung, welche eine innere Feldstärke E_a hervorruft. Diese Feldstärke ist bei verschwindender Raumladungsverteilung konstant. Ihr wird im Festkörper die Feldstärke resultierend aus der Verteilung der Ionen überlagert. Sie bilden zusammen die lokale Feldstärke E_{loc} . Der Abstand der Elektroden voneinander ist durch die obere Integrationsgrenze d_{tot} gegeben.

Für bestimmte Spezialfälle, unendlich dünne Elektroden und kleine angelegte Spannung U_a , kann für die Kontinuitätsgleichung eine stationäre, geschlossene Lösung angegeben werden [4, 15, 31, 67, 116]. Um den allgemeinen Fall zu betrachten, muss die Gleichung jedoch mit Hilfe der Methode der finiten Differenzen gelöst werden [125]. Hierzu müssen sowohl die Zeitachse sowie die z -Achse diskretisiert werden. Nun werden für einen festen Zeitpunkt t die Raumladungsverteilung und die resultierenden elektrischen Feldstärken berechnet. Aus der Kontinuitätsgleichung ergibt sich dann die neue Raumladungsverteilung für einen Zeitpunkt $t + \Delta t$. Dabei werden auch die Stromdichten berechnet und das Verfahren kann bis zu einer frei gewählten Endzeit weitergeführt werden. Somit sind wie beim Hopping-Modell die zeitlichen Verläufe der Potentiale, elektrischen Felder, Raumladungen und Ströme berechenbar.

4.3 Vergleich von Hopping- und Kontinuum-Modell

Die bestimmenden Parameter des Kontinuum-Modells, der Diffusionskoeffizient D und die Beweglichkeit μ , können aus den Parametern des Hopping-Modells berechnet werden [125]. Dazu wird angenommen, dass sich in der Schicht z des Hopping-Modells gerade N Ladungsträger befinden und in der Schicht $z + 1$ $N + \Delta N$ Ladungsträger. Für gleiche intrinsische Barrierenhöhen und im Kleinsignalfall $\pm \Delta W \pm \delta W \ll 2 k T$ können die Gleichungen 4.16 und 4.17 durch

$$\begin{aligned} w_{z,z+1} &= \nu_0 \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) \left(1 + \frac{\Delta W}{2kT} + \frac{\delta W}{2kT}\right) \\ &= \nu (1 + C E) \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} w_{z+1,z} &= \nu_0 \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) \left(1 - \frac{\Delta W}{2kT} - \frac{\delta W}{2kT}\right) \\ &= \nu (1 - C E) \end{aligned} \quad (4.29)$$

angenähert werden, mit den Abkürzungen $\nu = \nu_0 \exp(-W_0/(kT))$, $C = q \ell / (2kT)$ und dem Energieterm $\delta W + \Delta W = q E \ell$. Das elektrische Feld E hat hierbei die Funktion einer lokalen Feldstärke. Nun ergibt sich im stationären Fall eine

Stromdichte

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{q}{A} (w_{z,z+1} N - w_{z+1,z} (N + \Delta N)) \\
 &= \frac{q}{A} (2 N \nu E C - \Delta N \nu (1 - E C)) \\
 &\approx \frac{q}{A} (2 N \nu E C - \Delta N \nu),
 \end{aligned} \tag{4.30}$$

welche von Schicht z zu $z + 1$ fließt, wobei A die Fläche der Kondensatoranordnung ist. Ein Koeffizientenvergleich mit der allgemeinen Form der Stromdichte (Gleichung 4.24) und unter Berücksichtigung, dass im ein-dimensionalen Fall $\text{grad}N = \Delta N/\ell$ ist, ergibt eine Beweglichkeit

$$\mu = 2 \nu \ell C = \nu \frac{q \ell^2}{kT} = \nu_0 \frac{q \ell^2}{kT} \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) \tag{4.31}$$

und einen Diffusionskoeffizienten

$$D = \nu \ell^2 = \nu_0 \ell^2 \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) = \frac{\mu k T}{q}. \tag{4.32}$$

Diese Zusammenhänge werden auch in der Literatur gefunden [60] und somit ist ein direkter Vergleich zwischen Hopping- und Kontinuum-Modell möglich.

Obwohl beide Modelle durch die getroffenen Annahme vergleichbar sind, bringt das Hopping-Modell entscheidende Vorteile mit sich. Im Gegensatz zum ein-dimensionalen Kontinuum-Modell können hier Bewegungen der Ladungsträger in alle drei Raumrichtungen simuliert werden. Zudem kann im diskreten Hopping-Modell die Bewegung einzelner Ladungen untersucht werden, wohingegen im Kontinuum-Modell die Ladungsdichte in verschiedenen Schichten betrachtet wird. Den größten Vorteil birgt aber die Möglichkeit der Einbeziehung der Spiegelladungen auf das Verhalten der diskreten Ionen, was mit dem Kontinuum-Modell nicht vereinbar ist. Jedoch soll darauf hingewiesen werden, dass die Simulationen des Kontinuum-Modells entscheidend schneller ablaufen können, was zu einer erheblich verringerten Simulationszeit führt.

Kapitel 5

Elektrodeneffekte

In diesem Kapitel sollen die grundlegenden Experimente und Simulationen zur Raumladungspolarisation unter Berücksichtigung von Elektrodeneffekten dargestellt werden [86, 87, 124]. In den hier getroffenen Annahmen für die Simulationen werden die positiven Ladungsträger als beweglich angesehen, die negativen Ladungen dienen als ortsfeste Hintergrundladungen. Bei Annahme von negativen beweglichen Ladungen ergibt sich im Prinzip das gleiche Verhalten unter Berücksichtigung der entsprechenden Vorzeichen. Die grundlegenden Systemeigenschaften werden hingegen nicht beeinflusst. Im Standardfall werden 1000 Ionen auf einem Gitter mit 50x50x50 Plätzen verteilt. Die Hoppinglänge wird auf $\ell = 1\text{nm}$ und die intrinsische Barrierenhöhe auf $W_0 = 0.71\text{eV}$ gesetzt. Für gaussverteilte Barrierenhöhen wird eine Standardabweichung von $W_{SD} = 0.052\text{eV}$ angenommen. Bei einer Temperatur von $T = 300\text{K}$ ergibt sich somit eine mittlere Übergangszeit von $\tau = 1\text{s}$ für den Fall $\Delta W = \delta W = 0$.

5.1 Nominelle Dielektrizitätszahl

Die Messungen der PEO Proben im Frequenzbereich wurden an planparallelen Kapazitätsstrukturen, wie sie in Kapitel 2 beschrieben wurden, vollzogen [123, 122]. Hierbei werden die Parallelkapazität C und der Verlustfaktor $\tan\delta$ der Proben über der Frequenz f mittels der vorgestellten Messapparaturen bestimmt. Aus diesen Ergebnissen läßt sich unter Einbeziehung der Probengeometrie die komplexe Dielektrizitätszahl $\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - j \cdot \epsilon_r''(\omega)$ des Materials berechnen.

Die Kapazität für Al-PEO-Al Strukturen bei einer Temperatur von 30°C und einer relativen Luftfeuchte von 75%r.h. in Abhängigkeit der Probendicke d_{PEO} ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Für hohe Frequenzen wird ein nahezu flacher Kapazitätsverlauf gefunden. Die Kapazität im Hochfrequenzbereich steigt mit abnehmender Probendicke an. Im mittleren Frequenzbereich ist eine Rela-

xationsstufe zu finden, deren Anstieg mit dicker werdender Probe zu tieferen Frequenzen hin verschoben ist. Im Niederfrequenzbereich erscheint ein weiterer, flacher Verlauf der Kapazität. Die Kapazität hängt hier nur unmerklich von der Probendicke ab.

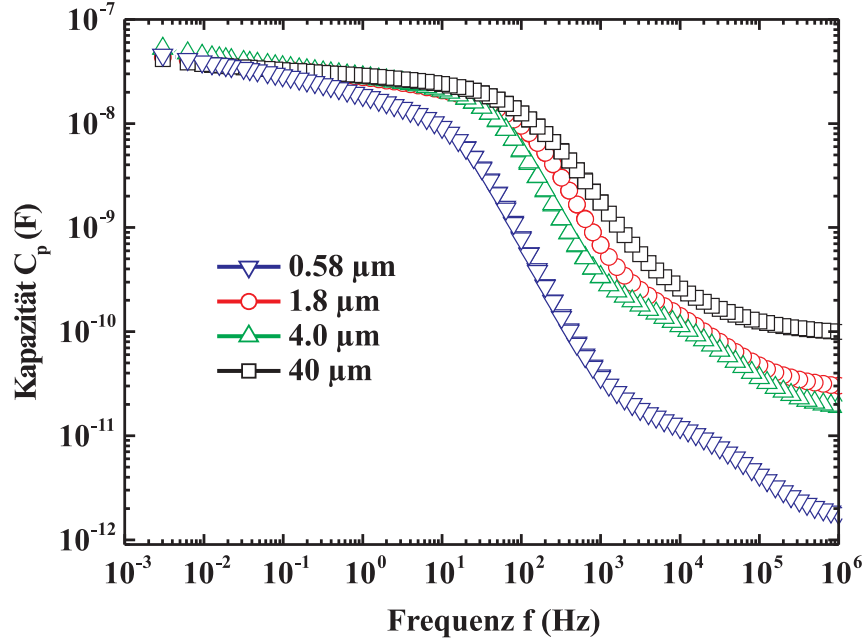


Abbildung 5.1: Kapazität C einer Al-PEO-Al Probe in Abhängigkeit der Probendicke d_{PEO} ; relative Luftfeuchte 32%, Temperatur 303K.

Wird nun anstelle der Kapazität der Realteil der komplexen Dielektrizitätszahl ϵ'_r betrachtet, entsteht eine Kurve mit gerade vertauschtem Verhalten (Abbildung 5.2). Im hochfrequenten Bereich ist der Verlauf der Dielektrizitätszahl flach und unabhängig von der Probendicke. Bei diesen Frequenzen wird ein konstantes $\epsilon'_r \approx 4$ gefunden. Im Niederfrequenzbereich unterhalb der Relaxationsstufe ist eine deutliche Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von der Probendicke zu erkennen. Mit wachsender Probendicke steigt die Dielektrizitätszahl erheblich an. Für eine Probendicke von $d_{PEO} = 40\mu\text{m}$ kann die relative Dielektrizitätszahl ϵ'_r Werte von über 10^5 erreichen.

Wegen des Gesamtverhaltens der Proben kann darauf geschlossen werden, dass bei hohen Frequenzen eine Volumenpolarisation verantwortlich für das Systemverhalten ist. Im Niederfrequenzbereich allerdings ist die Bewegung der Ionen zwischen den blockierenden Elektroden maßgebend für das Systemverhalten. Bedingt durch die hervorgerufene Ansammlung von beweglichen Ladungen an den Elektroden entsteht eine Raumladungspolarisation. Mit der vergrößerten freien

Weglänge für Ionen bei dickeren Proben ist die Verschiebung der Systemrelaxationsfrequenz zu kleineren Frequenzen zu erklären. Auch der Anstieg der Dielektrizitätszahl mit wachsender Probendicke kann erklärt werden, da die Ladungen wegen des größeren Abstandes der Elektroden voneinander auch einen größeren Weg zurücklegen, und somit eine höhere Polarisierung bzw. Dielektrizitätszahl erzeugen.

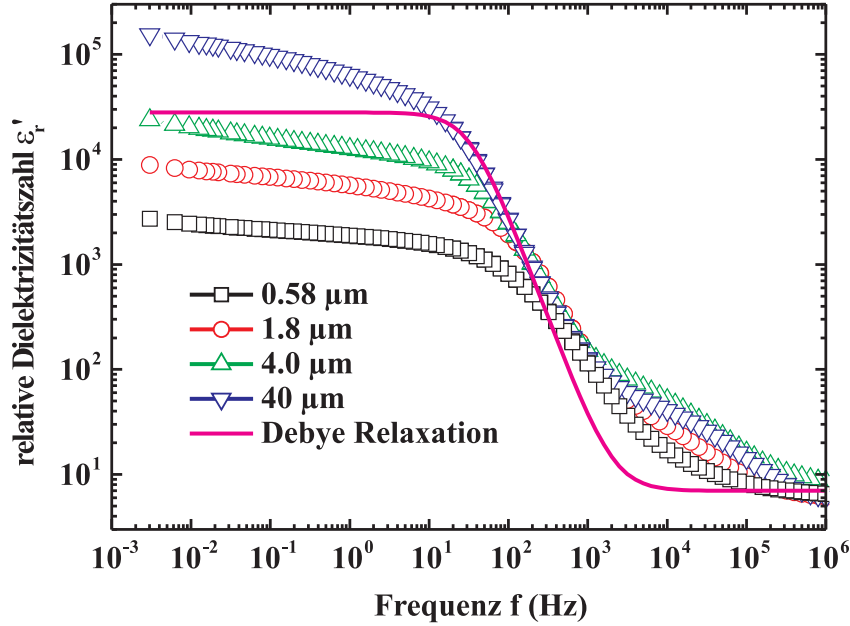


Abbildung 5.2: Realteil der Dielektrizitätszahl ϵ'_r einer Al-PEO-Al Probe in Abhängigkeit der Probendicke d_{PEO} ; relative Luftfeuchte 32%, Temperatur 303K.

Wird nun angenommen, dass es sich um eine reine Raumladungspolarisation handelt, kann der gesamte Frequenzgang mit einem einfachen Debye-Prozess mit

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{HF} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{HF}}{1 + j\omega\tau} = \epsilon_{HF} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{HF}}{1 + (\omega\tau)^2} + j \frac{\omega\tau(\epsilon_S - \epsilon_{HF})}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (5.1)$$

beschrieben werden. Hierbei ist τ die Relaxationszeit, ϵ_{HF} die Hochfrequenzdielektrizitätszahl und ϵ_S die statische Dielektrizitätszahl. Jedoch weichen die gemessenen Kurven in zwei Punkten von dem Debye-Verhalten ab, so dass sie nicht vollständig mit diesem Formalismus beschrieben werden können. Bei Frequenzen von etwa 10kHz tritt eine kleine Abweichung auf, welche mit einer schmalen Verteilung von Relaxationszeiten zu erklären ist. Zusätzlich tritt in den gemessenen Kurven ein Anstieg der Dielektrizitätszahl zu kleinen Frequenzen $f < 10\text{Hz}$ hin auf. Dieser Anstieg ist durch Effekte an den Grenzschichten, den Spiegelladun-

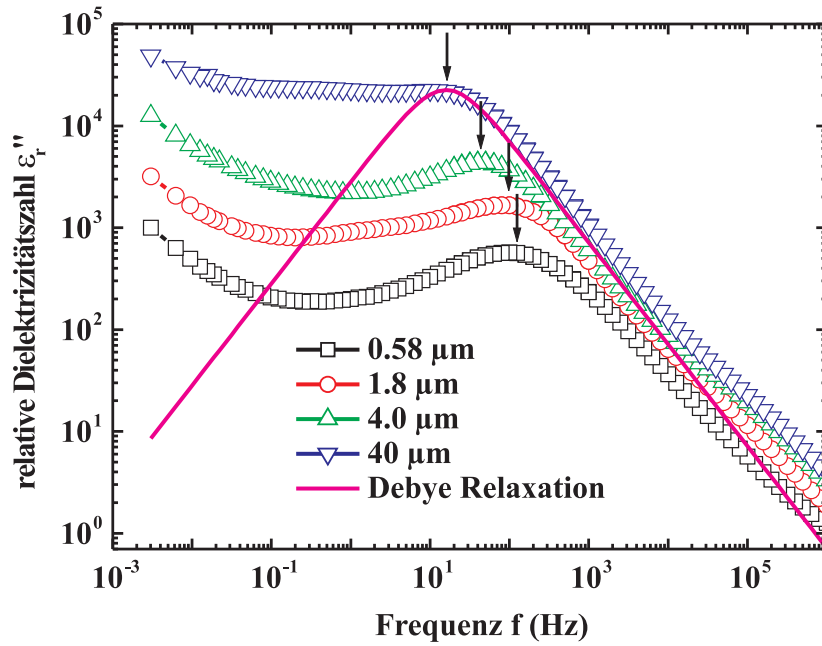


Abbildung 5.3: Imaginärteil der Dielektrizitätszahl ϵ_r'' einer Al-PEO-Al Probe mit Verschiebung der Relaxationsfrequenz ($\downarrow$) in Abhängigkeit der Probendicke d_{PEO} ; relative Luftfeuchte 32%, Temperatur 303K.

gen in den Elektroden, bedingt. Dieser Effekt soll im Folgenden näher untersucht werden.

Zur Vollständigkeit sei die zugehörige Kurve des Imaginärteils der relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r'' in Abhängigkeit der Probendicke in Abbildung 5.3 angegeben. Aus dem Maximum von ϵ_r'' kann auf die Systemrelaxationsfrequenz f_{sys} der entsprechenden Probe geschlossen werden. Oberhalb dieser Frequenz wird ein Abfall von $\epsilon_r'' \propto \omega^\beta$ beobachtet. Dieser Abfall ist mit $\beta \approx -0.8$ flacher als bei einer reinen Debye-Relaxation mit $\beta = -1$. Bei Frequenzen $f < 0.1\text{Hz}$ ist wiederum ein Anstieg von ϵ_r'' zu finden, welcher auf den Einfluss der Spiegelladungen in den Elektroden und einer zusätzlichen Gleichstromleitfähigkeit zurückzuführen ist.

5.2 Relative Luftfeuchte und Dotierungskonzentration

Durch Erhöhen der relativen Luftfeuchte sowie durch Dotierung der PEO-Proben mit LiCLO_4 kann die Systemrelaxationsfrequenz zu höheren Frequenzen geschoben werden (Abbildung 5.4) [123]. Ebenso wird die statische Dielektrizitätszahl ϵ_s erhöht. Durch die höhere Luftfeuchte bzw. die höhere Dotierung werden zusätzliche freie Ladungsträger in das System eingebracht, welche zur Raumladungspola-

risation beitragen und somit die statische Dielektrizitätszahl erhöhen. Zusätzlich werden die intrinsischen Barrierenhöhen abgesenkt, wodurch sich die Beweglichkeit der Ionen vergrößert. Daher laufen die Prozesse im Elektrolyten schneller ab und die Systemrelaxationsfrequenz wird erhöht. Des Weiteren wird somit die spezifische Gleichstromleitfähigkeit σ vergrößert, was zu höheren Strömen im Langzeitbereich führt.

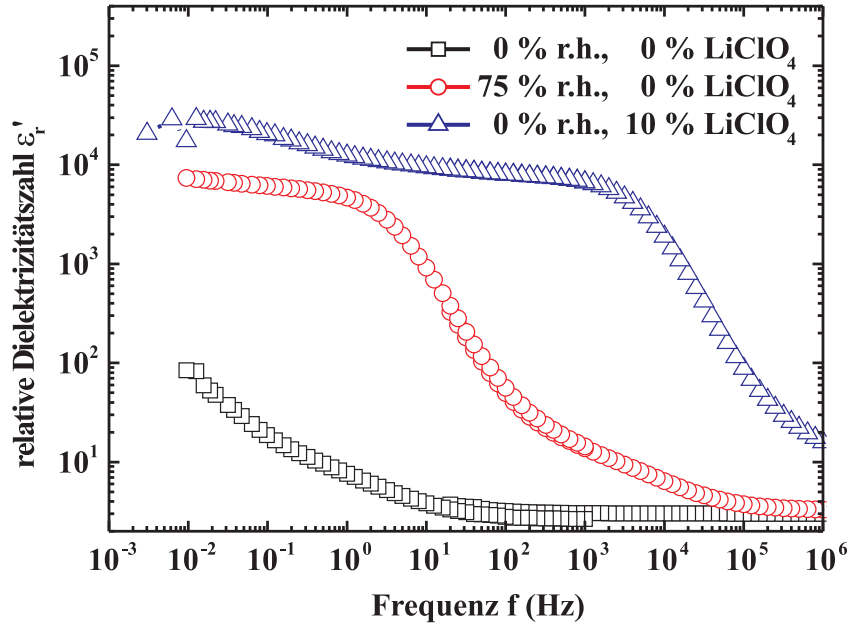


Abbildung 5.4: Realteil der Dielektrizitätszahl ϵ'_r einer Al-PEO-Al Probe in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte und der Dotierungskonzentration.

5.3 Stationäre Eigenschaften

In einem ersten Abschnitt sollen die stationären Eigenschaften des Ionensystems nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes betrachtet werden, ohne auf das dynamische Verhalten während der Bewegung der Ionen einzugehen.

5.3.1 Systeme mit Kurzschluss der Elektroden

Für den stationären Fall wird die Ladungsverteilung der Ionen zwischen den Elektroden und das resultierende elektrische Feld betrachtet, wenn das System im Kurzschluss ist. Hierbei werden die Dicke der Blockierschicht sowie die Iondichte variiert.

Nach einer zufälligen Verteilung der Ladungsträger im System wird das von außen angelegte Feld zu Null gesetzt, so dass das System relaxieren kann. Die Ionen vollziehen Sprünge in der Multi-Mulden Energiestruktur bis sich ein Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit aller Wechselwirkungen einstellt. Auch ohne äußeres Feld ist im diskreten Hopping-Modell eine Akkumulation von positiven Ladungen an den Elektroden zu finden (Abbildung 5.5). Diese Anhäufung ist durch den Einfluss der Spiegelladungen in den Elektroden bedingt. Die negativen Spiegelladungen, welche am nächsten an den beweglichen Ionen gelegen sind, ziehen die Ladungen an die Elektroden. Je dünner die Blockierschicht zwischen dem Dielektrikum und der Elektrode hierbei ist, desto größer ist der Einfluss der Spiegelladungen auf das System und um so höher ist die Ladungsansammlung. Befindet sich eine bewegliche Ladung an der Elektrode, so wird durch die Spiegelladung die Tiefe der Potentialmulde erhöht und die Ladung an der Elektrode festgehalten. Der Effekt der Spiegelkraft ist umso größer, je dünner die Blockierschicht ist.

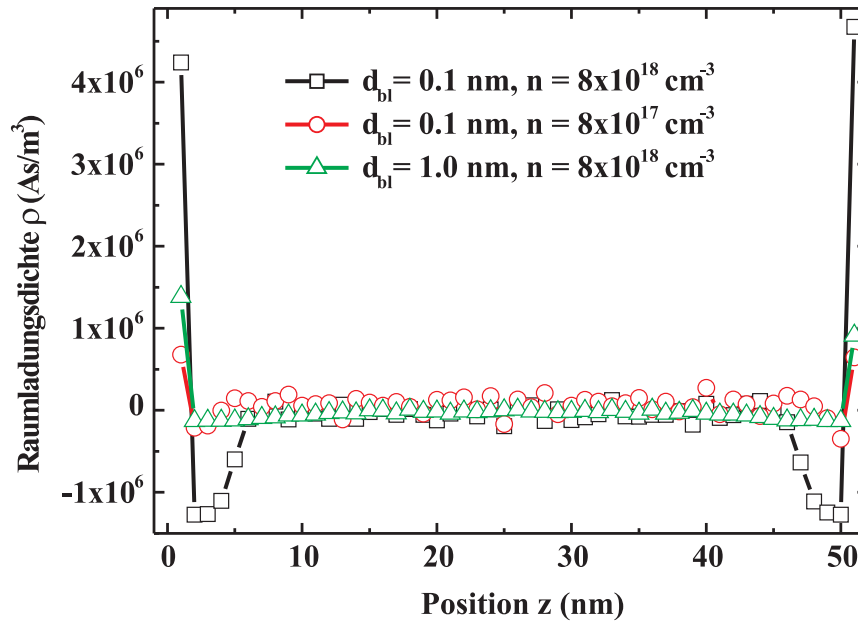


Abbildung 5.5: Gemittelte Verteilung der positiven, beweglichen Ladungsträger zwischen den Elektroden in Abhängigkeit der Blockierschichtdicke und der Ladungsträgerdichte.

Durch die Anhäufung der positiven Ladungen an den Elektroden wird nun zum Inneren des Systems hin eine Kraft erzeugt, welche die beweglichen Ladungen zurückdrängt. Die Originalladung bildet mit der Spiegelladung, welche

direkt in der Elektrode sitzt, einen Dipol, der ein abstoßendes Feld für die restlichen beweglichen Ladungen in Richtung Systemmitte erzeugt (Abbildung 5.6). Daher entsteht direkt neben der Akkumulationsschicht eine Verarmungszone von beweglichen Ladungsträgern (Abbildung 5.5). Bei dünnen Blockierschichten ist durch die höhere Ladungsansammlung auch die Verarmungszone verbreitert. Der Effekt wird außerdem durch eine erhöhte Ladungsträgerdichte verstärkt.

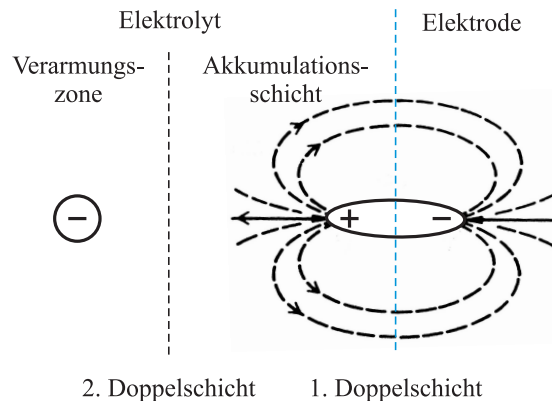


Abbildung 5.6: Dipolfeld erzeugt von einer Originalladung an der Elektrode und der nächsten Spiegelladung. Zum Systeminneren hin entsteht eine für positive Ladungen abstoßende Kraftwirkung.

Somit wird an den Elektroden eine elektrische Doppelschicht zwischen der Akkumulationsschicht und den negativen Spiegelladungen erzeugt (Abbildung 5.6). Diese ist vergleichbar zu einer starren Doppelschicht, wie sie aus ionenleitenden Lösungen bei angelegter äußerer Spannung bekannt ist (Abbildung 5.7)[55, 57]. Allerdings wird zum Probeninneren hin direkt im Anschluss keine diffuse Doppelschicht gefunden. Hier folgt eine 2. Doppelschicht, die zwischen der Akkumulationsschicht und der Verarmungszone, in welcher vornehmlich die ortsfesten negativen Hintergrundladungen zurückbleiben, gebildet wird. Weiter zum Probeninneren hin nimmt die Konzentration der positiven Ladungen dann wieder zu, womit ein Verhalten erzeugt wird, welches nun einer diffusen Doppelschicht ähnelt [26, 52, 114].

Durch die Anhäufung der Ladungen an den Elektroden entsteht ein hohes elektrisches Feld im Interface, d.h. vor allem in dünnen Blockierschichten. Dieses hohe Feld wird auch ohne von außen angelegtes Feld gefunden (Abbildung 5.8). Hierzu wurde die z -Komponente des internen elektrischen Feldes für alle Zellen mit $z = \text{const}$ berechnet und über die gesamte Ebene gemittelt. Somit ergibt sich der makroskopische interne Feldverlauf in Abhängigkeit der z -Koordinate. Im

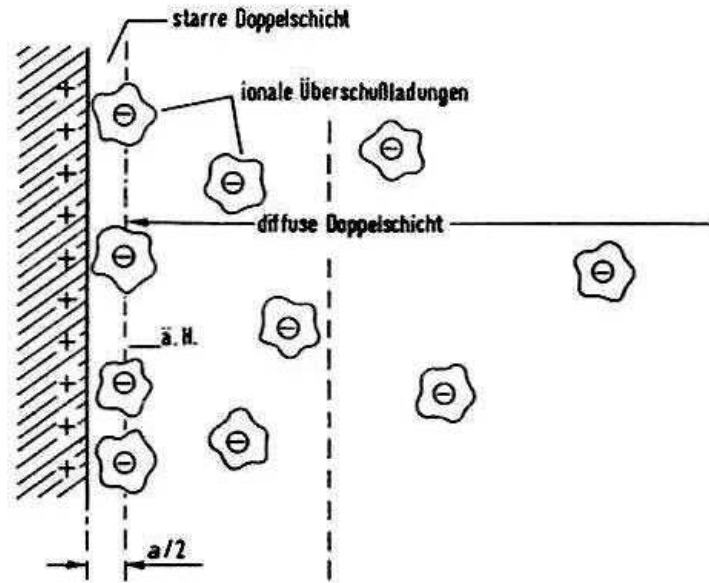


Abbildung 5.7: Starre Helmholtz-Doppelschicht mit diffuser Doppelschicht; ä.H. äußere Helmholtz-Fläche, $a/2$ Radius der Überschüßionen.

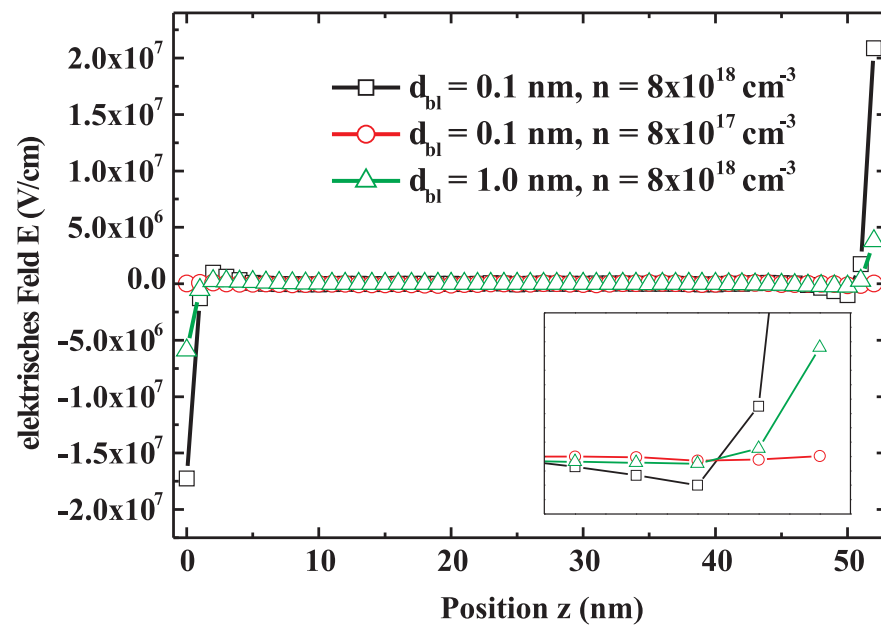


Abbildung 5.8: Gemittelttes internes elektrisches Feld für die simulierten Ladungsverteilungen.

Inneren des Systems verschwindet das resultierende Feld nahezu.

Neben den makroskopischen Feldern werden zusätzlich die mikroskopischen elektrischen Felder in z -Richtung betrachtet. Die Felder zwischen den beweglichen Ionen und den Elektroden lassen die Ionen an den Elektroden haften. In Abbildung 5.9 ist das lokale Feld für eine Blockierschichtdicke $d_{bl} = 0.25\text{nm}$ dargestellt. Die extrem hohen Feldspitzen entstehen zwischen beweglichen Ladungen direkt an der Elektrode und ihren dazugehörigen Spiegelladungen. Diese lokalen

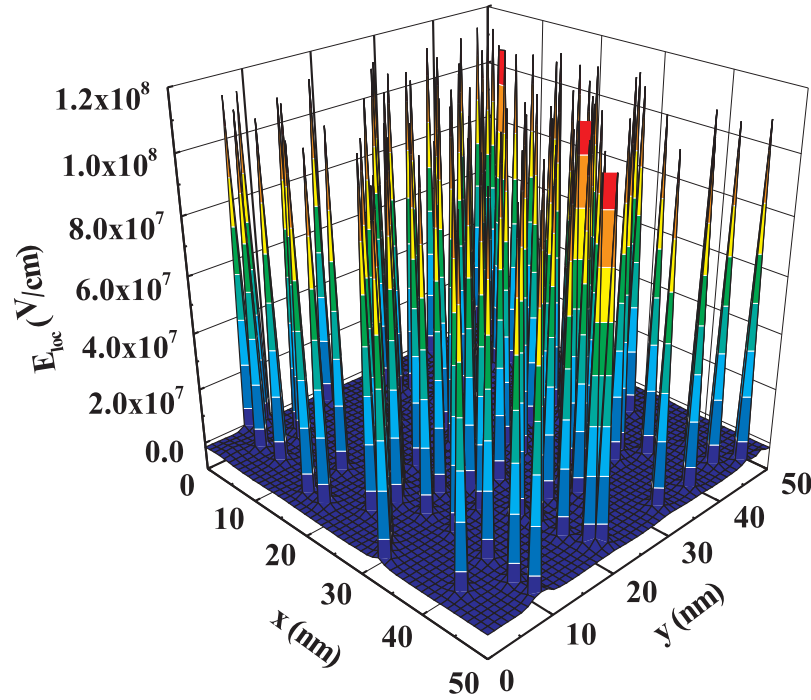


Abbildung 5.9: Mikroskopische elektrische Felder in z -Richtung an der rechten Elektrode. Die hohen Felder sind auf die Felder zwischen den beweglichen Ionen und ihren Spiegelladungen zurückzuführen ($d_{bl} = 0.25\text{nm}$).

Felder ($E_{loc} \approx 100\text{MV/cm}$) erreichen Werte die weitaus größer sind als übliche von außen angelegte Felder. Daher ändern sich diese Felder nicht wesentlich durch das Anlegen eines äußeren Feldes. Sie hängen aber enorm vom Abstand der Ionen zu ihren Spiegelladungen und daher von der Dicke der Blockierschicht ab. Wegen der sehr hohen Felder muss in Betracht gezogen werden, dass diese in der Blockierschicht unter Umständen zu Durchschlägen führen können. Jedoch ist bekannt, dass in makroskopischen Systemen die Durchschlagfeldstärke E_B mit dünner werdender Schichtdicke d gemäß

$$E_B \propto d^{-\gamma}. \quad (5.2)$$

anwächst [49, 56, 65]. Wird nun angenommen, dass sich dieses Verhalten auch in diesen mikroskopischen Dimensionen fortsetzt, kann die Durchschlagfeldstärke für diesen Bereich extrapoliert werden. Bei einem Wert $E_B = 5\text{MV/cm}$ für eine Oxiddicke von 100nm , ergibt sich somit für $\gamma = 0.5$ ein Wert für die Durchschlagfeldstärke $E_B = 100\text{MV/cm}$ für die hier betrachtete Schichtdicke von $d_{bl} = 0.25\text{nm}$. Somit liegen die hier gefundenen Feldstärken bei Werten, welche nicht unbedingt zu Durchschlägen führen müssen. Allerdings sind zu diesem Punkt noch weitere Untersuchungen notwendig.

5.3.2 Systeme mit angelegtem äußeren Feld

Nachdem Systeme betrachtet wurden, bei denen kein elektrisches Feld von außen angelegt wurde, sollen hier nun die stationären Eigenschaften nach Anlegen des Feldes im Vordergrund stehen. Daher wird das zuvor relaxierte System mit einem elektrischen Feld beaufschlagt. Nun führen die beweglichen Ladungen wiederum Sprünge in der Energiestruktur unter Einfluss aller Wechselwirkungen und des angelegten Feldes aus. Nach einer Wartezeit wird auch in diesem Fall ein Gleichgewichtszustand erreicht.

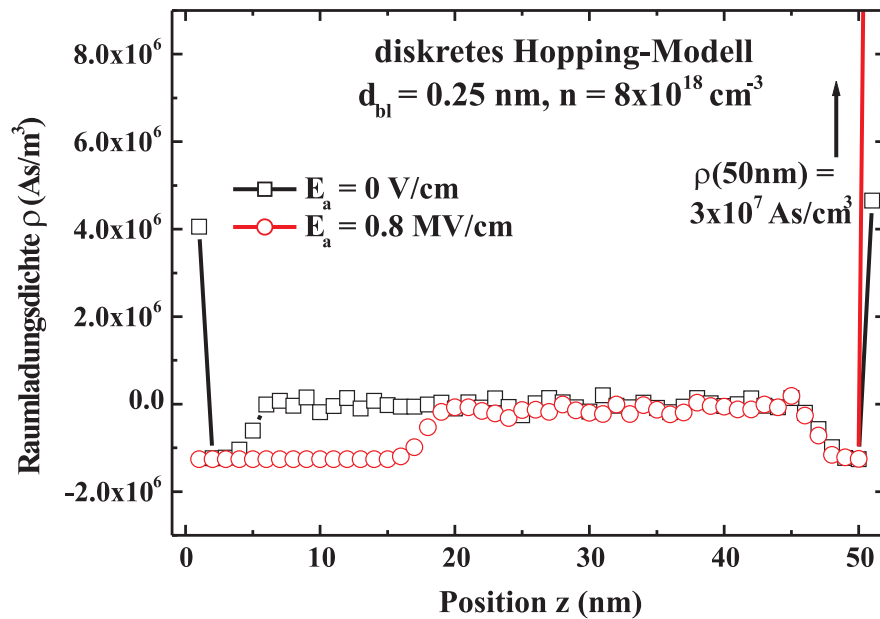


Abbildung 5.10: Ladungsverteilung der positiven Ionen ohne und mit angelegtem Feld ($E_a = 0.8\text{MV/cm}$).

Wird ein äußeres Feld angelegt, so werden die positiven Ionen zur negativen Elektrode hin bewegt (Abbildung 5.10). Somit wird die schon vorher vorhandene

Akkumulation der beweglichen Ladungsträger an dieser Elektrode noch erhöht. Die Anhäufung der Ladungen an der positiven Elektrode hingegen wird reduziert und die Ladungen werden von der Elektrode in das Innere des Systems bewegt. Im Gleichgewichtszustand sind keine Ladungen mehr an der positiven Elektrode zu finden und es entsteht eine Verarmungszone vor der Elektrode. Die Ladungsträgerdichte im Volumen bleibt hierbei konstant. Die Überschußladungen, welche von der positiven Elektrode in das Innere der Probe gelangen, gelangen vollständig zur negativen Elektrode.

Das gleiche Verhalten der beweglichen Ionen ist in Abbildung 5.11 (a) und 5.11 (b) als Projektion der Ladungsträger auf die $x - z$ -Ebene zu finden. Ladungen mit unterschiedlicher y -Position sind farblich unterschiedlich dargestellt. Die Elektroden liegen hierbei in $x - y$ -Ebenen. Auch hier ist im Kurzschlussfall die Akkumulation der beweglichen Ionen an den Elektroden und die dadurch entstehenden Verarmungszonen zu erkennen. Nach Anlegen des Feldes werden die Ladungen von der positiven Elektrode weg zur negativen Elektrode hin bewegt. Somit entsteht eine noch größere Ladungsträgerakkumulation an der negativen Elektrode und eine große Verarmungszone an der positiven Elektrode.

Zusätzlich kann auch hier das gemittelte makroskopische elektrische Feld im Dielektrikum betrachtet werden (Abbildung 5.12). An der negativen Elektrode wird das elektrische Feld in der Blockierschicht noch weiter erhöht. Dies ist bedingt durch die höhere Ladungsträgerzahl direkt vor der Elektrode und die dadurch entstehende erhöhte Anzahl von mikroskopischen Feldspitzen (Abbildung 5.9), welche von jedem einzelnen beweglichen Ion erzeugt werden. Die Mittelung über diese Spitzen führt zu einem erhöhten makroskopischen Feld in der Blockierschicht. Das angelegte Feld selbst hat praktisch keine Wirkung auf diese Feldstärken. Allerdings wirkt es durch die Verschiebung der Ladungen zu der Elektrode indirekt auf die erhöhte Feldstärke. Durch den Aufbau der Verarmungszone an der positiven Elektrode und die dadurch asymmetrische Ladungsverteilung wird auch das Feld an der positiven Elektrode verändert. Das vorher negative Feld, welches durch die Akkumulation der Ladungen erzeugt wurde, wird nun positiv. In der Verarmungszone sind nur noch die negativen Hintergrundladungen präsent, welche vorrangig für das entstehende Feld verantwortlich sind.

Zum Vergleich mit den im Hopping-Modell gefundenen Ergebnissen soll nun die Ladungsverteilung im Kontinuum-Modell betrachtet werden. Die Ergebnisse für den Kurzschlussfall und den Fall mit angelegtem Feld sind in Abbildung 5.13 aufgezeigt. Ohne angelegtes Feld sind die Ladungen im System überall gleich verteilt. Eine Ladungsansammlung vor den Elektroden kann nicht gefunden wer-

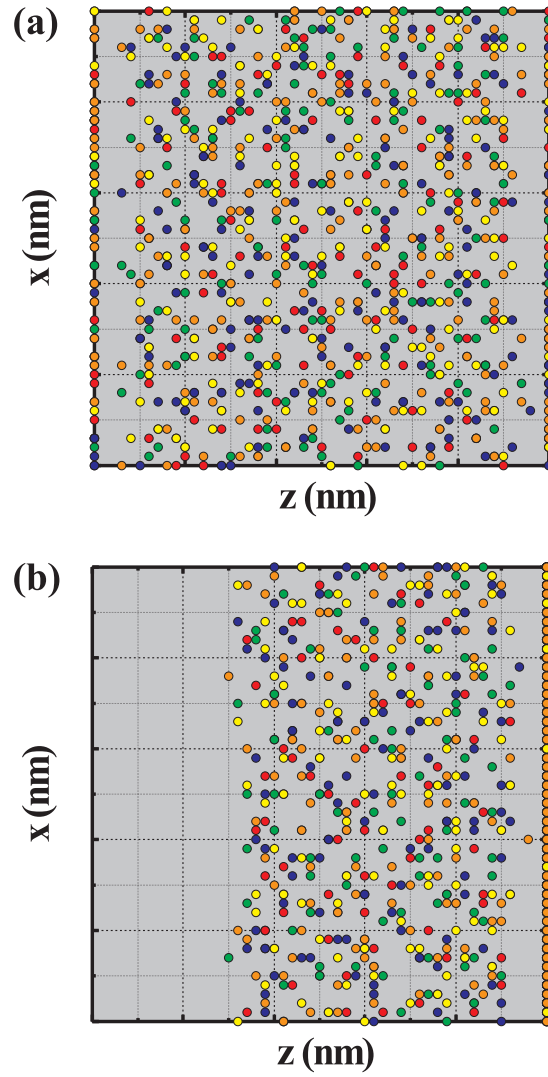


Abbildung 5.11: Position der positiven Ionen: (a) Kurzschluss der Elektroden, (b) mit angelegtem Feld $E_a = 0.8 \text{ MV/cm}$.

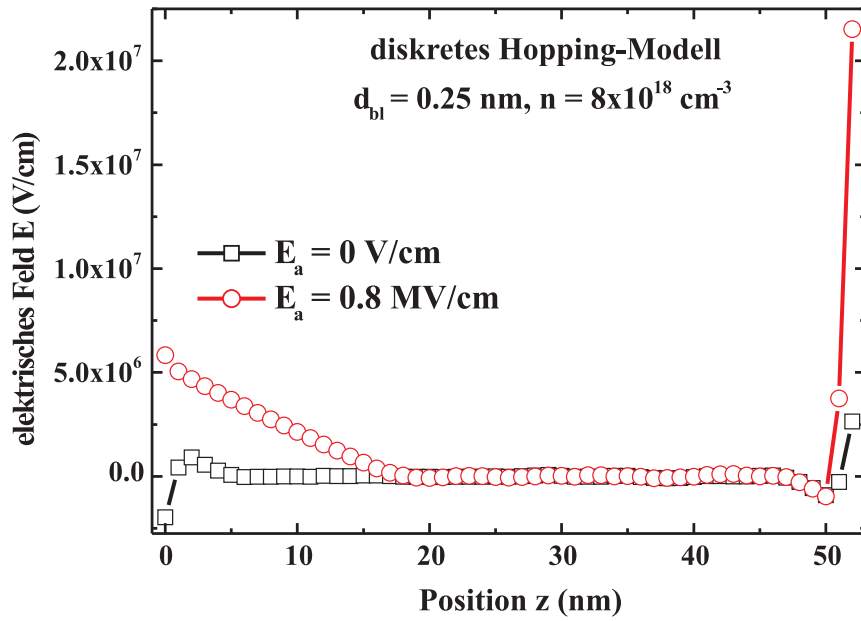


Abbildung 5.12: Feldverteilung im System ohne und mit angelegtem Feld ($E_a = 0.8 \text{ MV/cm}$).

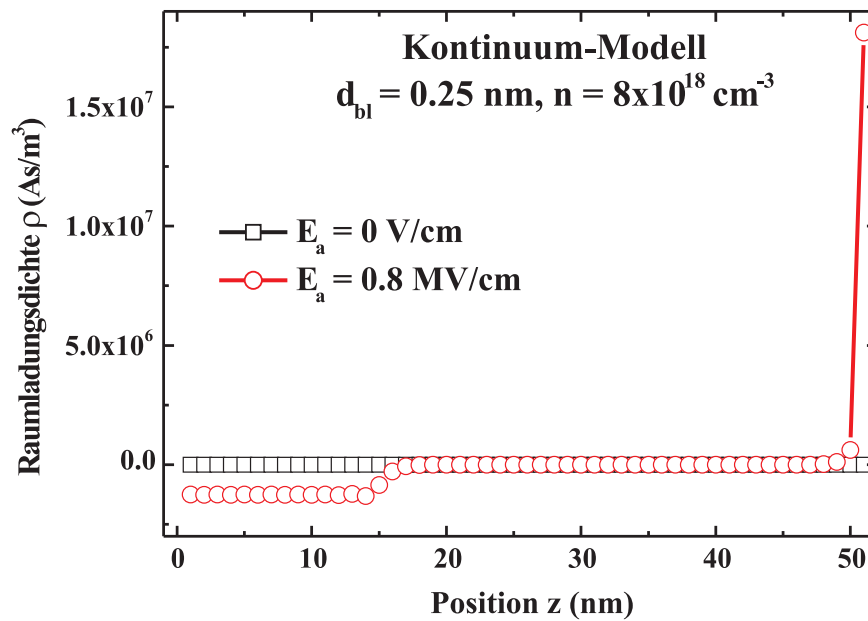


Abbildung 5.13: Ladungsverteilung im vergleichbaren Kontinuum-Modell ohne Feld und mit angelegtem Feld ($E_a = 0.8 \text{ MV/cm}$).

den, da keine Spiegelladungen für die einzelnen Ladungen wie im Hopping-Modell vorhanden sind. Somit fehlt auch die Verarmungszone nahe der Akkumulations-schicht, welche durch die Ladungsansammlung entsteht. Wird nun ein externes elektrisches Feld angelegt, werden die beweglichen Ladungen auch hier zur negativen Elektrode bewegt. Zwar ist die Verarmungszone vor der positiven Elektrode sowie eine Akkumulation vor der negativen Elektrode zu finden, jedoch ist die Ansammlung der Ladungen an der negativen Elektrode erheblich kleiner als im Hopping-Modell. Auch ist trotz der nun auftretenden Ansammlung von Ladungsträgern an der Elektrode keine daraus resultierende Verarmungszone zum Systeminneren hin zu finden. Somit ist es nicht möglich den Einfluss der Spiegelladungen, wie er im diskreten Hopping-Modell deutlich wird, mit dem Kontinuum-Modell zu berechnen [124, 125].

5.4 Dynamische Eigenschaften

Neben den stationären Eigenschaften werden auch die zeitabhängigen dynamischen Eigenschaften des Systems beleuchtet. Hierzu können die zeitabhängige Polarisierung $P(t)$, die zeitabhängige Polarisationsstromdichte $j(t)$ sowie die Zeitabhängigkeit der Ladungs- und Potentialverteilung betrachtet werden.

5.4.1 Zeitabhängige Polarisation $P(t)$

Der zeitabhängige Verlauf der Polarisation $P(t)$ wird in Abhängigkeit der Blockierschichtdicke nach Aufschalten eines Spannungssprungs berechnet (Abbildungen 5.14 und 5.15). Hierbei wird auf ein zuvor relaxiertes System eine Feldstärke $E_a = 10^5 \text{V/cm}$ für eine Zeitspanne von 10^4s geschaltet. Währenddessen wird der Aufbau der Raumladungspolarisation in dem System betrachtet.

Für dicke Blockierschichten ($d_{bl} > 0.5 \text{nm}$) steigt die Polarisation nach Anlegen des Feldes E_a innerhalb einer Zeit von etwa 10-100s zu einem konstanten Endwert an. Durch die relativ dicken Blockierschichten haben die Spiegelladungen nahezu keinen Einfluss auf das dynamische Verhalten des Systems. Die Ionenbewegung wird durch die Spiegelladungen nicht gestört. Es kommt zu einem exponentiellen Zeitverhalten der Polarisation, wie es für reine Raumladungsrelaxationen typisch ist.

Für Systeme mit dünneren Blockierschichten wird eine Überlagerung von zwei Prozessen gefunden (Abbildung 5.14 und 5.15). Hierzu soll zur Vereinfachung die Kurve für die Polarisation bei einer Blockierschichtdicke von $d_{bl} = 0.2 \text{nm}$ betrachtet werden. Im Kurzzeitbereich, d.h. $t < 100 \text{s}$, steht die Raumladungspolarisation

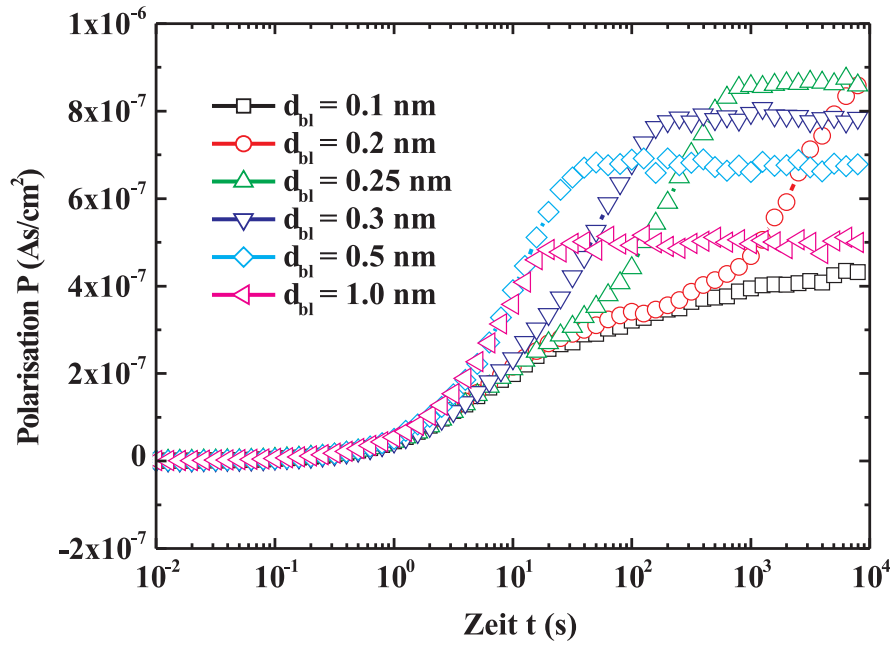


Abbildung 5.14: Zeitabhängige Entwicklung der Polarisation nach Anlegen eines äußeren Feldes von $E_a = 10^5 \text{ V/cm}$ für verschiedene Blockierschichtdicken d_{bl} .

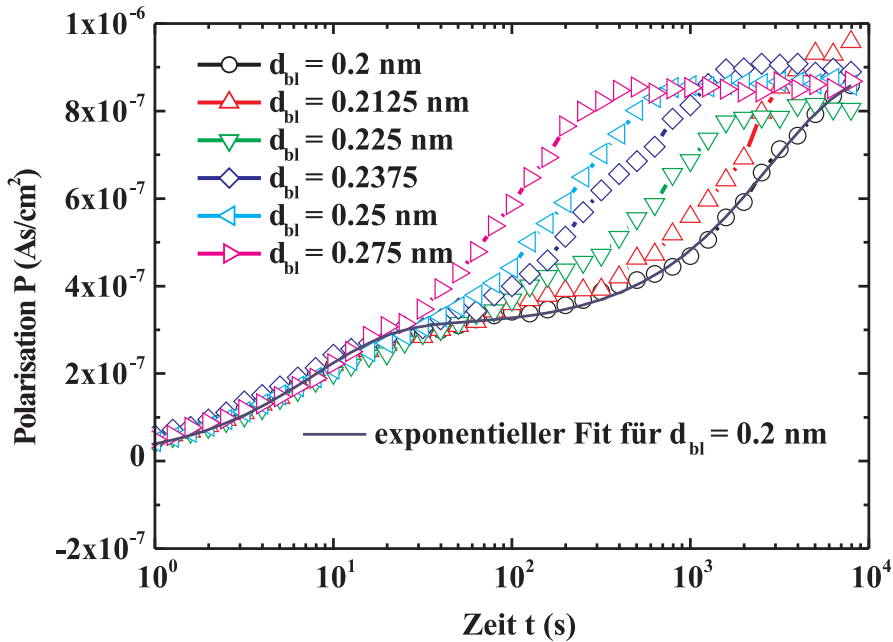


Abbildung 5.15: Zeitabhängige Entwicklung der Polarisation nach Anlegen eines äußeren Feldes von $E_a = 10^5 \text{ V/cm}$ für verschiedene Blockierschichtdicken $0.2 \text{ nm} \leq d_{bl} \leq 0.275 \text{ nm}$.

im Vordergrund. Die beweglichen Ladungen im Inneren des Systems werden durch das angelegte Feld zu der negativen Elektrode hin verschoben (Abbildung 5.16). Die Verarmungszone an der positiven Elektrode wird vergrößert, während die Akkumulation der Ladungsträger an der negativen Elektrode anwächst. Dadurch ist der Verlauf der Polarisierung für kurze Zeiten bedingt.

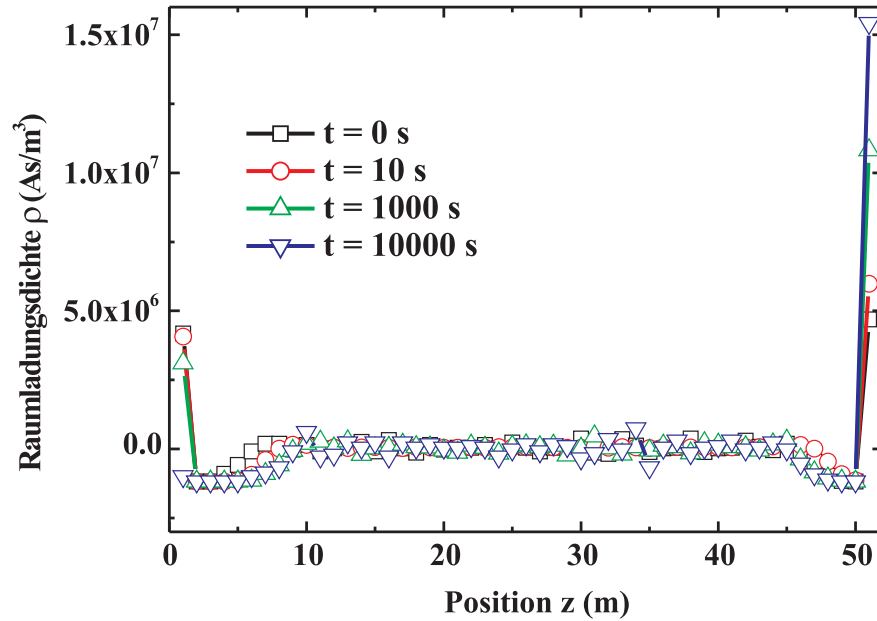


Abbildung 5.16: Zeitabhängige Raumladungsverteilung nach Anlegen eines äußeren Feldes ($E_a = 10^5 \text{ V/cm}$) für eine Blockierschichtdicke $d_{bl} = 0.2 \text{ nm}$.

Zu längeren Zeiten hin wird die Gesamtpolarisation vor allem durch den Einfluss der Elektroden bestimmt. Hierbei spielen zwei Effekte eine wesentliche Rolle. Erstens erreichen immer mehr bewegliche Ladungen aus dem Volumen des Systems die negative Elektrode bei Zeiten von etwa $t \approx 100 - 1000 \text{ s}$. Dadurch erhöht sich die Zahl der Ladungen in der Akkumulationsschicht und die Polarisierung weist einen weiteren flachen Anstieg auf (Abbildungen 5.14 und 5.15). Bis zu diesem Zeitpunkt werden die Ladungen, welche während der Relaxation des Systems an die positive Elektrode gezogen wurden, von ihren Spiegelladungen an der Elektrode festgehalten. Ab einem Zeitpunkt von etwa 1000 s wird es immer wahrscheinlicher, dass diese Ladungen von der Elektrode befreit werden und in das Volumen des Systems gelangen. Somit wird die Anzahl der Ladungen an der positiven Elektrode verringert, während die Anzahl an der negativen Elektrode weiter ansteigt. Diese beiden Prozesse führen zu dem zweiten exponentiellen Anstieg der Polarisierung im Langzeitbereich.

Das Vorhandensein von zwei verschiedenen Systemzeiten bei dünnen Blockierschichten kann auch im relaxierten System beobachtet werden. In Abbildung 5.17 ist die Abweichung der effektiven Barrierenhöhen zu der intrinsischen Barrierenhöhe ΔW für zwei verschiedene Blockierschichtdicken dargestellt. Bei dicken Blockierschichten $d_{bl} = 1\text{nm}$ ist nur eine geringe Abweichung der Barrierenhöhen vom intrinsischen Wert aufgrund aller Wechselwirkungen des Ionenensembles zu erkennen. Diese Abweichung ist auch für dünne Blockierschichten $d_{bl} = 0.2\text{nm}$ beobachtbar. Jedoch erscheint neben dieser Abweichung ein zweiter Häufungspunkt bei $\Delta W \approx 0.55\text{eV}$. Diese Erhöhung der effektiven Barrierenhöhen ist auf den Einfluss der Spiegelladungen zurückzuführen. Die Ionen direkt an den Elektroden werden an diesen festgehalten und müssen eine erhöhte Barrierenhöhe überwinden, um in das Innere des Systems zu gelangen. Eine Erhöhung der effektiven Barrierenhöhe ist direkt gekoppelt mit einer Erhöhung der Übergangszeit $\tau = \tau_0 \exp(W_0/kT)$. Somit wird eine zweite Zeitkonstante für das betrachtete System gefunden. Die Überlagerung dieser beiden Zeitkonstanten führt dann zu dem beschriebenen, dynamischen Verlauf der Polarisierung.

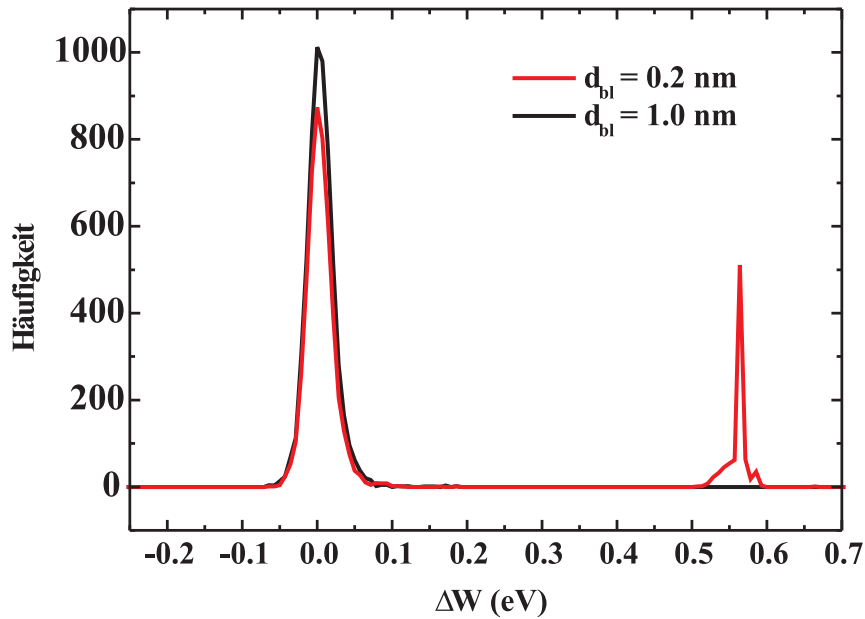


Abbildung 5.17: Abweichung der effektiven Barrierenhöhen von der intrinsischen in Abhängigkeit der Blockierschichtdicke.

Die Gesamtpolarisation besteht nun aus zwei exponentiellen Anteilen mit verschiedenen Zeitkonstanten. Daher kann der zeitliche Verlauf der Polarisierung $P(t)$

durch die Überlagerung von zwei Exponentialfunktionen

$$P(t) = P_{\infty} - P_{RL} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{RL}}\right) - P_{El} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{El}}\right). \quad (5.3)$$

angenähert werden. Hierbei sind τ_{RL} und τ_{El} die Zeitkonstanten für den Raumladungsprozess sowie für den zu den Elektrodeneffekten gehörenden Prozess. Die Vorfaktoren P_{RL} und P_{El} geben die entsprechende Änderung der Gesamtpolarisation für die beiden Prozesse an. Der Endwert der Polarisation ist durch P_{∞} gegeben. Wird diese Funktion zur Beschreibung für die Kurven der Polarisation verwendet, so können die Relaxationszeiten für die beiden Prozesse gefunden werden.

In Abbildung 5.18 ist die Abhängigkeit der beiden Relaxationszeiten von der Blockierschichtdicke d_{bl} dargestellt. Die Relaxationszeit für die Raumladungspolarisation τ_{RL} ist hierbei nahezu unabhängig von der Dicke der Blockierschicht. Die Relaxationszeit τ_{El} , welche durch die Elektrodeneffekte zustande kommt, steigt

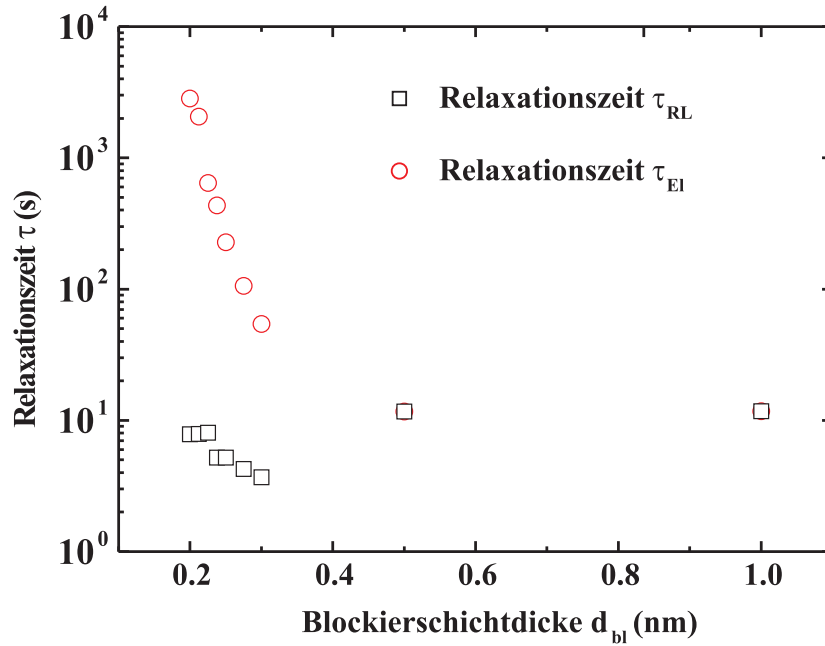


Abbildung 5.18: Abhängigkeit der Relaxationszeiten τ_{RL} und τ_{El} von der Blockierschichtdicke d_{bl} . Die beiden unterschiedlichen Zeiten gehen für dicke Blockierschichten ineinander über.

mit kleiner werdender Blockierschichtdicke extrem an. Die lokalen Felder, welche die beweglichen Ladungen an den Elektroden halten, werden hierbei erheblich hoch. Somit müssen die Ionen eine höhere effektive Barrierenhöhe überspringen,

um von dem Einfluss der Elektrode befreit zu werden. Daher entstehen längere Übergangszeiten und die gesamte Relaxationszeit wird erhöht. Für den Fall einer Blockierschichtdicke $d_{bl} = 0.1\text{nm}$ ist die Relaxationszeit schon so erhöht, dass sie im betrachteten Zeitfenster nicht mehr gefunden werden kann. Für dickere Blockierschichten $d_{bl} > 0.3\text{nm}$ allerdings werden die beiden Prozesse miteinander vermischt und können nicht mehr unterschieden werden. Die Spiegelladungen spielen hier eine geringere Rolle und ein einzelner Relaxationsprozess wird nach außen hin sichtbar. Daher gehen auch die beiden unterschiedlichen Relaxationszeiten in eine einzige über.

Auch ist zu erkennen, dass der Endwert der Polarisation P_∞ mit kleiner werdender Blockierschichtdicke ansteigt (Abbildung 5.14 und 5.15). Auch dies ist auf den Einfluss der Spiegelladungen zurückzuführen. Für dünnere Blockierschichten werden immer mehr bewegliche Ladungen an die negative Elektrode herangezogen und somit wird die Gesamtpolarisation erhöht. Zusätzlich kann hier wie in makroskopischen Überlegungen angenommen werden, dass sich die Blockierschicht wie ein Luftspalt verhält. Dieser erzeugt ein Depolarisationsfeld, welches die Gesamtpolarisation reduziert. Dieser Effekt ist automatisch in die mikroskopischen Berechnungen mit einbezogen.

Neben dem Polarisationsprozess wird nun der Depolarisationsprozess betrachtet. Hierbei wird das System nach der Polarisationszeit von 10^4s in den Kurzschluss versetzt und die zeitabhängige Polarisation $P(t)$ berechnet (Abbildung 5.19).

Auch hier ist der Einfluss von zwei Prozessen zum Gesamtverhalten erkennbar. Zuerst tritt ein Prozess auf, welcher der Raumladungsrelaxation zuzuschreiben ist. Die beweglichen Ladungen relaxieren in das Innere des Systems. Die Relaxationszeit τ_{RL} ist wiederum unabhängig von der Dicke der Blockierschicht. Weiterhin erscheint ein zweiter Depolarisationsprozess der auf die Elektrodeneffekte zurückgeführt werden kann. Die Ladungen, welche an der negativen Elektrode haften, können nun in das Innere des Systems gelangen. Die Relaxationszeit τ_{El} hierfür steigt erheblich mit abnehmender Blockierschichtdicke an. Die beweglichen Ladungen sind für dünnere Blockierschichten stärker an die Elektroden gebunden. Daher benötigt das System eine längere Zeit, um in den relaxierten Zustand zurück zu kommen und die Polarisation $P(t)$ fällt in einer längeren Zeitspanne ab. Einen Extremfall weist die Depolarisationskurve für eine Blockierschichtdicke $d_{bl} = 0.1\text{nm}$ auf. Hier sind die Ladungen so stark an die Elektrode gebunden, dass sie im betrachteten Zeitfenster keine Möglichkeit mehr haben in das System zu relaxieren. Sie bilden eine remanente Polarisation.

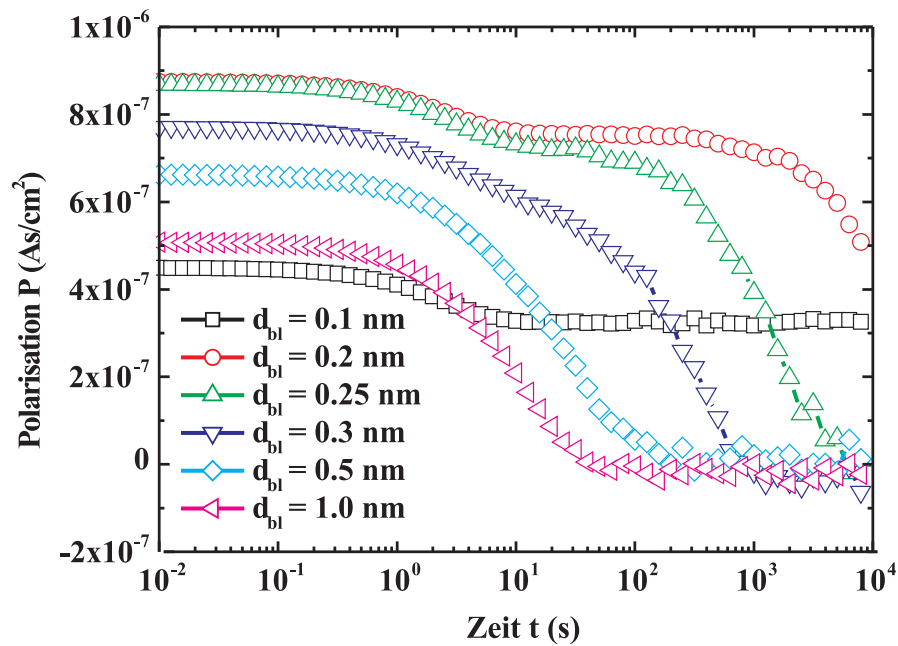


Abbildung 5.19: Zeitabhängige Entwicklung der Depolarisation nach Abschalten eines äußeren Feldes.

Als Bestätigung soll hier ein experimentelles Ergebnis für die zeitabhängige Polarisation und die Depolarisation nach einer sprunghaften Änderung des von außen angelegten Feldes angegeben werden. Hierzu wurde die Polarisationsladung mittels des zuvor beschriebenen Polarisationsmessplatzes direkt gemessen. Den Verlauf der Kurve gibt Abbildung 5.20 wieder. Nach einer Polarisationszeit von 1000s, nach welcher die Polarisation $P(t)$ noch im Ansteigen war, wird das äußere Feld wieder zu Null gesetzt. Danach klingt die Polarisation langsam ab. Im betrachteten Zeitfenster erreicht die Polarisation den Wert Null nicht mehr und bleibt auf einem nahezu konstanten Wert. Dies ist ein typisches Verhalten, wie es für Kurven mit dünnen Blockierschichten in den Simulationen gefunden wird (Abbildung 5.14 und 5.19).

Die zeitabhängige Polarisation und Depolarisation können sowohl mit dem Hopping-Modell wie auch mit dem Kontinuum-Modell berechnet werden. Daher sollen zum Vergleich der gefundenen Zeitabhängigkeiten die im Kontinuum-Modell ermittelten Kurven aufgezeigt werden. Die Ergebnisse für den berechneten Polarisations- sowie den Depolarisationsprozess sind in den Abbildungen 5.21 und 5.22 dargestellt. Für die Polarisation ist im Gegensatz zum Hopping-Modell auch für sehr dünne Blockierschichten nur eine einzige Relaxationszeit sichtbar. Die Polarisierungen erreichen alle nach der gleichen Zeit ihren Endwert und blei-

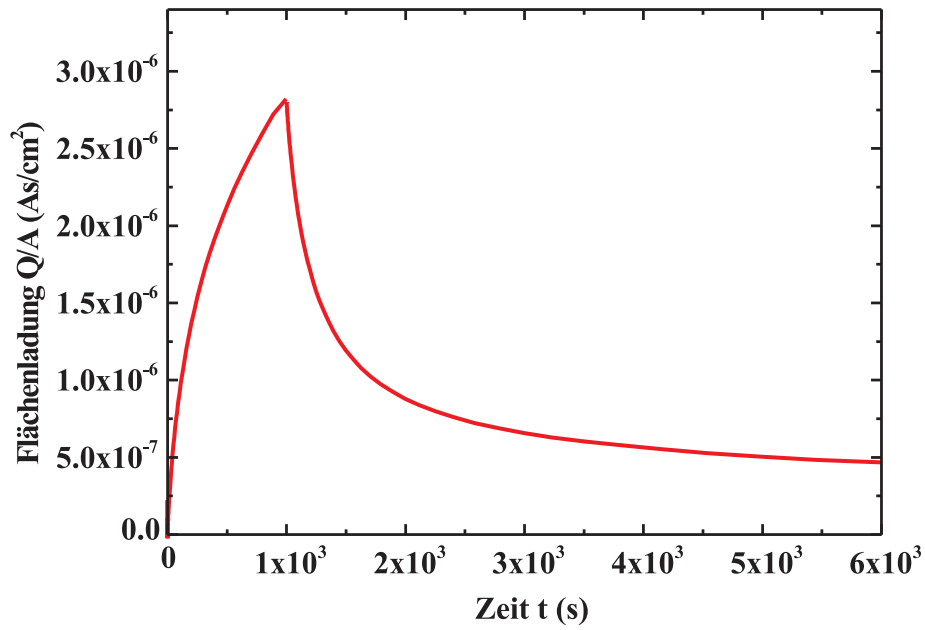


Abbildung 5.20: Zeitabhängige gemessene Polarisation und Depolarisation. Die Probe zeigt das gleiche Zeitverhalten wie es auch in den Simulationen mit dünnen Blockierschichten gefunden wird.

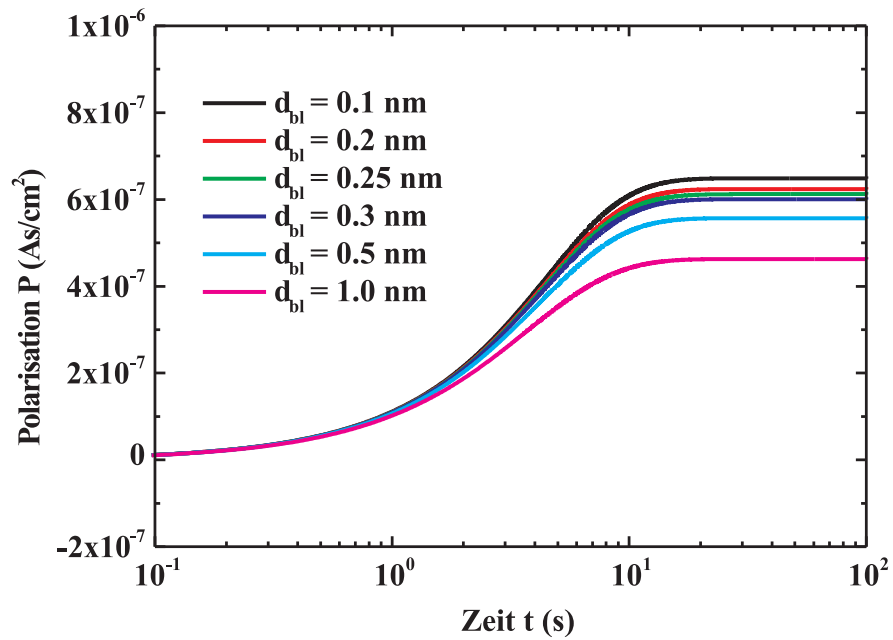


Abbildung 5.21: Zeitabhängige Entwicklung der Polarisation im Kontinuum-Modell nach Anlegen eines äußeren Feldes von $E_a = 10^5 \text{ V/cm}$ für verschiedene Blockierschichtdicken d_{bl} .

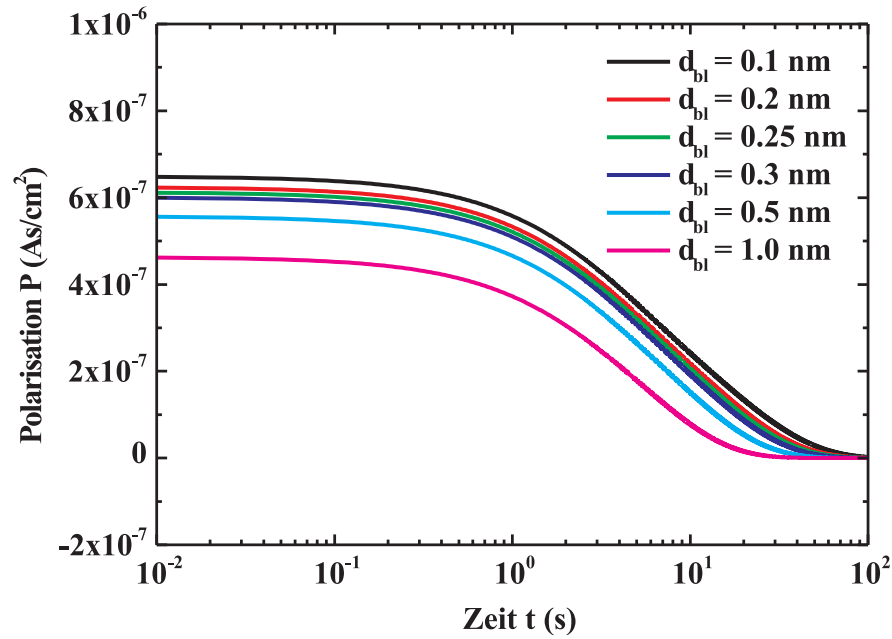


Abbildung 5.22: Zeitabhängige Entwicklung der Polarisierung im Kontinuum-Modell nach Abschalten eines äußeren Feldes für verschiedene Blockierschichtdicken d_{bl} .

ben dann im betrachteten Zeitfenster konstant. Die Elektroden spielen also eine untergeordnete Rolle und nur die reine Raumladungsrelaxation tritt in Erscheinung. Jedoch ist die Verringerung des Endwertes der Polarisierung mit steigender Blockierschichtdicke aufgrund des Depolarisationsfeldes des so entstandenen Luftspaltes zu erkennen.

Auch die zeitabhängige Depolarisation zeigt nur einen einzigen Relaxationsprozess. Die Kurven klingen alle mit der gleichen Zeitkonstanten ab. Eine Haften der Ladungsträger an der negativen Elektrode tritt nicht auf. Auch für sehr dünne Blockierschichten ist keine remanente Polarisierung wie im Hopping-Modell zu finden. Dies zeigt die Unvollständigkeit des Kontinuum-Modells, da der Einfluss der Spiegelladungen auf die einzelnen diskreten Ladungsträger nicht berücksichtigt werden kann.

5.4.2 Polarisationsstromdichte $j(t)$

Neben der Polarisierung $P(t)$ kann die Polarisationsstromdichte $j(t)$ im Zeitbereich nach Anlegen eines Spannungssprunges betrachtet werden. Die experimentell ermittelte Stromdichte ist in Abbildung 5.23 dargestellt. In der doppelt-logarithmischen Darstellung sind zwei Bereiche zu erkennen, welche zwei Potenz-

gesetzt, dem Kohlrausch-Verhalten $j(t) \propto t^{-\alpha}$, folgen. Im Kurzzeitbereich wird ein Exponent $\alpha = 0.28$ sowohl für den Polarisations- als auch für den Depolarisationsstrom gefunden. Im Langzeitbereich hingegen liegt ein Exponent $\alpha = 1.1$ vor. Das Verhalten dieser Probe im Langzeitbereich wird, wie zuvor beschrieben, durch Elektrodeneffekte bestimmt.

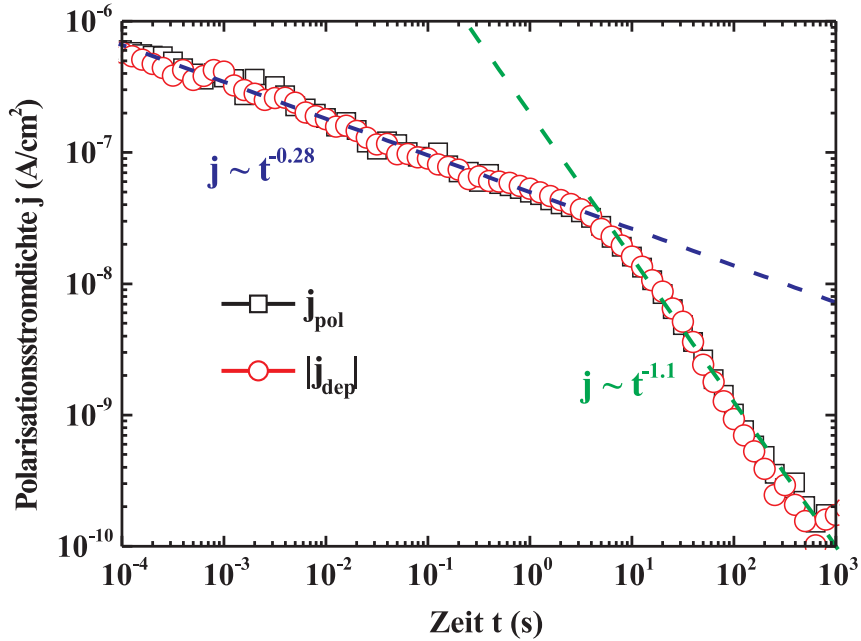


Abbildung 5.23: Gemessene Polarisations- und Depolarisationsstromdichte $j(t)$ für eine Al-PEO-Al Probe nach Anlegen eines Spannungssprunges.

In Simulationen mit dicken Blockierschichten wird ein exponentieller Anstieg der Polarisation, also auch ein exponentielles Verhalten des Polarisationsstromes beobachtet. Bei dünneren Blockierschichten besteht der Polarisationsstrom äquivalent zur Polarisation aus einer Überlagerung von zwei Exponentialfunktionen mit unterschiedlicher Zeitkonstanten. Da nun die blockierende Oxidschicht einer realen Probe keine einheitliche Dicke hat, sondern angenommen werden kann, dass diese eine Verteilung aufweist, können die gefundenen Polarisationskurven für verschiedene Blockierschichtdicken zur Beschreibung des Systemverhaltens überlagert werden. Auf diese Weise wird ein Kohlrausch-Verhalten im Langzeitbereich für die Polarisations- und Depolarisationsstromdichte berechnet (Abbildung 5.24). Beide Stromdichten folgen im Langzeitbereich einem Gesetz $j \propto t^{-1.1}$ ohne eine zuvor angenommene Verteilung von Barrierenhöhen. Die Verteilung der Relaxationszeiten bzw. der Barrierenhöhen wird durch den Einfluss der Spiegel Ladungen auf die beweglichen Ionen nahe der Elektrode erzeugt.

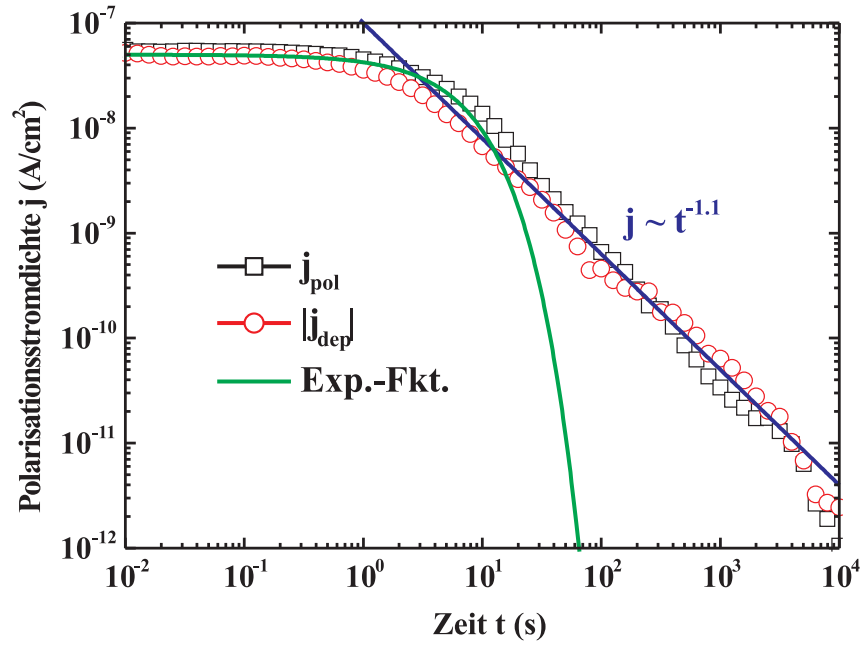


Abbildung 5.24: Überlagerte simulierte Polarisations- und Depolarisationsstromdichte $j(t)$ für eine Verteilung von Blockierschichtdicken d_{bl} ohne Verteilung der intrinsischen Barrierenhöhen.

Wird zusätzlich eine *a priori* Gaussverteilung der intrinsischen Barrierenhöhe W_0 mit $W_{SD} = 0.052\text{eV}$ vorausgesetzt, kann ein Kohlrausch-Verhalten auch für den Kurzzeitbereich beobachtet werden (Abbildung 5.25). Wie auch im Experiment wird für den Kurzzeitbereich ein Strom $j \propto t^{-0.28}$ gefunden. Somit ist eine Simulation der Polarisations- und Depolarisationsstromdichten über einen weiten Zeitbereich möglich.

Durch eine numerische Fourier-Transformation kann die so ermittelte Stromdichte zusätzlich in den Frequenzbereich überführt werden [45]. Hierbei wird die Dielektrizitätszahl $\epsilon'_r(\omega)$ in Abhängigkeit der Frequenz erhalten (Abbildung 5.26). Bei einer Frequenz von etwa 0.1Hz kann eine Relaxationsstufe der Dielektrizitätszahl gefunden werden, was qualitativ auch in den experimentellen Ergebnissen zu sehen ist (Abbildung 5.2). Dieses Verhalten kann wie schon vorher erläutert durch eine Debye-Relaxation beschrieben werden. Eine Verringerung der Probendicke führt zu einer niedrigeren Relaxationsstufe, wie es auch im Experiment beobachtet wird. Der hier im Gegensatz zum Experiment gefundene relativ kleine Wert $\Delta\epsilon = \epsilon_S - \epsilon_{HF}$ resultiert aus den sehr dünnen Modellsystemen. Eine Simulation von dickeren Systemen mit gleicher Ionendichte ist aus Gründen der enormen Simulationszeit nicht möglich.

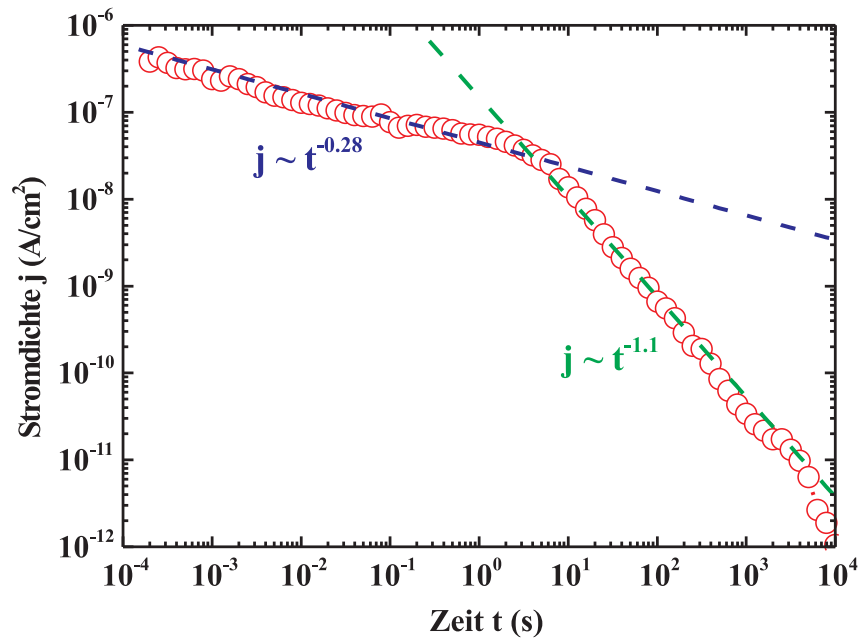


Abbildung 5.25: Überlagerte simulierter Polarisationsstromdichte $j(t)$ für eine Verteilung von d_{bl} und mit einer *a priori* Gaussverteilung der intrinsischen Barrierenhöhen W_0 mit $W_{SD} = 0.052\text{eV}$.

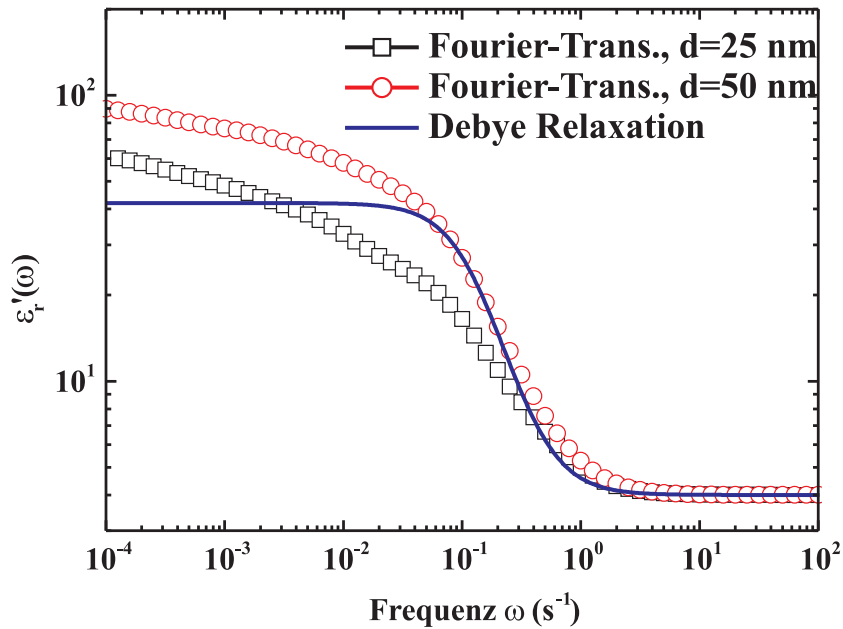


Abbildung 5.26: Fourier-Transformation der simulierten Stromdichte (Abbildung 5.24). Der Anstieg von ϵ'_r korrespondiert zu dem $t^{-\alpha}$ -Verhalten der Stromdichte im Langzeitbereich.

Unterhalb der Relaxationsstufe ist ein weiterer Anstieg der Dielektrizitätszahl zu kleineren Frequenzen hin zu beobachten, welcher unabhängig von der Probendicke ist. Dieser Anstieg ist korreliert mit dem Kohlrausch-Verhalten der Polarisationsstromdichte im Langzeitbereich. Daher kann dieser Anstieg mit dem Einfluss der Spiegelladungen in den Elektroden auf die Bewegung der Ladungsträger erklärt werden. Solche Anstiege werden oftmals als Warburg Impedanz mit

$$Z_W = \frac{A_W}{(j\omega)^\eta} \quad (5.4)$$

bezeichnet [55, 127]. Der Exponent hat hierbei in der Regel einen Wert von $\eta \approx 0.5$. Im Warburg-Faktor A_W ist unter anderem der Diffusionskoeffizient D enthalten. Diese Impedanzen werden vor allem bei Diffusionsvorgängen in ionenleitenden Lösungen gefunden. Für eine durch Z_W gebildete Kapazität C_W ergibt sich also

$$C_W \propto \omega^{\eta-1}, \quad (5.5)$$

wobei die Kapazität mit sinkender Frequenz ansteigt, wie es auch in den Experimenten sowie Simulationen beobachtet wird. Es liegt also eine neue Interpretation der Warburg-Kapazität vor.

5.4.3 Simulationen mit positiven und negativen beweglichen Ladungsträgern

Eine weitere Möglichkeit der Erzeugung des Kohlrausch-Verhaltens ermöglicht die Simulation von Systemen, bei welchen beide Ladungsträgerarten beweglich sind. Hier soll angenommen werden, dass positive und negative Ionen in derselben Energiestruktur mit der intrinsischen Barrierenhöhe $W_0 = 0.71\text{eV}$ verteilt sind. Die positiven Ionen sind stets alle beweglich. Die negativen Ionen sind zu einer bestimmten Prozentzahl beweglich und zur Wahrung der Ladungsneutralität wird zusätzlich eine negative Hintergrundladung eingeführt, wie in Kapitel 4 beschrieben.

Auch bei dicken Blockierschichten $d_{bl} = 1.0\text{nm}$ wird hier für die Polarisation $P(t)$ eine gestreckte Exponentialfunktion mit

$$P(t) = P_0 \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\kappa \right) \right) \quad (5.6)$$

gefunden (Abbildung 5.27). Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass bei der Relaxation der Ladungen in dem System, die positiven und negativen Ionen

voneinander angezogen werden. Daher wird die effektive Barrierenhöhe für eine Trennung zweier benachbarter, verschieden geladener Ionen erhöht. Die starken Wechselwirkungen zwischen diesen Ladungen müssen aufgebrochen werden, damit die positiven Ionen an die negative Elektrode und die negativen Ionen an die positive Elektrode bewegt werden können. Somit ist ein verlangsamter Polarisationsvorgang in Bezug auf die zuvor simulierte System mit entsprechenden Blockierschichten zu beobachten, welcher mit einer gedehnten Exponentialfunktion angenähert werden kann. Zusätzlich hängt die Dehnung der Exponentialfunktion von der Prozentzahl beweglicher negativer Ladungen ab. Sind nur 50% der negativen Ladungen beweglich wird ein Exponent $\kappa = 0.458$ gefunden, wobei die Kurve für 100% schneller ansteigt und somit einen höheren Exponenten $\kappa = 0.694$ aufweist.

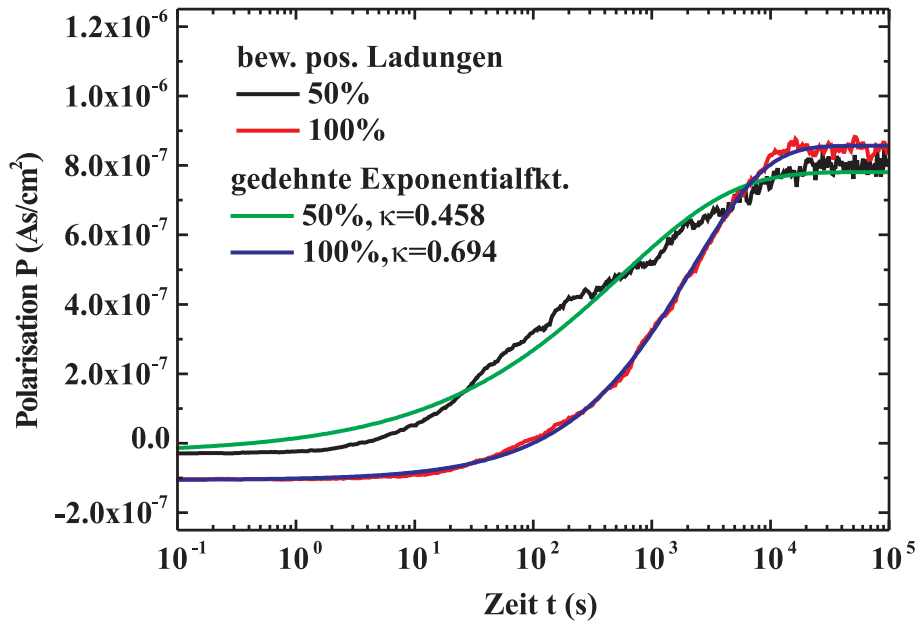


Abbildung 5.27: Polarisationsstromdichte bei Systemen mit zwei beweglichen Ladungsträgerarten für $d_{bl} = 1.0\text{nm}$.

Bei Systemen mit dünneren Blockierschichten $d_{bl} = 0.5\text{nm}$ treten zusätzlich Effekte durch die Elektroden auf (Abbildung 5.28). Auch in diesem Fall ist der Aufbau der Raumladung verlangsamt, was zu einer gedehnten Exponentialfunktion zur Beschreibung der Polarisierung über der Zeit führt. Hier werden Exponenten $\chi = 0.345$ für 50% bewegliche negative Ladungen und $\chi = 0.79$ für 100% erreicht. Zudem ist der Endwert der Polarisierung gegenüber der dickeren Blockierschicht erhöht, was auf den verstärkten Einfluss der Spiegelladungen auf das System zu

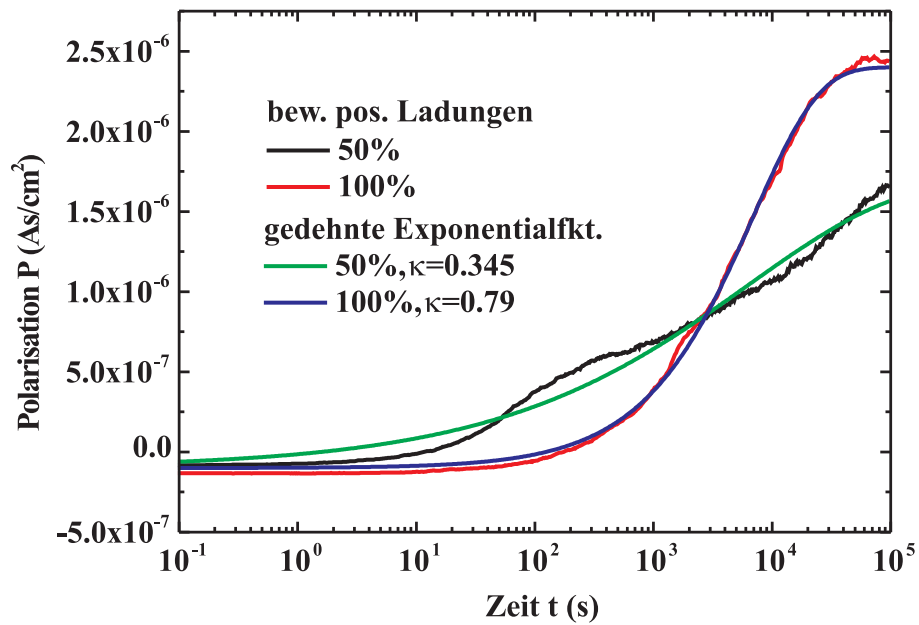


Abbildung 5.28: Polarisationsstromdichte bei Systemen mit zwei beweglichen Ladungsträgerarten für $d_{bl} = 0.5\text{nm}$.

erklären ist.

Somit wurde gezeigt, dass ein Kohlrausch-Verhalten der Polarisation ohne Annahme jeglicher Verteilung eines Parameters, also auch ohne Verteilung der Blockierschichtdicke, erreicht werden kann, wenn Systeme zu Grunde gelegt werden, welche von einer Raumladungspolarisation bestimmt werden.

5.4.4 Polarisationshysteresen $P(E_a)$

Mittels der Sawyer-Tower Methode ist es möglich Hysteresen der Polarisation in Abhängigkeit eines angelegten elektrischen Feldes $P(E_a)$ zu vermessen. Eine Messung dieser Hysteresen für verschiedene relative Luftfeuchten zeigt Abbildung 5.29. Die Variation der relativen Luftfeuchte führt zu voneinander abweichenden Hystereseschleifen und vor allem zu veränderten remanenten Polarisationen. Für 0%r.h. wird eine remanente Polarisation $P_{rem} \approx 4.3\mu\text{As}/\text{cm}^2$, für 75%r.h. eine deutlich erhöhte remanente Polarisation $P_{rem} \approx 27\mu\text{As}/\text{cm}^2$ gefunden. Die höhere relative Luftfeuchte führt zu einer größeren Anzahl von beweglichen Ladungsträgern in der Probe. Zusätzlich wird die intrinsische Barrierenhöhe abgesenkt, was zu einer steigenden Beweglichkeit der Ladungsträger führt. Darüber hinaus wird nach mehrmaligem Durchfahren der Hysteresschleife eine Verschiebung der Polarisationskurve beobachtet.

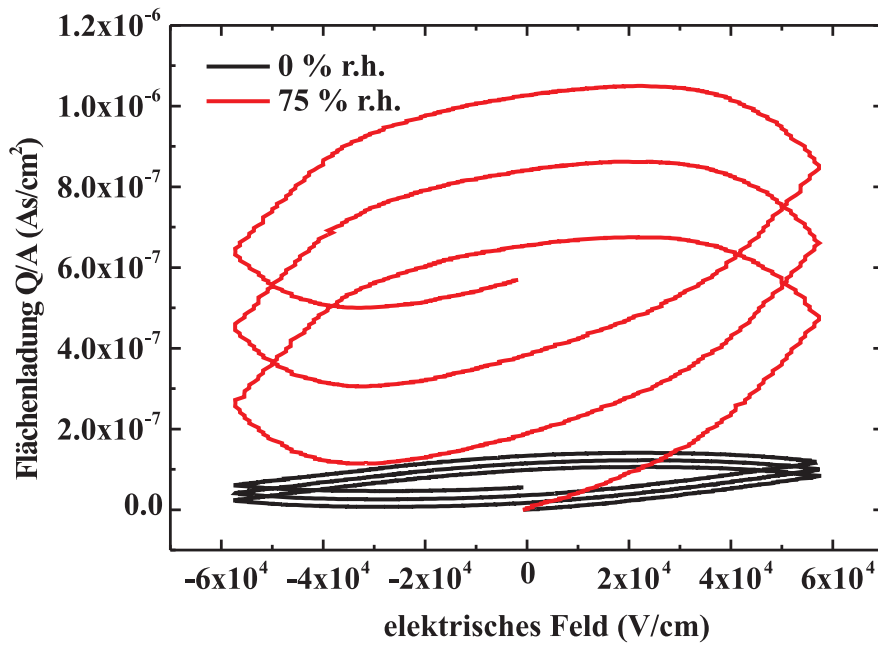


Abbildung 5.29: Gemessene Hystereschleifen der Polarisation in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke $P(E_a)$ mit Variation der relativen Luftfeuchte.

Die soeben beschriebenen Ergebnisse können durch Simulationen im Hopping-Modell ebenfalls qualitativ erhalten werden (Abbildung 5.30). In den Simulationen wird die Dichte der Ladungsträger im System variiert. Dies entspricht einer Änderung der relativen Luftfeuchte im Experiment. Daher steigt auch hier die remanente Polarisation mit Erhöhung der Ladungsträgerdichte. Für eine Blockierschichtdicke $d_{bl} = 0.25\text{nm}$ wird eine sehr breite Hysterese beobachtet. Diese bedingt hohe Werte für die remanente Polarisation P_{rem} und für die Koerzitivfeldstärke E_c . Im Gegensatz hierzu ist die Hysteresekurve für eine Blockierschicht $d_{bl} = 2\text{nm}$ schmaler mit kleineren Werten für P_{rem} und E_c . In diesem Fall werden die Ladungsträger nur zwischen den Elektroden hin und her bewegt, aber nicht an den Elektroden festgehalten. Bei dünneren Blockierschichten werden die Ionen zusätzlich durch ihre Spiegelladungen an die Elektroden herangezogen. Daher muss erst ein genügend großes Feld in die entgegengesetzte Richtung angelegt werden, um die Ladungen von den Elektroden zu befreien und wieder in das Innere der Probe zu befördern.

Ein weiterer Faktor, welcher berücksichtigt werden muss, ist die Ladungsträgerinjektion, die im Experiment auftreten kann. Diese wurde in den Simulationen hier nicht mit eingebunden. Jedoch sollte durch die Modellbildung mit der Möglichkeit der Ladungsträgerinjektion dieser Effekt in Zukunft in den Rechnungen

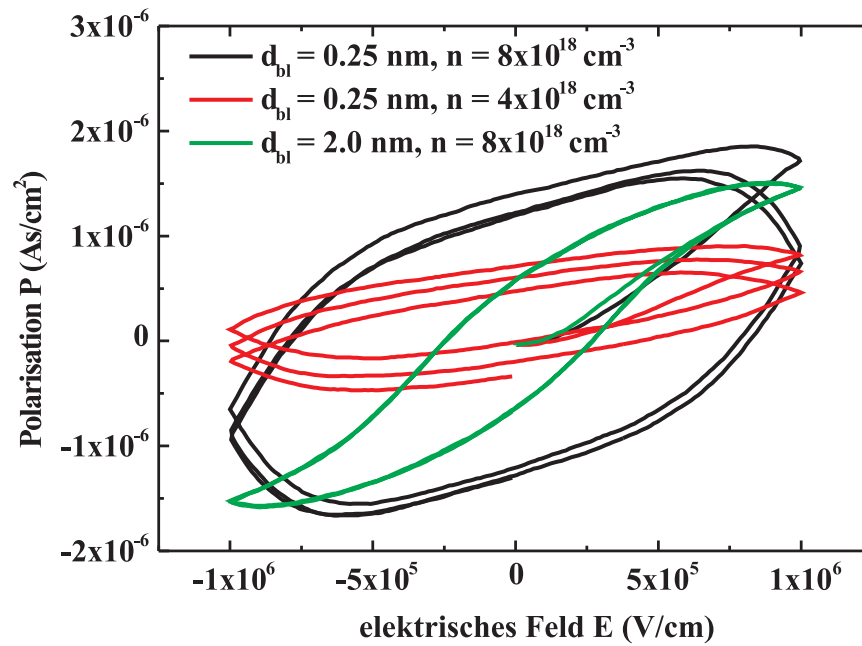


Abbildung 5.30: Simulierte Hystereseschleifen mit Variation der Blockierschichtdicke d_{bl} und der Ladungsträgerdichte. Die Änderung der Dichte entspricht der Änderung der relativen Luftfeuchte im Experiment.

mit berücksichtigt werden können.

Kapitel 6

Oberflächenpotentialbestimmung

Um die Ergebnisse der stationären Simulationen in dem vorangegangenen Kapitel mit Experimenten vergleichen zu können, soll die Ladungsverteilung in den PEO-Proben nun messtechnisch bestimmt werden. Hierzu eignet sich die Raster-Kelvinsonde, da mit ihr das Oberflächenpotential $\varphi_S(z)$ und somit die Verteilung der Ladungen in den Proben ermittelt werden kann [88, 89].

Die Messungen werden sowohl an Cu- wie auch an Al-Elektroden durchgeführt. Während die Al-Elektroden aufgrund ihrer Al_2O_3 -Schicht als blockierend angenommen werden können, kann es bei den Cu-Elektroden wegen der nur dünnen Oxidschicht zur Ladungsträgerinjektion kommen. Zusätzlich wurden die angelegte Spannung, die Dotierungskonzentration sowie die Probenlänge variiert. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die negativen Ladungsträger im PEO beweglich sind. Daher werden in den nachfolgenden Simulationen die negativen Ladungsträger als beweglich angenommen. Die positiven Ladungen bilden die ortsfeste Hintergrundladung.

6.1 Bestimmung der Raumladungsdichte

Durch die Messung des Oberflächenpotentials $\varphi(z)$ in der Probe ist es prinzipiell möglich die Feldverteilung

$$E(z) = -\frac{d\varphi_S(z)}{dz} \quad (6.1)$$

und die Raumladungsverteilung

$$\rho(z) = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{dE(z)}{dz} = -\epsilon_r \epsilon_0 \frac{d^2\varphi_S(z)}{dz^2} \quad (6.2)$$

in der Probe zu bestimmen. Diese Berechnung gestaltet sich aber wegen der zweifachen Differentiation und des damit auftretenden großen Rauschanteiles als

schwierig. So müssten sehr viele Messpunkte aufgenommen werden, was zu einer extrem hohen Messzeit führen würde. Um die Ladungsträgerdichte vor den Elektroden abzuschätzen, wird daher auf eine vereinfachte Modellvorstellung zurückgegriffen.

Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Raumladung stückweise konstant ist und in drei Raumbereiche unterteilt werden kann (Abbildung 6.1). Der erste

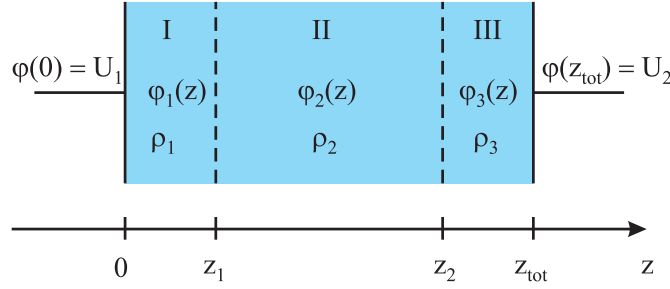


Abbildung 6.1: Unterteilung der planparallelen Kondensatorstruktur in drei Bereiche mit konstanten Raumladungen.

Bereich (I) liegt vor der negativen Elektrode $z < z_1$ mit der Raumladungsdichte ρ_1 . Dieser Bereich repräsentiert die Verarmungszone an beweglichen negativen Ladungsträgern. Es folgt der zweite Bereich (II) $z_1 \leq z < z_2$ mit ρ_2 im Volumen der Probe und ein Bereich (III) mit ρ_3 vor der positiven Elektrode $z_2 \leq z \leq z_{\text{tot}}$, welcher die Akkumulationsschicht darstellt. Da die Raumladungen in diesen Bereichen konstant sind, ergibt sich aus Gleichung 6.2 direkt das Potential für jeden Bereich ν zu

$$\varphi_\nu(z) = -\frac{\rho_\nu}{2\epsilon_r\epsilon_0}z^2 + A_\nu z + B_\nu \quad (6.3)$$

mit den noch unbekannten Integrationskonstanten A_ν und B_ν .

Zur Vereinfachung sei angenommen, dass alle Ionen, welche vor der rechten Elektrode die Akkumulationsschicht bilden, komplett von der linken Elektrode herrühren. Dies bedeutet, dass keine zusätzliche Ladungen im Probeninneren sind, womit $\rho_2 = 0$ gesetzt werden kann. Damit folgt aus der Annahme der Ladungsneutralität

$$\int_0^{z_{\text{tot}}} \rho dz = A_C (\rho_1 z_1 + \rho_2 (z_2 - z_1) + \rho_3 (z_{\text{tot}} - z_2)) = 0 \quad (6.4)$$

$$\Rightarrow \rho_3 = -\frac{z_1}{z_{\text{tot}} - z_1} \rho_1 \quad (6.5)$$

wobei A_C die Fläche der Kondensatoranordnung beschreibt. Zusätzlich müssen die Randbedingungen für die von außen angelegte Spannung $U_1 - U_2$ erfüllt sein.

Dies führt zu den Gleichungen

$$\varphi_1(0) = U_1 \quad (6.6)$$

und

$$\varphi_3(z_{tot}) = U_2. \quad (6.7)$$

Weiterhin ist das Potential im Inneren der Probe stetig und differenzierbar, wobei vier weitere Gleichungen zur Bestimmung des Potentials an den Übergängen zwischen den einzelnen Bereichen gefunden werden

$$\varphi_1(z_1) = \varphi_2(z_1) \quad (6.8)$$

$$\varphi_2(z_2) = \varphi_3(z_2) \quad (6.9)$$

$$\left. \frac{d\varphi_1(z)}{dz} \right|_{z_1} = \left. \frac{d\varphi_2(z)}{dz} \right|_{z_1} \quad (6.10)$$

$$\left. \frac{d\varphi_2(z)}{dz} \right|_{z_2} = \left. \frac{d\varphi_3(z)}{dz} \right|_{z_2}. \quad (6.11)$$

Mittels dieser Annahmen lassen sich nun die Integrationskonstanten in Abhängigkeit der Raumladung ρ_1 angeben

$$A_1 = \frac{\rho_1 z_1 (z_2 + z_{tot} - z_1) + 2\epsilon_r \epsilon_0 (U_2 - U_1)}{2 z_{tot} \epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.12)$$

$$B_1 = U_1 \quad (6.13)$$

$$A_2 = \frac{\rho_1 z_1 (z_2 - z_{tot} - z_1) + 2\epsilon_r \epsilon_0 (U_2 - U_1)}{2 z_{tot} \epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.14)$$

$$B_2 = \frac{\rho_1 z_1^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} + U_1 \quad (6.15)$$

$$A_3 = \frac{\rho_1 z_1 (z_1 z_2 - z_1 z_{tot} - z_2^2 - z_{tot}^2) + 2\epsilon_r \epsilon_0 (U_2 - U_1) (z_{tot} - z_2)}{2 z_{tot} \epsilon_r \epsilon_0 (z_{tot} - z_2)} \quad (6.16)$$

$$B_3 = \frac{\rho_1 z_1 (z_2^2 + z_1 z_{tot} - z_1 z_2)}{2\epsilon_r \epsilon_0 (z_{tot} - z_2)} + U_1. \quad (6.17)$$

Durch diese Konstanten ist der Potentialverlauf in der Probe an jeder Stelle z bestimmt. Mit der Annahme, dass die Größen z_1, z_2 und z_{tot} bekannt sind, kann die Raumladung ρ_1 ermittelt werden, wenn zusätzlich das Potential $\varphi(z_0)$ an einer beliebigen Position z_0 im Bereich I gegeben ist. Die Berechnung der Raumladung erfolgt dann aus

$$\rho_1 = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 (U z_0 + U_0 (z_{tot} - z_0) - \varphi(z_0) z_{tot})}{z_0 (z_0 z_{tot} + z_1^2 - z_1 z_2 - z_1 z_{tot})} \quad (6.18)$$

Die Dichte der Ladungsträger n ergibt sich schließlich unter Annahme eines einfach geladenen Ions zu

$$n = \frac{\rho_1}{e} \quad (6.19)$$

mit $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{As}$.

Da im allgemeinen die Größen z_1 und z_2 nicht vorgegeben sind, muss der reale Potentialverlauf durch die abschnittsweise definierte Funktion $\varphi_\nu(z)$ angenähert werden. Ist eine Funktion gefunden, welche dem realen Potentialverlauf entspricht, kann aus den so ermittelten Größen z_1 und z_2 die Raumladungsdichte ρ_1 berechnet werden.

Zur Verifizierung des Verfahrens kann der Potentialverlauf aus einer Simulation herangezogen werden. Der Raumladungsverlauf aus Abbildung 6.2(a) zeigt, dass die beweglichen Ladungsträger vollständig aus der Verarmungszone entfernt wurden. Die Dichte der Ladungsträger wird hier also nur von der Hintergrundladung bestimmt und kann aus der vorgegebenen Ionenzahl und dem Volumen zu $n = 7.54 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ berechnet werden. Der zugehörige Verlauf des elektrischen Feldes und des Potentials sind in Abbildung 6.2(b) und 6.2(c) dargestellt. Mittels des soeben vorgestellten Verfahrens wurde der Potentialverlauf durch eine Fitfunktion angenähert. Es ist zu erkennen, dass der simulierte Potentialverlauf und die gefittete Funktion nahezu identisch sind. Aus dieser Funktion lässt sich nun eine Ladungsträgerdichte $n = 7.3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ angeben. Hierbei ist zu erkennen, dass der vorgegebene Wert und der aus der Fitfunktion berechnete Wert kaum voneinander differieren. Der kleine Unterschied ist durch die vereinfachte Annahme der konstanten Raumladungen in den drei Bereichen zu erklären.

6.2 Stationäre Eigenschaften

6.2.1 Messung an einer Teststruktur ohne PEO

Zur Verifizierung des Messaufbaus (Abbildung 3.14) wird eine Messung an einer Struktur ohne PEO durchgeführt. Hierzu wird ein Glasträger (Objektträger Marienfeld, Dicke 1mm, $\rho > 3 \cdot 10^{13} \Omega \text{cm}$) mit Elektroden bedampft, aber nicht mit PEO beschichtet. An die so erhaltene Struktur (Elektrodenabstand $z_{tot} = 1 \text{mm}$) wird eine Konstantspannung angelegt und das Oberflächenpotential zwischen den Elektroden bestimmt. Den Verlauf des Potentials zeigt Abbildung 6.3. Das Potential fällt zwischen den Elektroden nahezu linear von der positiven zur negativen Elektrode hin ab. An den Übergängen von den Elektroden zu dem Glasträger sind jedoch Verbiegungen in den Kurven zu erkennen. Diese sind durch Raumladungen im Glasträger zu erklären. Um Effekte durch den Glasträger bei den Messungen der späteren Proben vernachlässigen zu können, werden anstelle des hier vermessenen Glasträgers für weitere Experimente Gläser mit sehr hohem elektrischen Widerstand (Deckgläser Marienfeld, Dicke $150 \mu\text{m}$, $\rho > 4 \cdot 10^{14} \Omega \text{cm}$)

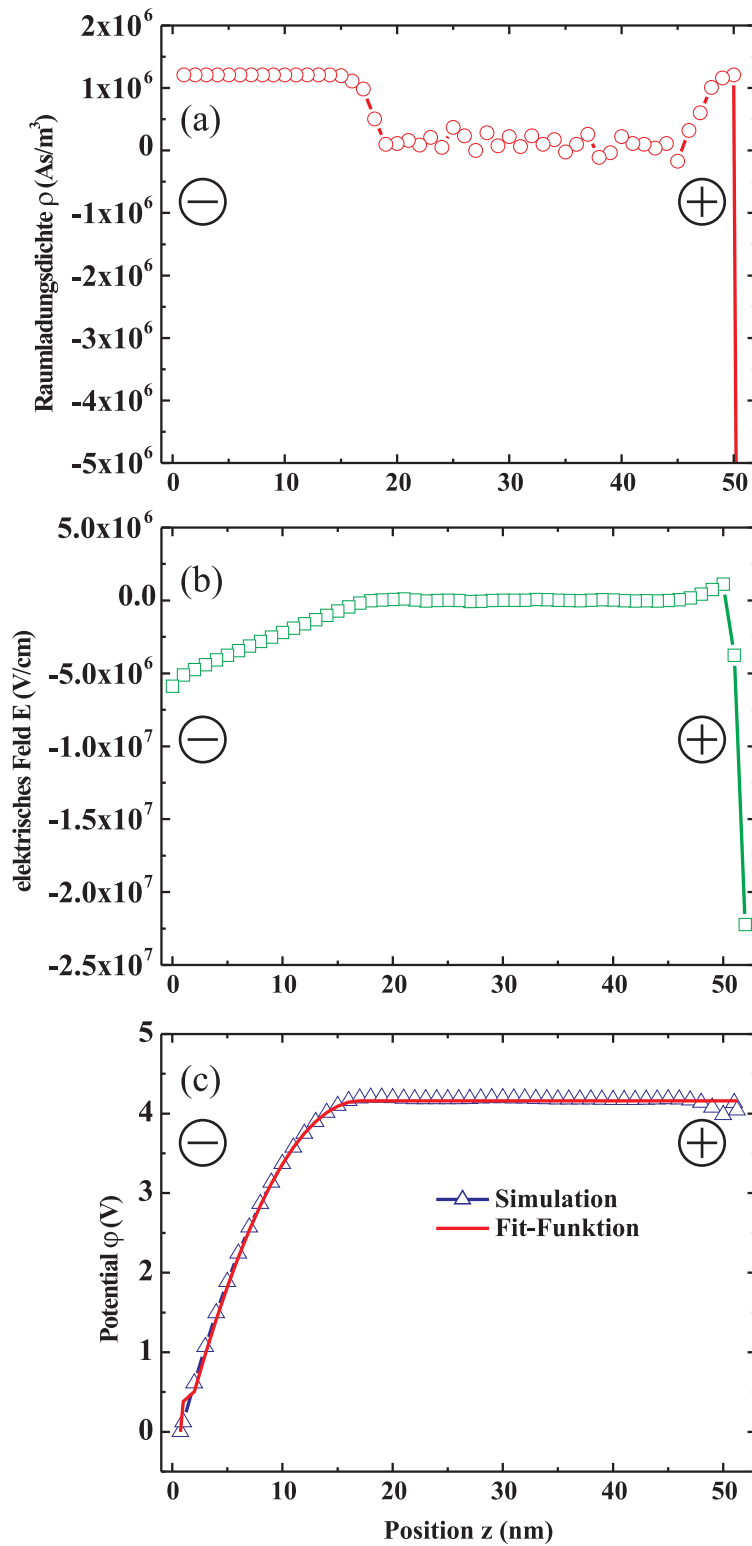


Abbildung 6.2: Stationärer Verlauf (a) der Raumladungsdichte, (b) des elektrischen Feldes und (c) des Potentials nach Anlegen einer äußeren Spannung. Im Potentialverlauf ist zusätzlich die Fitfunktion eingetragen.

benutzt. Bei diesen Glaträgern kann das Oberflächenpotential wegen des großen Widerstandes nicht bestimmt werden. Daher kann darauf geschlossen werden, dass diese Träger die Eigenschaften der Proben mit PEO nicht beeinflussen. Das Oberflächenpotential wird bei diesen Proben einzig durch die Eigenschaften des Polymer bestimmt.

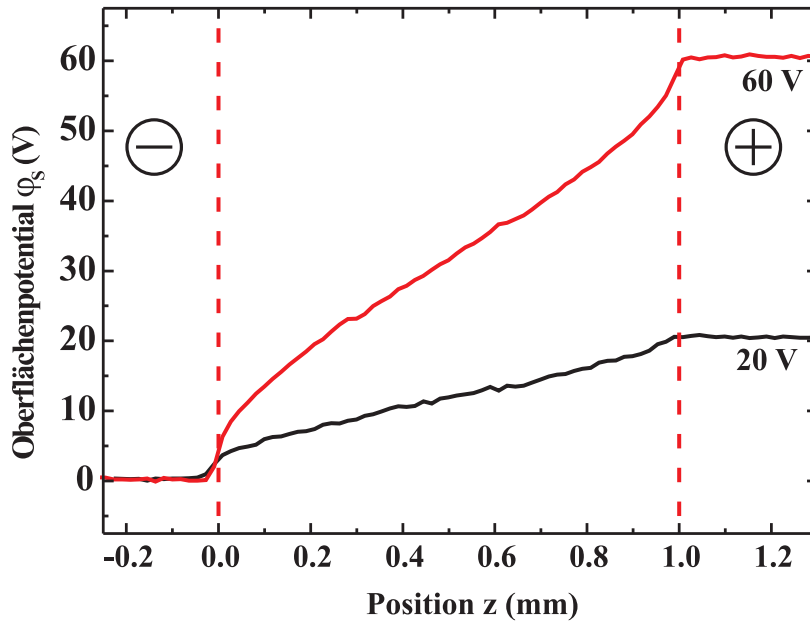


Abbildung 6.3: Potentialverlauf eines Glaträgers, welcher nicht zur Anwendung kam (Objekträger Marienfeld, Dicke 1mm, $\rho > 3 \cdot 10^{13} \Omega \text{cm}$), nach Anlegen verschiedener Spannungen.

6.2.2 Einstellen des Gleichgewichtszustandes

Vor der Bestimmung des Oberflächenpotentials soll gewährleistet sein, dass die Raumladungsverteilung im PEO einen stationären Zustand erreicht hat. Um zu prüfen, ob der Gleichgewichtszustand für die angelegte Spannung erreicht ist, wird der Strom $i_{PEO}(t)$ durch eine 0.1% LiClO_4 dotierte Probe mit $z_{tot} = 1\text{mm}$ vor der Bestimmung des Oberflächenpotentials gemessen (Abbildung 6.4). Hierbei kann beobachtet werden, dass der resultierende Strom nach einer Zeit von etwa 10^4s als nahezu konstant angenommen werden kann. Im Kurzzeitbereich hingegen weist die Messung des Stromes ein für eine Raumladungspolarisation typisches Verhalten auf. Da der Betrag des Stromes jedoch im Langzeitbereich nichtlinear von der angelegten Spannung abzuhängen scheint, wurde zur näheren Untersuchung der Strom für undotierte Proben mit verschiedener Länge z_{tot}

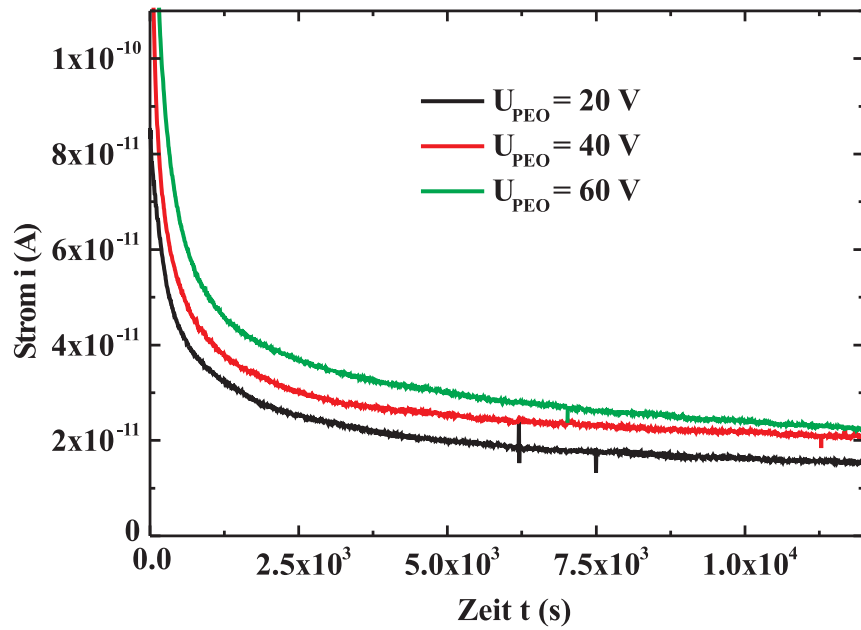


Abbildung 6.4: Probenstrom i_{PEO} vor dem Beginn der Kelvin-Messung zur Gewährleistung einer konstanten Ladungsverteilung.

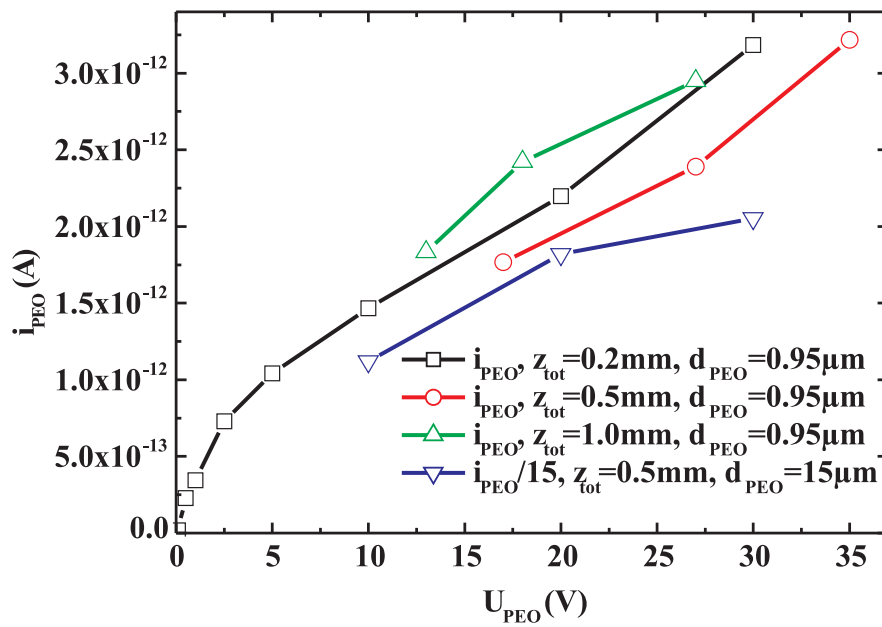


Abbildung 6.5: Betrag des Probenstromes i_{PEO} 30 Minuten nach Anlegen der äußeren Spannung.

bestimmt. Eine Darstellung des Betrages des Stromes $i_{PEO}(t)$ 30 Minuten nach Anlegen der äußeren Spannung U_{PEO} zeigt Abbildung 6.5. Für eine Probendicke $d_{PEO} \approx 0.95 \mu\text{m}$ ist der Strom bei konstanter Spannung nahezu unabhängig von der Probenlänge. Als Erklärung könnten hier Effekte durch das Interface von PEO zu Glas angeführt werden, welches vornehmlich für die Leitfähigkeit in dem System verantwortlich sein könnte. Um diese Vermutung näher zu untersuchen, wurde zusätzlich eine dickere Probe $d_{PEO} \approx 15 \mu\text{m}$ vermessen, welche bei gleicher Spannung den selben resultierenden Strom hervorrufen sollte, wenn das Interface den Leitungsmechanismus bestimmt. Hierbei ist zu erkennen, dass bei der dickeren Probe ein etwa 15-mal größerer Strom im Vergleich zur dünneren Probe gemessen wird, was in etwa dem Verhältnis der Dicken zueinander entspricht. Somit kann ein vornehmlicher Einfluss des Interface auf den Leitungsmechanismus ausgeschlossen werden.

Einen weiteren Beweis zur Vernachlässigung des Interface Effektes zeigen Messungen an planparallelen Probenstrukturen verschiedener Dicke d_{PEO} mit Cu-Elektroden (Abbildung 6.6). In diesen Proben tritt das Interface PEO-Glas nicht

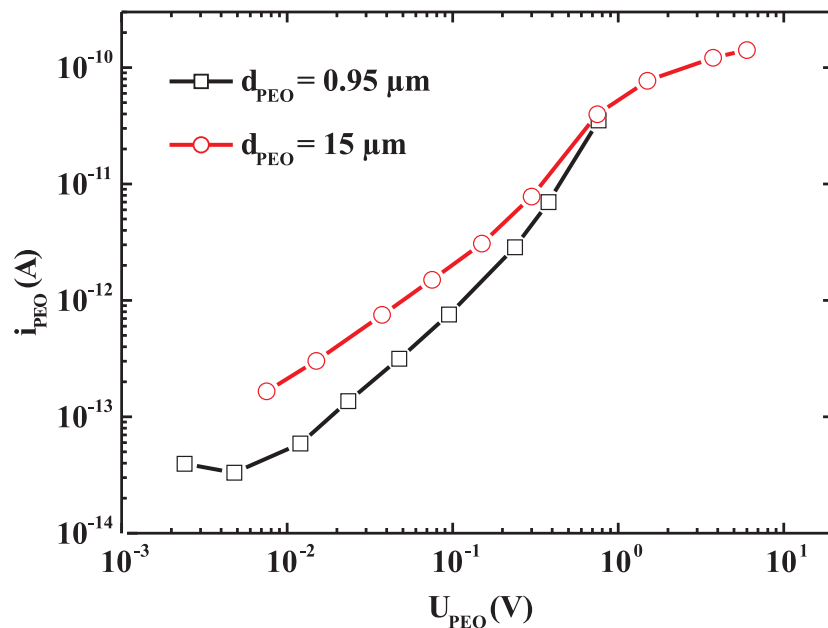


Abbildung 6.6: Betrag des Probenstromes i_{PEO} an planparallelen Probenstrukturen 30 Minuten nach Anlegen der äußeren Spannung.

auf. Die Messungen zeigen jedoch, dass auch hier der Strom nahezu unabhängig von der Probendicke ist und nur durch die angelegte Spannung bestimmt wird. Es ist sogar zu sehen, dass die Kurve für die dickere Probe über der Kurve der

dünnere Probe liegt. Dies bedeutet, dass die angelegte Feldstärke zur Erzeugung des gleichen Stromes in der dickeren Probe kleiner ist. Eine Erklärung hierfür gibt die Verarmungszone, deren Größe nur von der angelegten Spannung abhängt. Die interne Feldstärke in der Verarmungszone, also an der negativen Elektrode, hängt somit nicht von der Probendicke, sondern nur von der angelegten Spannung ab. Der hervorgerufene Strom kann aus injizierten Ladungen aus der Elektrode bestehen, wobei auf diese bei jeder Probendicke die gleiche Feldstärke einwirkt. In diesem Fall muss auch der Strom durch die Probe immer gleich groß sein.

6.2.3 Variation der angelegten Spannung bei Cu-Elektroden

Erste Messungen werden an einer Probe durchgeführt, welche mit 0.1% LiClO_4 dotiert ist. Als Elektrodenmaterial wird Cu verwendet, wobei die Elektroden einen Abstand von $z_{\text{tot}} = 1\text{mm}$ haben. Eine Konstantspannung U_{PEO} wird an die beiden Elektroden angelegt. Nach einer genügend langen Wartezeit ist ein Gleichgewichtszustand für die Raumladungsverteilung in der Probe erreicht. Nun kann das Oberflächenpotential in Abhängigkeit der Position z zwischen den Elektroden bestimmt werden.

Die Potentialverteilung $\varphi_S(z)$ für verschieden hohe angelegte Spannungen U_{PEO} ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Ist keine Spannung an die Elektroden angelegt, so zeigt das Potential zwischen den Elektroden einen flachen Verlauf. In diesem Fall tritt keine Ansammlung von Ladungsträgern, d.h. keine Raumladung, auf. Mit höher werdender angelegter Spannung wird die Potentialverteilung deutlich nichtlinear. Von der positiven Elektrode hin zur negativen Elektrode fällt das Potential zuerst schwach ab. Dieses Verhalten kann mit der in Abbildung 6.7 verwendeten Auflösung nicht erkannt werden. Das Potential kann in diesem Bereich als nahezu konstant angesehen werden. Direkt vor der negativen Elektrode wird ein Potentialabfall von über 95% der gesamten angelegten Spannung beobachtet. Die Krümmung der Kurve für das Potential $\varphi_S(z)$ zeigt, dass positive Ladungen vor der negativen Elektrode akkumuliert sind. Dieser Abfall des Potentials ist durch eine breite Verarmungszone von beweglichen Ladungsträgern zu erklären. Da die Verarmungszone positive Ladungen aufweist, kann darauf geschlossen werden, dass die negativen Ladungen im PEO beweglich sind. Dies wird durch nachfolgende Simulationsergebnisse bestätigt. Bei weiterer Erhöhung der angelegten Spannung wird die Ladungsansammlung vor der negativen Elektrode vergrößert. Somit wird auch der Potentialabfall steiler.

Zur Bestätigung der experimentellen Ergebnisse werden Simulationen im diskreten Hopping-Modell mit negativen beweglichen Ladungsträgern durchgeführt.

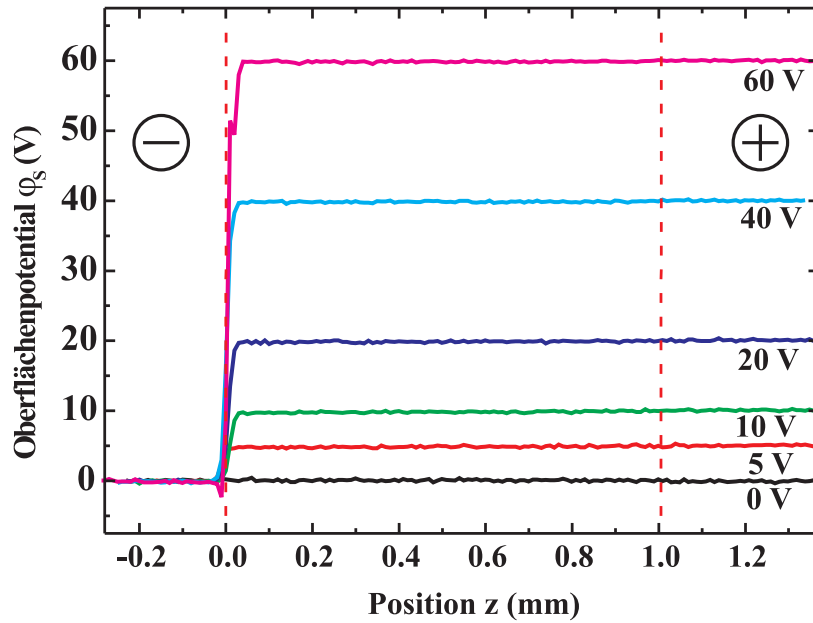


Abbildung 6.7: Potentialverteilung für verschiedene angelegte Spannungen U_{PEO} an einer Probe mit 0.1% LiClO_4 -Dotierung und Cu-Elektroden. An der negativen Elektrode wird eine Ansammlung von positiven Ladungen gefunden.

Zuerst aber sollen die Eigenschaften der verschiedenen in Kapitel 4 vorgestellten Modellsysteme untersucht werden. Daher werden Simulationen mit dem ursprünglichen Modell verglichen mit Simulationen, bei welchen die periodischen Randbedingungen zur Nachbildung der realen Probenstruktur zur Oberflächenpotentialbestimmung nicht betrachtet werden. Die Raumladungsverteilung nach Anlegen einer Spannung für die beiden geschilderten Fälle mit ansonsten gleichen Parametern zeigt Abbildung 6.8. Hier ist zu erkennen, dass der Unterschied in der Ladungsverteilung vernachlässigbar ist, was auch durch zusätzliche Simulationen bestätigt wurde. Daher wird im weiteren Verlauf das ursprüngliche System mit periodischen Randbedingungen zur Simulation verwendet, da somit größere Systeme berücksichtigt werden können und zudem eine kürzere Simulationszeit auftritt.

Die Abhängigkeit des Potentialverlaufs zwischen den Elektroden von der angelegten Spannung bei einer Blockierschichtdicke $d_{bl} = 0.5\text{nm}$ ist in Abbildung 6.9 gezeigt. In der Simulation wird qualitativ das gleiche Ergebnis gefunden wie in den Messungen an der 0.1% LiClO_4 dotierten Probe. An der negativen Elektrode ist ein scharfer Abfall des Potentials zu erkennen. Im Inneren der Probe ist ein fast flacher Verlauf des Potentials bis zur positiven Elektrode hin zu finden. Daher kann darauf geschlossen werden, dass vorrangig negative Ladungsträger in

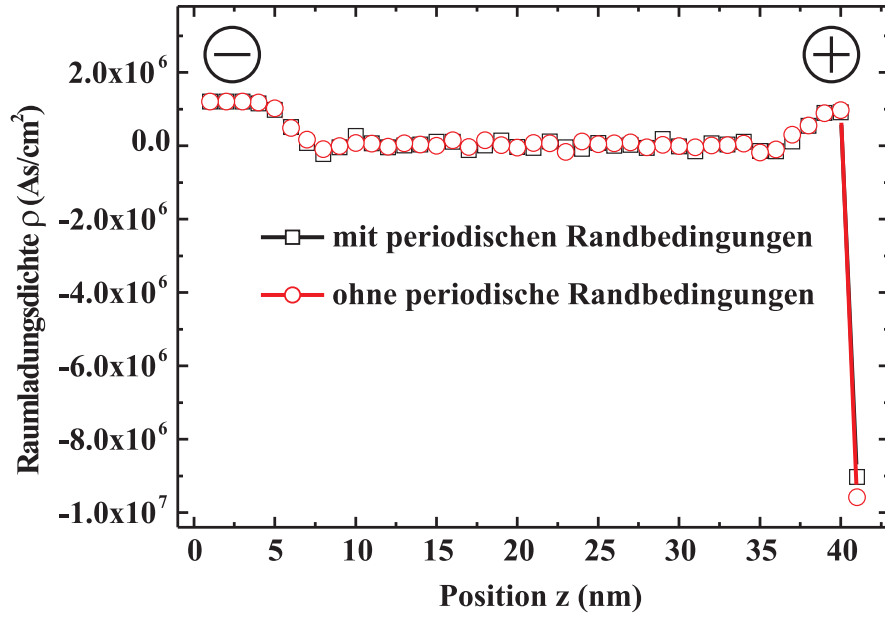


Abbildung 6.8: Vergleich der Raumladungsdichte bei Simulationen mit und ohne periodische Randbedingungen.

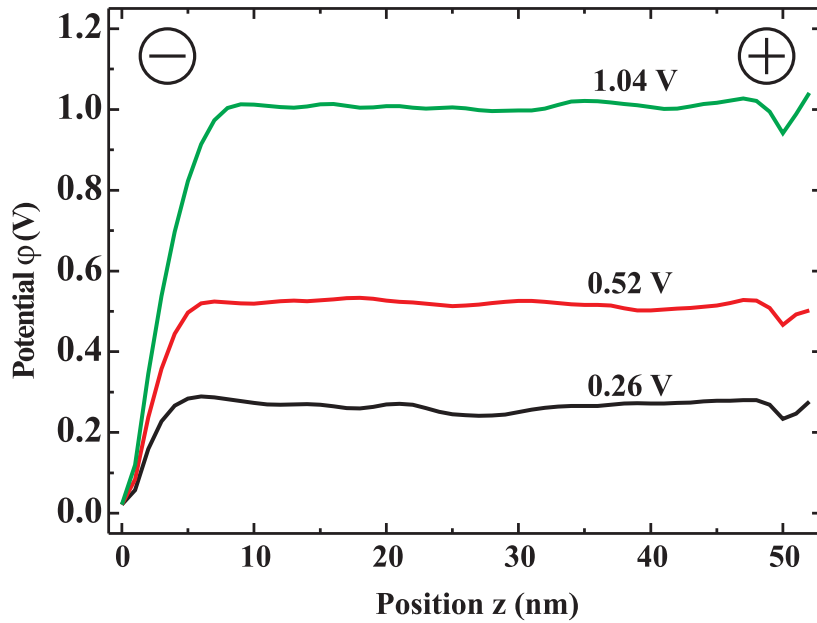


Abbildung 6.9: Potentialverteilung für verschiedene angelegte Spannungen als Ergebnis von Simulationen des Hopping-Modells für eine Blockierschichtdicke $d_{bl} = 0.5\text{nm}$. Es werden qualitativ die gleichen Kurvenverläufe wie im Experiment gefunden.

der Probe beweglich sind, was aus den simulierten Kurvenverläufen resultiert.

Eine Erklärung dieses Verhaltens kann durch die Raumladungsverteilung der Probe gegeben werden. Hierzu soll wiederum die Raumladungsverteilung $\rho(z)$ für eine angelegte Spannung $U = 0.52\text{V}$ betrachtet werden (Abbildung 6.8). Das hier beschriebene Verhalten wurde prinzipiell schon in Kapitel 5 erläutert. Jedoch soll aufgrund des geänderten Vorzeichens der beweglichen Ladungsträger das stationäre Verhalten der Probe kurz diskutiert werden. Nach Anlegen der äußeren Spannung werden die negativen beweglichen Ladungen zur positiven Elektrode hin bewegt. Bei Erreichen des Gleichgewichtszustandes entsteht eine hohe Ladungsträgerakkumulation direkt vor der positiven Elektrode. Diese Ladungen werden durch ihre Spiegelladungen an den Elektroden festgehalten. Des Weiteren erzeugen sie durch die rücktreibende elektrische Kraft eine Verarmungszone von negativen Ladungen zum Probeninneren hin. Der Potentialabfall, welcher durch diese dünne Doppelschicht gebildet wird, ist nahezu vernachlässigbar, wie aus dem zugehörigen Potentialverlauf erkannt werden kann (Abbildung 6.9). Die Potentialvariation vor der positiven Elektrode kann messtechnisch nicht aufgelöst werden. An der negativen Elektrode hingegen wird eine große Verarmungszone erzeugt. Die beweglichen Ladungen werden hierbei von der Elektrode in das Innere der Probe gezogen. Dabei bleiben nur die positiven Hintergrundladungen vor der negativen Elektrode zurück. Diese sind verantwortlich für den hohen Potentialabfall direkt vor der Elektrode. Dieses Verhalten bestätigt die Annahme, dass die beweglichen Ladungsträger negatives Vorzeichen haben.

6.2.4 Variation der Ionendichte bei Cu-Elektroden

Bei weiterführenden Messungen wird an Proben mit gleicher Geometrie und Cu-Elektroden die Ionendichte geändert. Hierzu werden zuerst Messungen an einer Probe mit 0.01% LiClO_4 durchgeführt. Die Ergebnisse für verschiedene angelegte Spannungen sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Potentialverteilung zeigt einen nahezu identischen Verlauf verglichen zu der Probe, welche eine höhere Salzkonzentration aufweist. Jedoch erstreckt sich der Potentialabfall an der negativen Elektrode über einen breiteren Bereich. Durch die niedrigere Dotierung sind weniger bewegliche Ionen in der Probe zu finden und daher ist die Raumladung in der Probe breiter. Somit führt eine angelegte Spannung zu einer breiteren Verarmungszone vor der negativen Elektrode und dadurch zu einem verbreiterten Potentialabfall.

Den Extremfall stellt eine Probe ohne jegliche Dotierung dar. Hierzu wird der Potentialverlauf an einer undotierten PEO-Probe für verschiedene angelegte

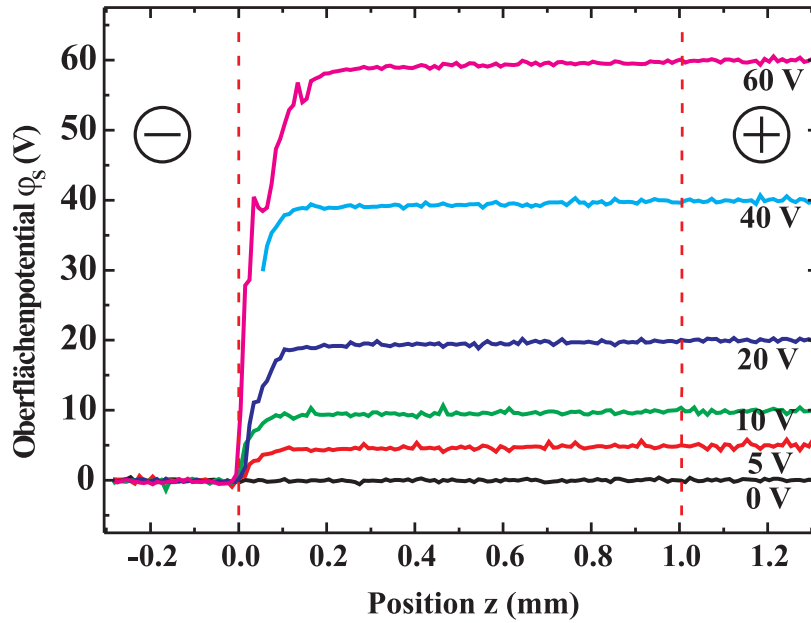


Abbildung 6.10: Potentialverteilung für verschiedene angelegte Spannungen U_{PEO} an einer Probe mit 0.01% LiClO_4 -Dotierung und Cu-Elektroden.

Spannungen ermittelt (Abbildung 6.11). Wie in den vorangegangenen Messungen wird auch hier ein Potentialabfall an der negativen Elektrode beobachtet, welcher auf die Präsenz von positiven Ladungsträgern hinweist. Allerdings ist dieser Potentialabfall noch mehr verbreitert als in den dotierten Proben. Dies ist bedingt durch die kleinere Anzahl beweglicher Ionen. Des Weiteren existiert ein Potentialanstieg im Inneren der Probe zwischen der Raumladungszone und der positiven Elektrode.

Mittels der zuvor beschriebenen, vereinfachten Modellvorstellung kann die Ladungsträgerdichte n vor der negativen Elektrode bei Variation der Salzkonzentration im Elektrolyten bestimmt werden. In Abbildung 6.12 ist zu erkennen, dass die Ladungsträgerdichte erwartungsgemäß mit Zunahme des Anteils von LiClO_4 ansteigt. Zusätzlich wird n durch Erhöhung der angelegten Spannung U_{PEO} weiter vergrößert. Dahingegen bleibt im drei-dimensionalen Hopping-Modell einzig die Hintergrundladung zurück, welche bei jeder Spannung den selben Wert für die Ladungsträgerdichte liefert. Eine Erklärung für diesen Widerspruch wird kann durch eine zu geringe Auflösung der Messung gegeben. Bei den sehr steilen Spannungsabfällen vor der negativen Elektrode ist eine höhere Ortsauflösung notwendig, um die Dichte der Ladungen in der Verarmungszone genauer zu bestimmen.

Die Änderung der Salzkonzentration, d.h. eine Änderung der Ionendichte, kann auch im Hopping-Modell simuliert werden. Dazu wird die Anzahl der La-

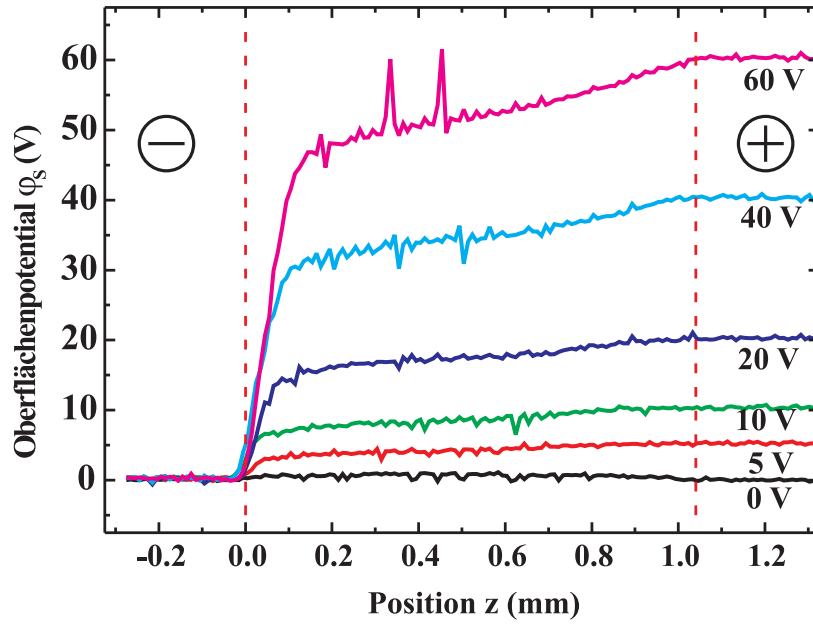


Abbildung 6.11: Potentialverteilung für verschiedene angelegte Spannungen U_{PEO} an einer undotierten Probe mit Cu-Elektroden.

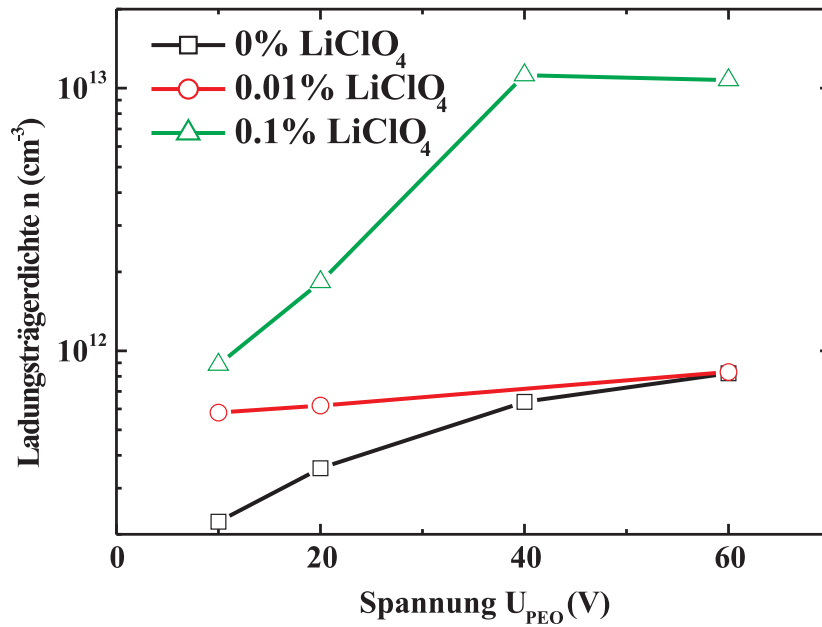


Abbildung 6.12: Ladungsträgerdichte n vor der negativen Elektrode bei Cu-Elektroden in Abhängigkeit der LiClO_4 -Konzentration und der angelegten Spannung U_{PEO} .

dungsträger bei sonst gleichbleibenden Annahmen geändert. Die Potentialverläufe für verschiedene Ladungsträgerzahlen bei der jeweils angelegten Spannung $U = 0.52\text{V}$ sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Es ist zu sehen, dass der Potentialabfall an der negativen Elektrode bei höher werdender Ladungsträgerdichte immer schmäler wird. Das qualitativ gleiche Verhalten wird im Experiment bei Erhöhung der Salzkonzentration gefunden. Ein Anstieg des Potentials im Inneren der Probe ist im Hopping-Modell im stationären Fall nicht zu finden. Dieser Anstieg ist nur bei transienten Simulationen sichtbar. Das Potential wird hierbei zu definierten Zeitpunkten berechnet, während sich die Raumladung aufbaut (Abbildung 6.14). Eine mögliche Erklärung für das Auftreten des Potentialanstieges ist, dass der Aufbau der Raumladung vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes zum Stillstand kommt. Einen Grund für dieses Verhalten ist jedoch momentan nicht bekannt.

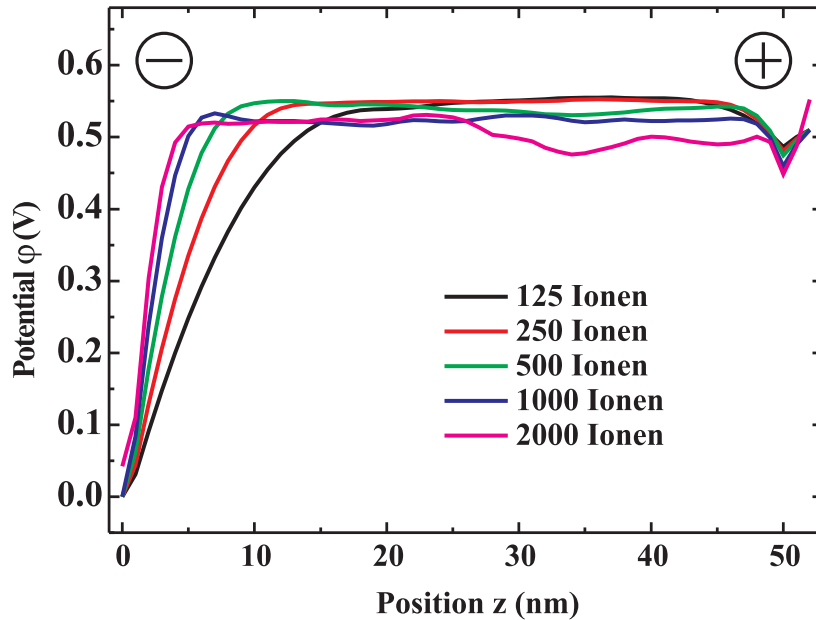


Abbildung 6.13: Simulierter Potentialverlauf mit Variation der Ladungsträgerdichte.

6.2.5 Variation der Probenlänge bei Cu-Elektroden

Um weitere Erkenntnisse zu gewinnen, soll nun die Probengeometrie, d.h. der Elektrodenabstand, im Vordergrund stehen. Hierzu werden mit 0.1% LiClO_4 dotierte Proben und Cu-Elektroden verwendet. Der Abstand der Elektroden voneinander wird bei der ersten Messung auf $z_{\text{tot}} = 2\text{mm}$ erhöht. Die entsprechenden

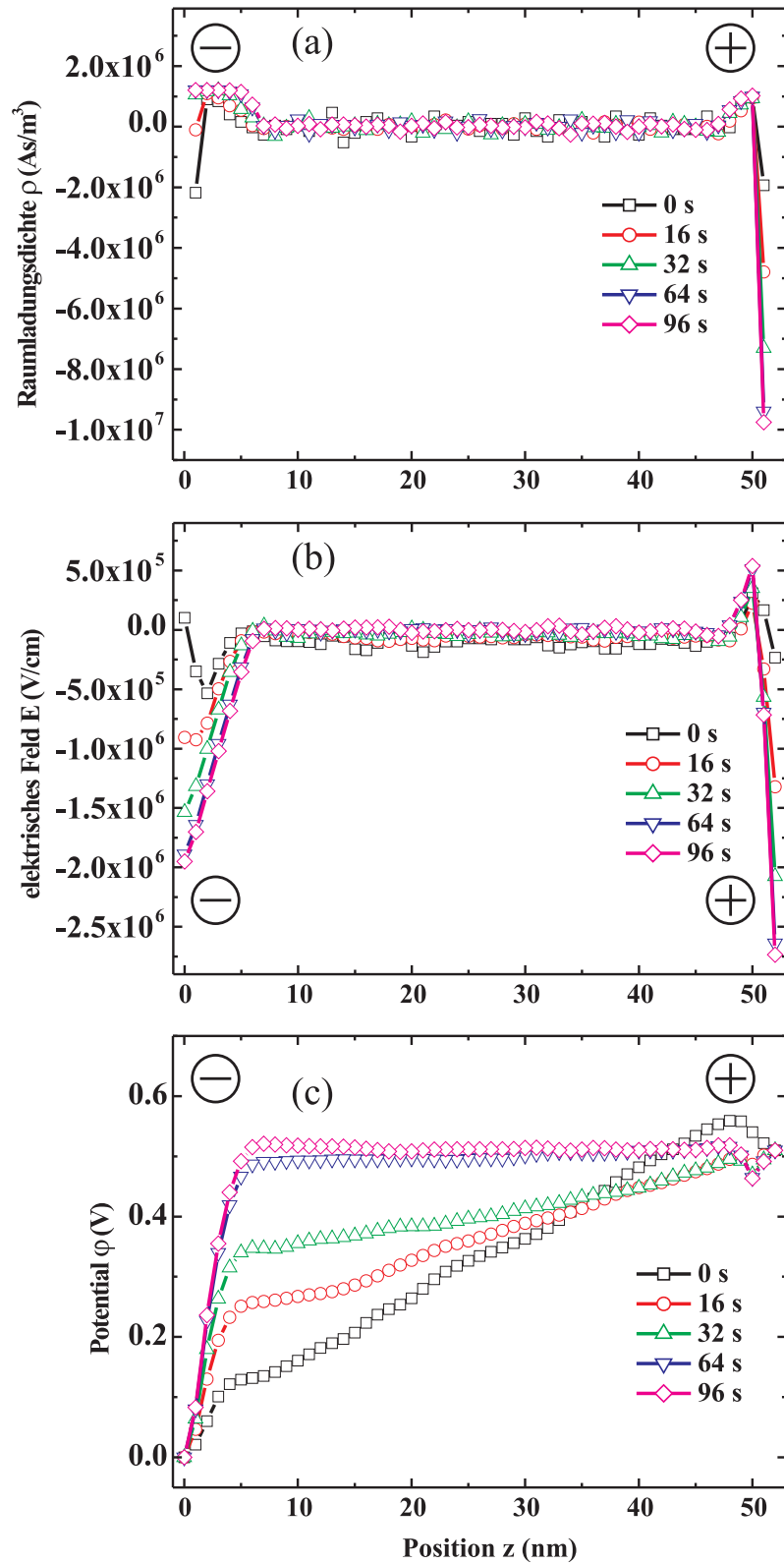


Abbildung 6.14: Simulierter Aufbau (a) der Raumladung, (b) des elektrischen Feldes und (c) des Potentials nach Anlegen einer äußeren Spannung.

Ergebnisse mit Variation der angelegten Spannung sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Auch hier wird ein scharfer Spannungsabfall an der negativen Elektrode beobachtet. Wie bei der dünneren Probe macht dieser Abfall etwa 95% der Gesamtspannung aus. Der schwache Anstieg des Potentials im Probeninneren ist auch hier nur schwer zu erkennen.

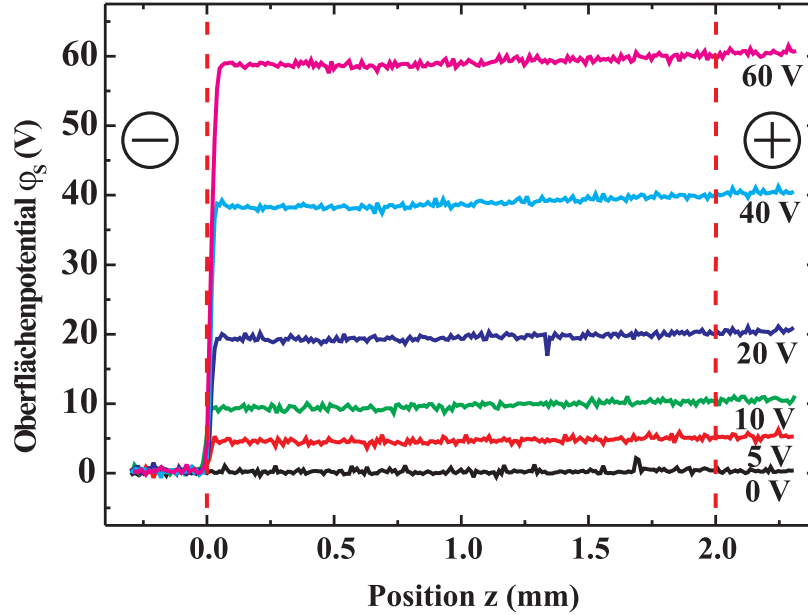


Abbildung 6.15: Potentialverteilung an einer 2mm langen Probe mit 0.1% LiClO_4 -Dotierung.

Weitere Ergebnisse für eine nur $200\mu\text{m}$ lange Probe sind in Abbildung 6.16 gezeigt. Wie zu erwarten ist auch hier der Spannungsabfall vor der negativen Elektrode erkennbar. Die Breite des Potentialabfalls vor der Elektrode bleibt bei Variation der Probenlänge nahezu konstant. Es kann also geschlossen werden, dass eine Variation der Probenlänge in dem hier betrachteten Bereich keinen Einfluss auf das Verhalten der Probe hat.

Dieses Verhalten wird zudem aus Simulationen bestätigt. Dazu werden Simulationen mit unterschiedlicher Probenlänge und konstant gehaltener Spannung an den Elektroden durchgeführt (Abbildung 6.17). Bei ansonsten gleich bleibenden Parametern wird die ursprüngliche Länge der Probe von 50nm in z -Richtung auf 35nm bzw. 20nm geändert. Eine konstante Spannung resultiert hierbei in einer Erhöhung der angelegten Feldstärke. Es ist zu erkennen, dass die Breite des Spannungsabfalls und somit die Breite der Verarmungszone vor der negativen Elektrode allein von der angelegten Spannung nicht aber von der Probenlänge und somit nicht von der angelegten elektrischen Feldstärke abhängt. Dies kann

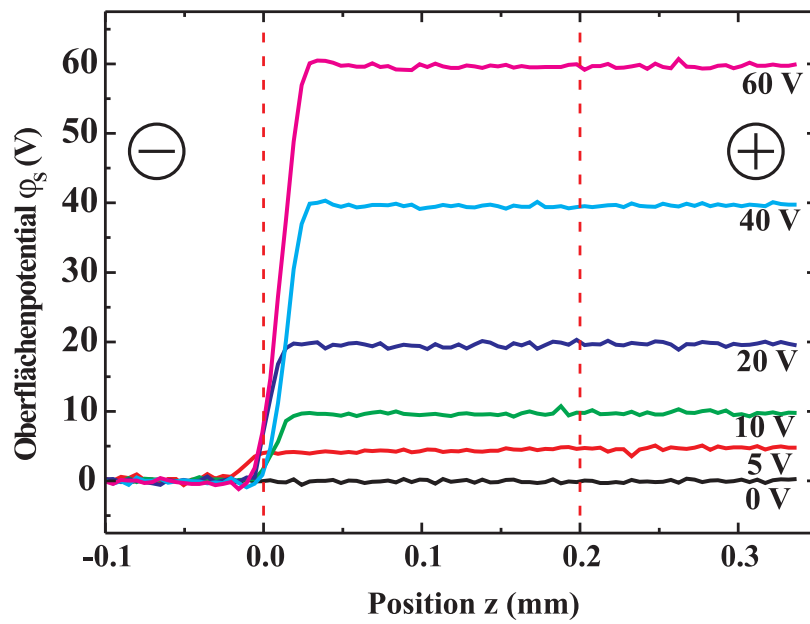


Abbildung 6.16: Potentialverteilung an einer $200\mu\text{m}$ langen Probe mit 0.1% LiClO_4 -Dotierung.

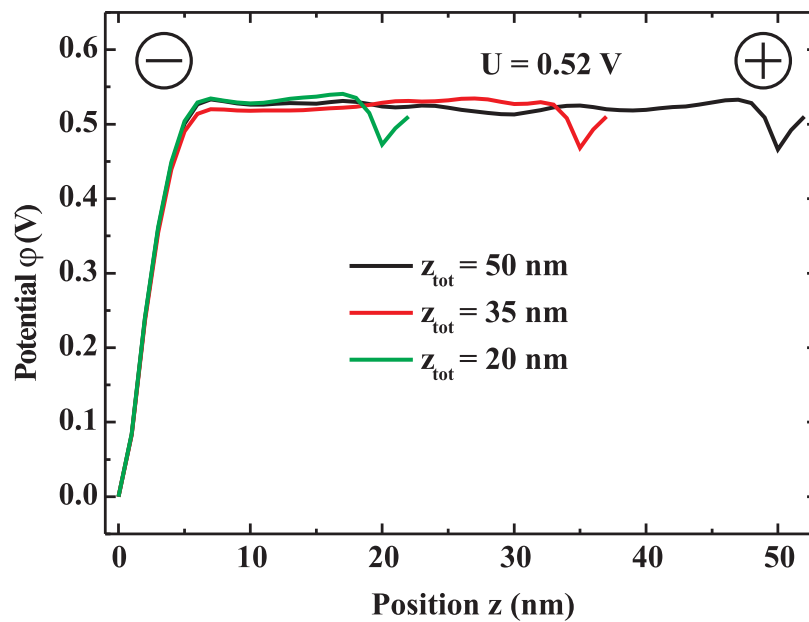


Abbildung 6.17: Simulierter Potentialverlauf mit Variation der Probenlänge z_{tot} .

auch als Erklärung für den von der Probenlänge unabhängigen Strom im Langzeitbereich dienen.

6.2.6 Variation der angelegten Spannung bei Al-Elektroden

Während in den vorangegangenen Messungen Cu-Elektroden verwendet wurden, soll durch Variation des Elektrodenmaterials nun der Einfluss der Blockierschicht auf das stationäre Verhalten der Proben untersucht werden. Während bei den Cu-Elektroden angenommen werden kann, dass eine sehr dünne Blockierschicht vorliegt, tritt bei den Al-Elektroden eine dickere Al_2O_3 -Blockierschicht auf. Eine Messung mit Al-Elektroden mit Variation der Spannung und einer Salzkonzentration von 0.1% ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Das Ergebnis ist vergleichbar mit den Kurven, wie sie für die Cu-Elektroden gefunden werden. Aber schon in der dotierten Probe ist hier ein Anstieg des Potentials zur positiven Elektrode hin sichtbar. Damit einher geht eine Absenkung des Potentials an der negativen Elektrode. Zusätzlich ist die Verarmungszone verbreitert, was auf eine geringere Ladungsträgerdichte hinweist.

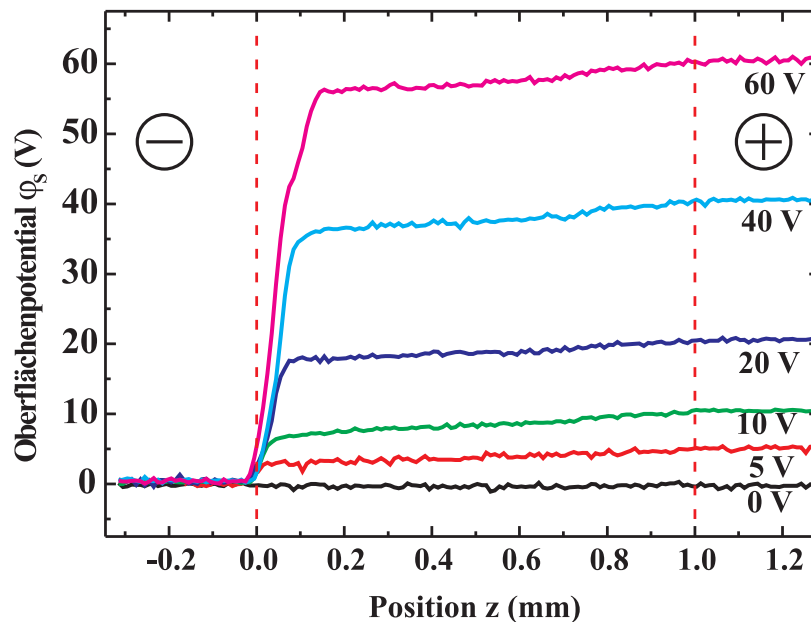


Abbildung 6.18: Potentialverteilung an einer 1mm langen Probe mit 0.1% LiClO_4 -Dotierung und Al-Elektroden.

6.2.7 Variation der Ionendichte bei Al-Elektroden

Auch bei den Messungen mit den Al-Elektroden wird sukzessive die Dotierungskonzentration verringert. Eine Messung an einer 0.01% LiClO_4 dotierten Probe zeigt Abbildung 6.19. Eine Messung an einer undotierten Probe ist in Abbildung 6.20 zu sehen. Wie auch in den Fällen der Cu-Elektroden wird der Anstieg des Potentials zur positiven Probe hin mit abnehmender Dotierungskonzentration immer steiler. Zudem verringert sich die Höhe des Potentialabfalls vor der negativen Elektrode. Die Verarmungszone wird wegen der geringeren Anzahl von Ladungsträgern immer breiter. Zusätzlich ist an diesen Proben einer zweiter Potentialabfall an der positiven Elektrode zu finden. Die Krümmung des Potentialverlaufs deutet hierbei auf eine Ansammlung von negativen Ladungsträgern hin.

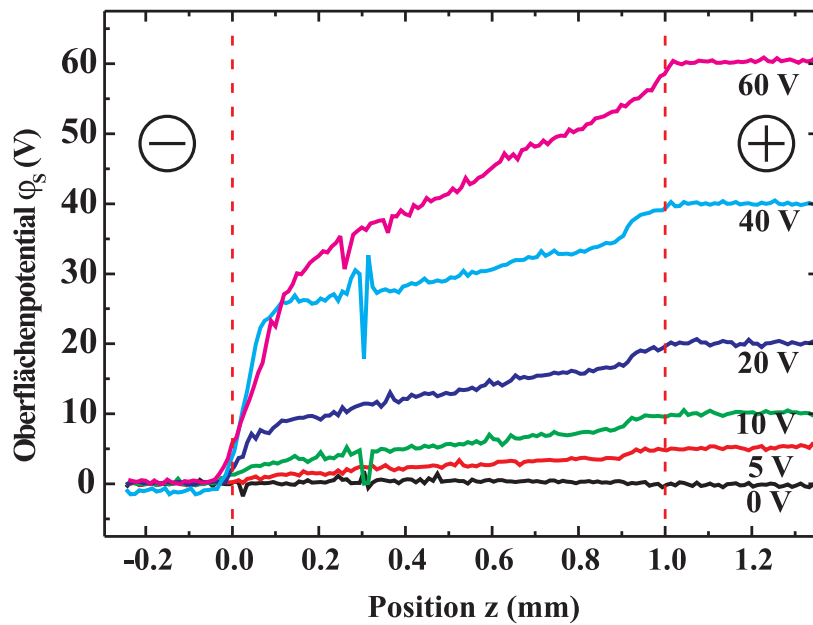


Abbildung 6.19: Potentialverteilung an einer 1mm langen Probe mit 0.01% LiClO_4 -Dotierung und Al-Elektroden.

Weiterhin ist auch hier eine Bestimmung der Ladungsträgerdichte n vor der negativen Elektrode möglich (Abbildung 6.21). Wie zu erwarten steigt auch hier die Ladungsträgerdichte mit zunehmender Salzkonzentration. Allerdings liegen die Werte für die Dichte bei Al-Elektroden um etwa eine Zehnerpotenz unter den Werten für die Cu-Elektroden. Des Weiteren ist nahezu keine Abhängigkeit von n von der angelegten Spannung U_{PEO} ersichtlich. Dies ist bedingt durch den flacheren Kurvenverlauf des Oberflächenpotentials vor der negativen Elektrode. Hier ist eine exaktere Bestimmung der Ladungsträgerdichte möglich als im Falle

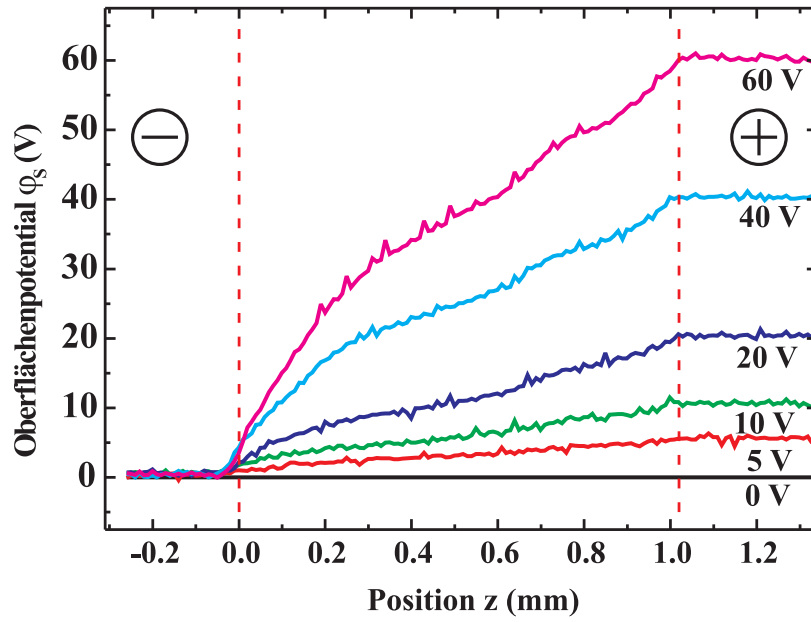


Abbildung 6.20: Potentialverteilung an einer 1mm langen, undotierten Probe mit Al-Elektroden.

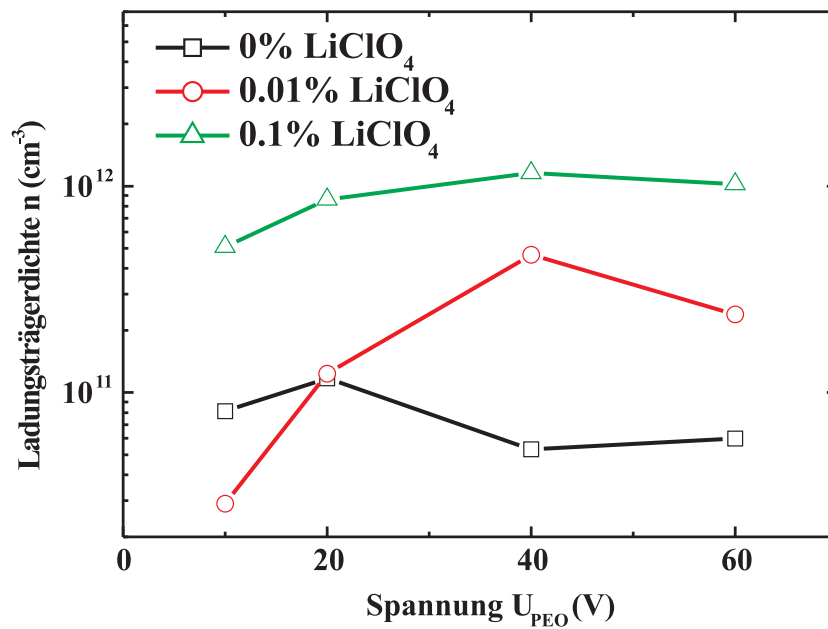


Abbildung 6.21: Ladungsträgerdichte n vor der negativen Elektrode bei Al-Elektroden in Abhängigkeit der $LiClO_4$ -Konzentration und der angelegten Spannung U_{PEO} .

der Cu-Elektroden. Dadurch kommt es zu einer besseren Übereinstimmung der Resultate aus Experiment und Simulation.

Der Effekt des zweiten Potentialabfalls vor der positiven Elektrode kann im Modell mit einer Variation der Blockierschichtdicke simuliert werden. Für die Cu-Elektroden wird in den vorangegangenen Simulationen eine Blockierschicht von $d_{bl} = 0.5\text{nm}$ angenommen. Durch die jetzt benutzten Al-Elektroden wird die Blockierschicht aufgrund der Al_2O_3 -Schicht dicker. Die Ergebnisse für drei verschiedene Blockierschichtdicken sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei dicker werdender Blockierschicht ein zweiter anwachsender Spannungsabfall vor der positiven Elektrode entsteht. Dieser ist auf eine verkleinerte Verarmungszone an der positiven Elektrode zurückzuführen. Wie schon beschrieben ist die Ladungsansammlung der negativen beweglichen Ladungen vor der positiven Elektrode bei dicken Blockierschichten vermindert. Dadurch entsteht eine schwächer ausgebildete Verarmungszone direkt neben der Akkumulationschicht. Es bildet sich keine ausgeprägte Doppelschicht vor der Elektrode und nur die Ansammlung der negativen Ladungen trägt zum Potentialverlauf bei. Somit kommt es zu einem Potentialabfall vor der positiven Elektrode.

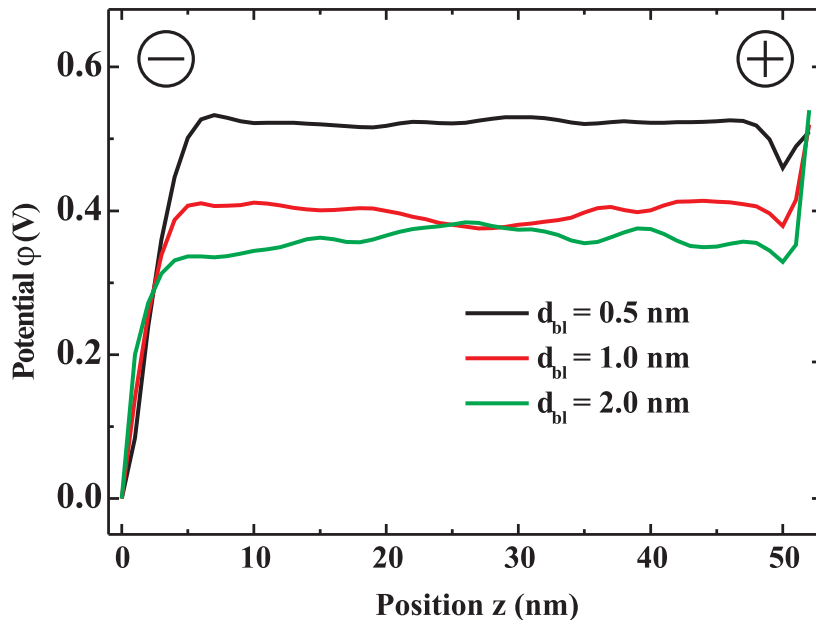


Abbildung 6.22: Simulierter Potentialverlauf mit Variation der Blockierschichtdicke d_{bl} .

6.3 Dynamische Eigenschaften

Während in den vorangegangenen Abschnitten die stationären Potentialverteilungen betrachtet wurden, sollen nun die dynamischen Eigenschaften der Proben nach einem Spannungssprung untersucht werden. Zur Bestimmung der stationären Eigenschaften wurde eine Konstantspannung an die Probe gelegt und nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes die Potentialverteilung in Abhängigkeit der Ortskoordinate vermessen. Hier soll nun die Nadel über einer festen Ortskoordinate schwingen, um die Änderung des Potentials nach Änderung der angelegten Spannung über der Zeit zu detektieren. Somit kann der Auf- bzw. Abbau des Potentials für einzelne z -Koordinaten ermittelt werden.

6.3.1 Probe mit Al-Elektroden und 0.01% LiClO_4 Dotierung

Erste Messungen des dynamischen Verhaltens werden an einer 0.1% LiClO_4 dotierten Probe mit Al-Elektroden durchgeführt. Der zeitliche Verlauf des Oberflächenpotentials wird dabei an zwei verschiedenen z -Koordinaten betrachtet. Dies sind ein Punkt in etwa der Mitte der Probe und ein Punkt etwa $30\mu\text{m}$ von der negativen Elektrode entfernt. Für diese Stellen wird der zeitliche Verlauf des Potentials nach Anlegen eines Spannungssprunges von $U_{PEO} = 60\text{V}$ bestimmt.

Das Ergebnis für den positiven Spannungssprung zeigt Abbildung 6.23. Das Verhalten der Probe kann hier in zwei Zeitbereiche aufgetrennt werden. In einem Kurzzeitbereich $t < 2\text{s}$ wird das Oberflächenpotential einzig durch das angelegte Feld beeinflusst. Es haben sich noch keine Raumladungen in der Probe aufgebaut und somit wird ein linear von der positiven zur negativen Elektrode abfallendes Potential erwartet, welches sich instantan einstellt. Daher wird in diesem Zeitbereich ein Oberflächenpotential von $\varphi_S \approx 34\text{V}$ in der Mitte der Probe gefunden. Dieser Wert entspricht in etwa der halben angelegten Spannung, welche in der Mitte der Probe sichtbar sein sollte. Hingegen ist das Oberflächenpotential an der negativen Elektrode erwartungsgemäß kleiner.

Für längere Zeiten können sich nun die Ionen im Polymer bewegen, wodurch es zum Aufbau von Raumladungen in der Probe kommt. Diese Raumladungen sind in erster Linie verantwortlich für die resultierende Potentialverteilung. Daher steigt das Potential in der Mitte der Probe auf einen Wert $\varphi_S \approx 53\text{V}$ an. Dieser Wert entspricht dem im stationären Fall gefundenen Wert für das Oberflächenpotential, wobei hier die Ladungsverteilung als konstant angenommen wird (Abbildung 6.7). Nahe der negativen Elektrode ist nur ein schwacher Anstieg des Potentials über der Zeit zu beobachten. Auch hier wird der in den stationären

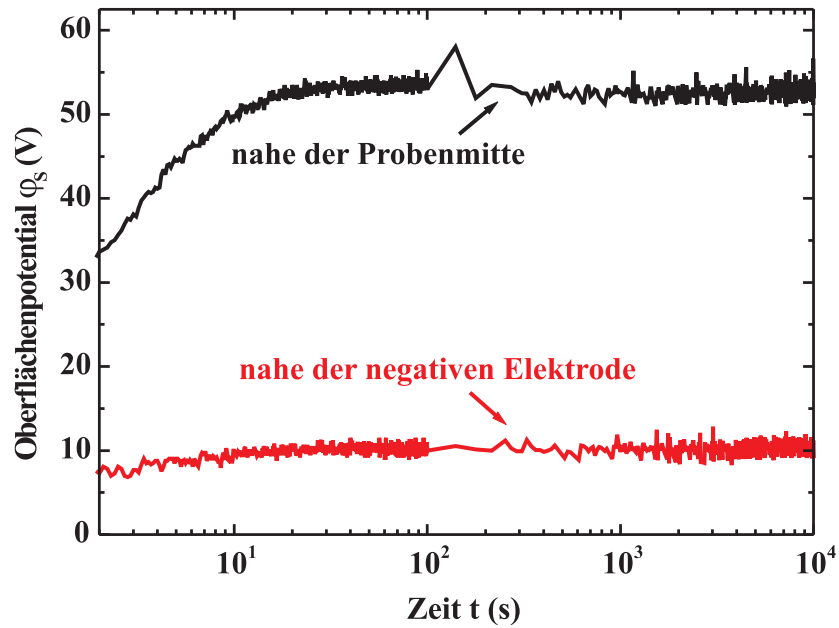


Abbildung 6.23: Zeitliche Entwicklung des Oberflächenpotentials einer mit 0.01% LiClO_4 dotierten Probe nach einem Spannungssprung $U_{PEO} = 60\text{V}$.

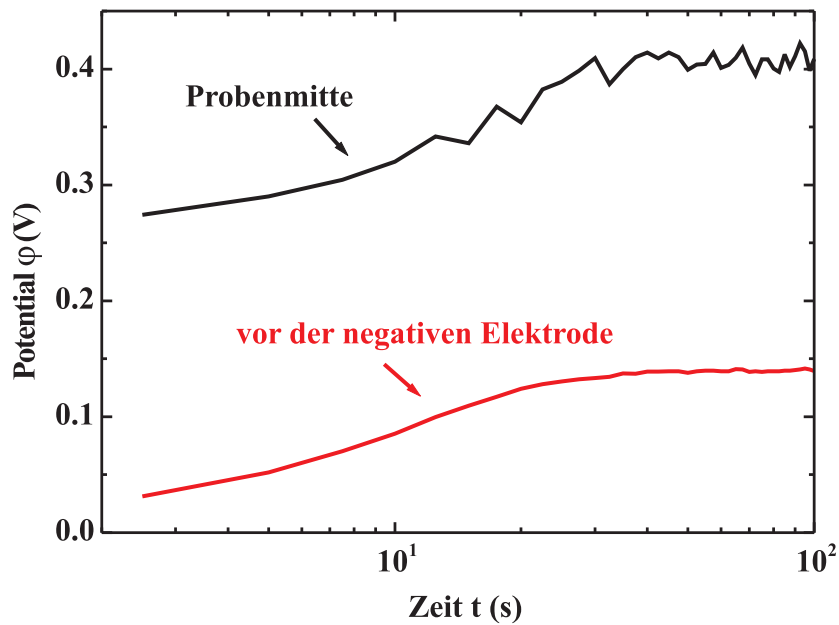


Abbildung 6.24: Simulierte zeitliche Entwicklung des Potentials nach Aufschalten eines Spannungssprunges.

Messungen gefundene Wert erreicht.

Dieses Verhalten kann auch in den Simulationen beobachtet werden. Abbildung 6.24 zeigt den zeitlichen Verlauf des Potentials in der Mitte der Probe und an der negativen Elektrode. Es ist zu erkennen, dass sich das Potential aufbaut solange die Raumladungen in der Probe aufgebaut werden. Ist der Gleichgewichtszustand für die Ladungsverteilung erreicht, ändert sich das Potential nicht mehr und bleibt auf einem konstanten Wert. Dieser Wert geht wiederum in den Wert für die stationären Simulationen über.

6.3.2 Probe mit Cu-Elektroden und 0.1% LiClO_4 Dotierung

Ein anderer zeitlicher Verlauf des Oberflächenpotentials über der Zeit wird bei der Verwendung von Cu-Elektroden gefunden (Abbildung 6.25). In der Mitte der Probe verhält sich das Potential ähnlich wie bei den Al-Elektroden. Nach einem schnellen Sprung auf etwa $\varphi_S \approx 40\text{V}$, was in etwa der halben angelegten Spannung entspricht, läuft das Oberflächenpotential langsam zum Gleichgewichtswert, welcher auch in der stationären Messung gefunden wird ($\varphi_S \approx 60\text{V}$).

Nahe der negativen Elektrode wird hier ein abweichendes Verhalten beobachtet. Im Kurzzeitbereich ist wiederum lediglich der Einfluss des angelegten Feldes zu erkennen. Jedoch ist im Unterschied zu den Proben mit Al-Elektroden nach einem Anstieg des Potentials ein ausgeprägtes Maximum bei etwa 1000s zu beobachten. Nach diesem Maximum fällt das Oberflächenpotential wieder ab und erreicht den Wert, welcher aus den stationären Messungen hervorgeht. Dies ist vermutlich durch die bei den Cu-Elektroden dünnere Blockierschicht zu erklären, welche eine Ladungsträgerinjektion an der negativen Elektrode zulässt. Hat sich die Verarmungszone vor der negativen Elektrode aufgebaut, so stellt sich dort ein hohes elektrisches Feld ein, welches eine Injektion von negativen Ladungen immer mehr ermöglicht.

Dass dieses Verhalten aus einer Injektion von Ladungen resultiert, soll mit Simulationen unter Einbeziehung von Ladungsträgerinjektion nachgewiesen werden. Hierzu wird das zuvor ohne Injektion simulierte System in der Weise verändert, dass nun negative Ladungsträger in die Probe gelangen können. Die Barrierenhöhe zur Injektion der Ladungsträger wird hierbei auf $W_{injneg} = 0.95\text{eV}$ gesetzt, die Höhe für eine Ladungsträgerextraktion auf $W_{extneg} = 1.1\text{eV}$. Für die Bewegung innerhalb der Probe wird eine Barrierenhöhe $W_{neg} = 0.9\text{eV}$ angesetzt. Dadurch wird die Bewegung dieser Ladungsträger gegenüber den ursprünglich vorhandenen negativen Ionen verlangsamt, da diese sich in einer Struktur mit Barrierenhöhe $W_0 = 0.71\text{eV}$ bewegen, was einer kürzeren Übergangszeit entspricht.

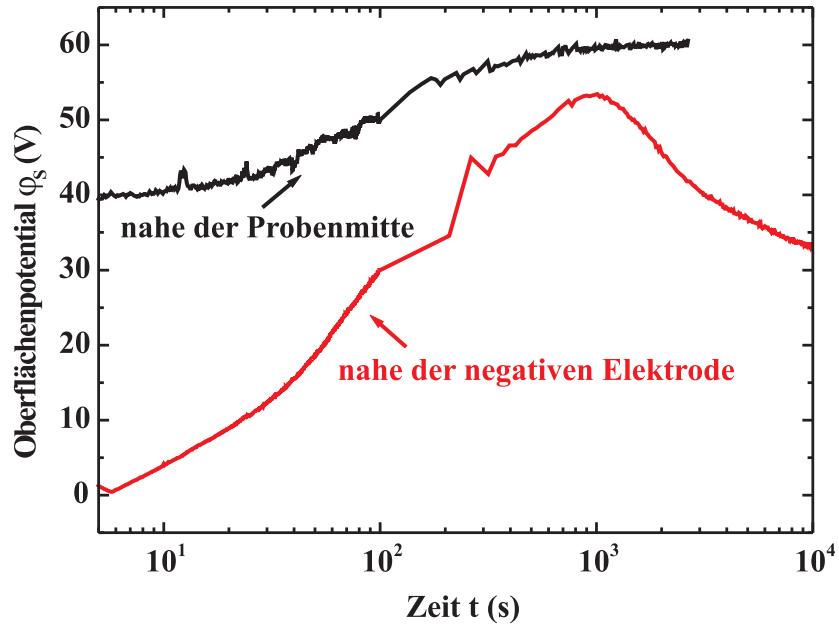


Abbildung 6.25: Zeitliche Entwicklung des Oberflächenpotentials einer mit 0.1% LiClO_4 dotierten Probe nach einem Spannungssprung $U_{PEO} = 60\text{V}$.

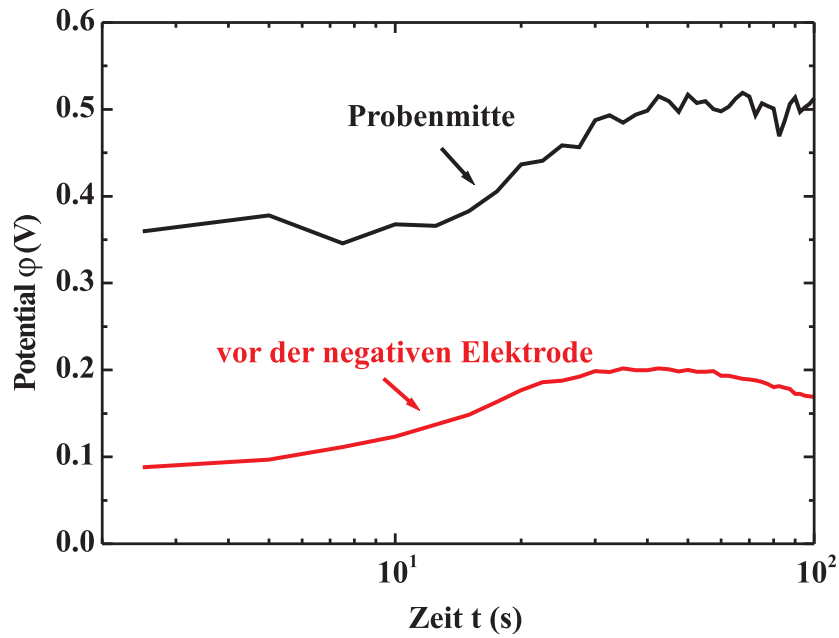


Abbildung 6.26: Simulierte zeitliche Entwicklung des Potentials mit Injektion von negativen Ladungen nach Aufschalten eines Spannungssprunges. $W_{injneg} = 0.95\text{eV}$; $W_{extneg} = 1.1\text{eV}$; $W_{neg} = 0.9\text{eV}$.

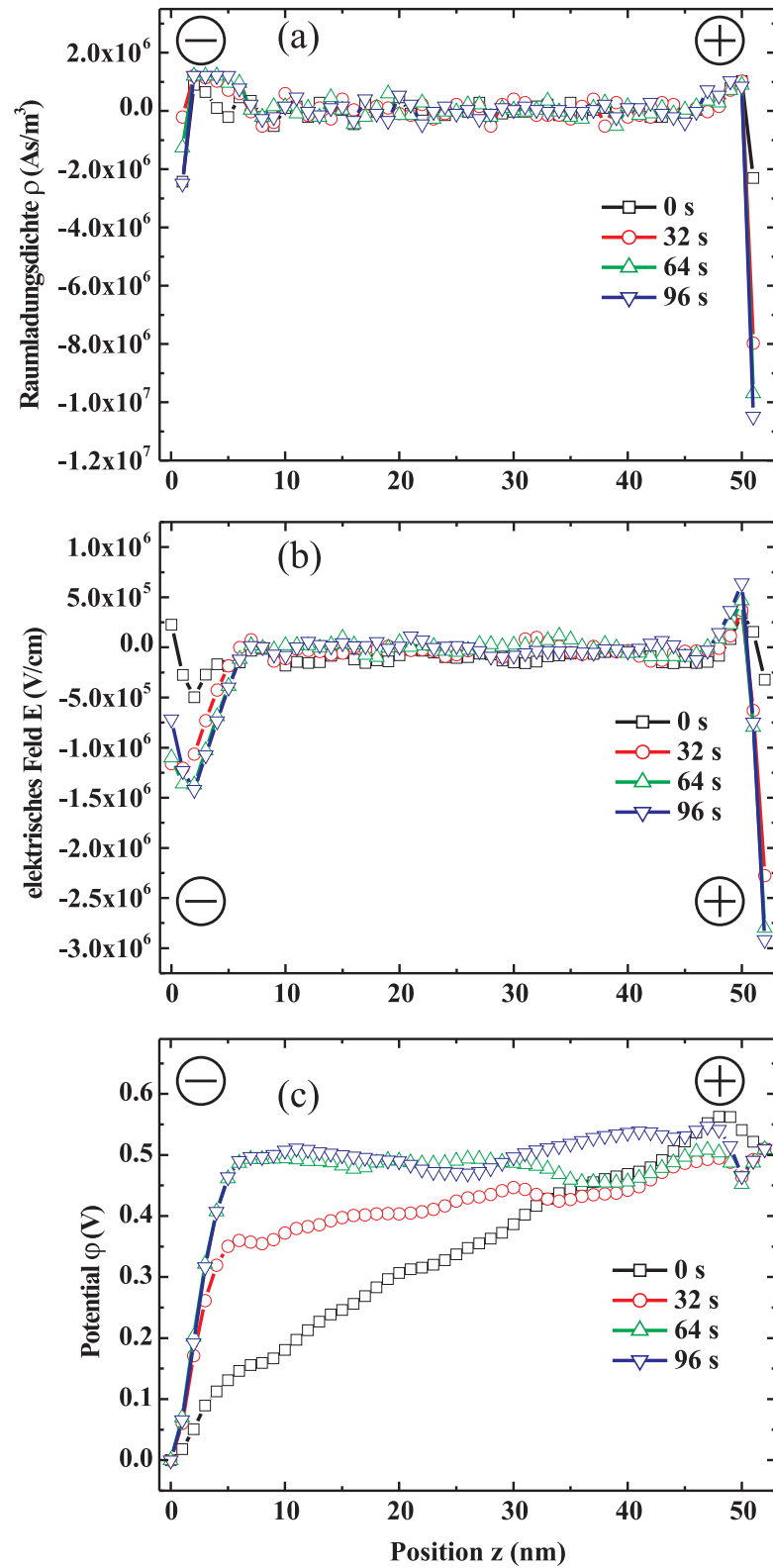


Abbildung 6.27: Simulierte zeitliche Entwicklung (a) der Raumladungsdichte, (b) des elektrischen Feldes und (c) des Potentials bei Ladungsträgerinjektion.

Somit verändert sich die Position der injizierten Ladungen nur sehr langsam und sie werden vornehmlich an der Elektrode festgehalten.

Den zeitlichen Verlauf solch einer Simulation in der Mitte der Probe und an einer Stelle 1.5nm vor der negativen Elektrode zeigt Abbildung 6.26. In der Mitte der Probe ist wie im Experiment ein schneller Sprung und dann ein langsamer Anstieg zum stationären Wert des Potentials zu sehen. An der negativen Elektrode ist ein Maximum im Potentialverlauf zu erkennen. Eine Erklärung hierfür gibt der zeitliche Aufbau der Raumladungen sowie des elektrischen Feldes im System (Abbildung 6.27). Solange sich die Verarmungszone vor der negativen Elektrode noch nicht ausgebildet hat, sind hier moderate elektrische Felder zu finden, welche nur zu schwacher Ladungsträgerinjektion führen. Haben sich die Raumladungen so ausgebildet, dass an der negativen Elektrode eine große Verarmungszone der negativen Ladungen existiert, wird dieses elektrische Feld erhöht. Ab diesem Zeitpunkt ist es Ladungen vermehrt möglich in die Probe zu gelangen, was zu einer Absenkung des Potentials an dieser Stelle führt. Durch das Injizieren der Ladungsträger wird das elektrische Feld wiederum abgesenkt, wodurch die Injektion im späteren Verlauf geschwächt wird, bis ein Gleichgewichtszustand auftritt. Dies führt dann zu einem neuen Gleichgewichtszustand für das Potential. Der dynamische Verlauf des Oberflächenpotentials kann also qualitativ durch ein System mit vorhandener Ladungsträgerinjektion simuliert werden.

6.3.3 Variation der Probenlänge bei Cu-Elektroden und 0.1% LiClO_4 Dotierung

Zur Untersuchung des Einflusses der Probenlänge auf das dynamische Verhalten des Systems wird diese an 0.1% LiClO_4 dotierten Proben mit Cu-Elektroden variiert. Den entsprechenden experimentell ermittelten Verlauf des Oberflächenpotentials vor der negativen Elektrode für eine angelegte Spannung $U_{PEO} = 60\text{V}$ zeigt Abbildung 6.28. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich bei allen Längen ($z_{tot} = 0.5 \dots 2\text{mm}$) ein Maximum des Potentialverlaufs findet. Der Zeitpunkt, an welchem das Maximum auftritt, wird mit länger werdender Probe zu längeren Zeiten hin verschoben.

Auch zu diesem Verhalten werden Simulationen eines Systems unter Einbeziehung von Ladungsträgerinjektion durchgeführt. Die Probenlänge wird hierzu bei konstant gehaltener Spannung $U = 0.52\text{V}$ variiert (Abbildung 6.29). Auch in der Simulation ist eine Verschiebung des Maximums des Potentials zu längeren Zeiten bei längerer Probe zu erkennen. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass eine konstant gehaltene Spannung bei dünnerer Probe zu einem höheren

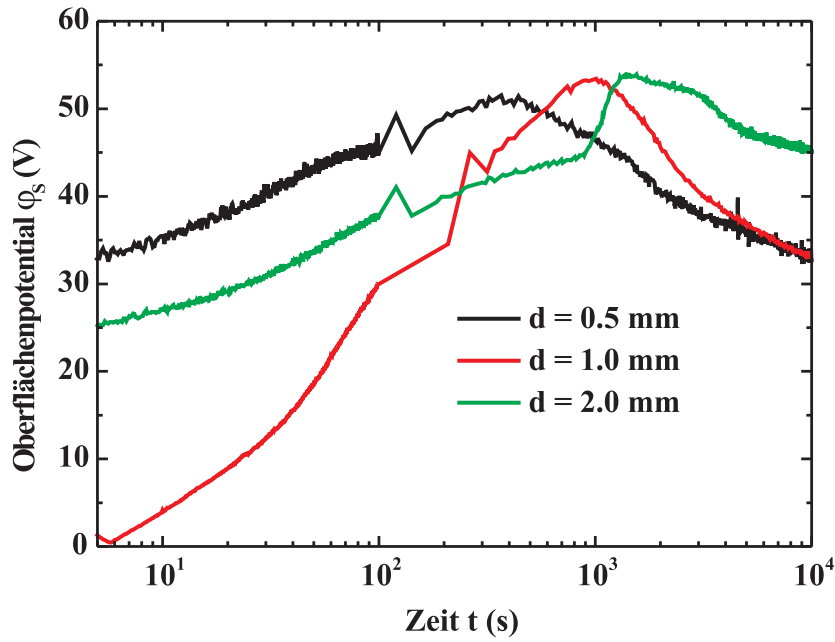


Abbildung 6.28: Zeitliche Entwicklung des Oberflächenpotentials vor der negativen Elektrode an 0.1% LiClO_4 dotierten Proben nach einem Spannungssprung $U_{PEO} = 60\text{V}$ bei Variation der Probenlänge.

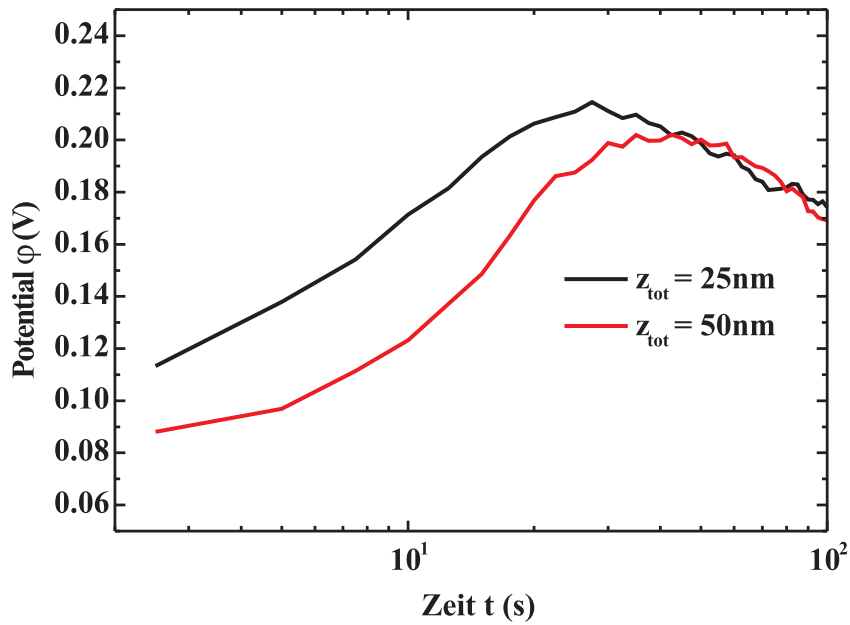


Abbildung 6.29: Simulierte zeitliche Entwicklung des Potentials mit Injektion von negativen Ladungen 1.5nm vor der negativen Elektrode nach Aufschalten eines Spannungssprunges in Abhängigkeit der Probenlänge.

elektrischen Feld führt. Dadurch läuft der Aufbau der Raumladung im System schneller ab, wobei auch die Verarmungszone schneller aufgebaut wird, welche die Ladungsträgerinjektion hervorruft. Daher werden die negativen Ladungen, welche zu der Verringerung des Potentials an der negativen Elektrode führen, schon bei kleineren Zeiten injiziert und das Maximum mit Variation der Probenlänge zeitlich verschoben.

6.3.4 Undotierte Probe mit Cu-Elektroden

Auch für die undotierte Probe mit Cu-Elektroden (Abbildung 6.11) wird die zeitliche Entwicklung des Oberflächenpotentials nach einem Spannungssprung gemessen. [123]. Die hier gefundenen Ergebnisse sind in Abbildung 6.30 dargestellt. In

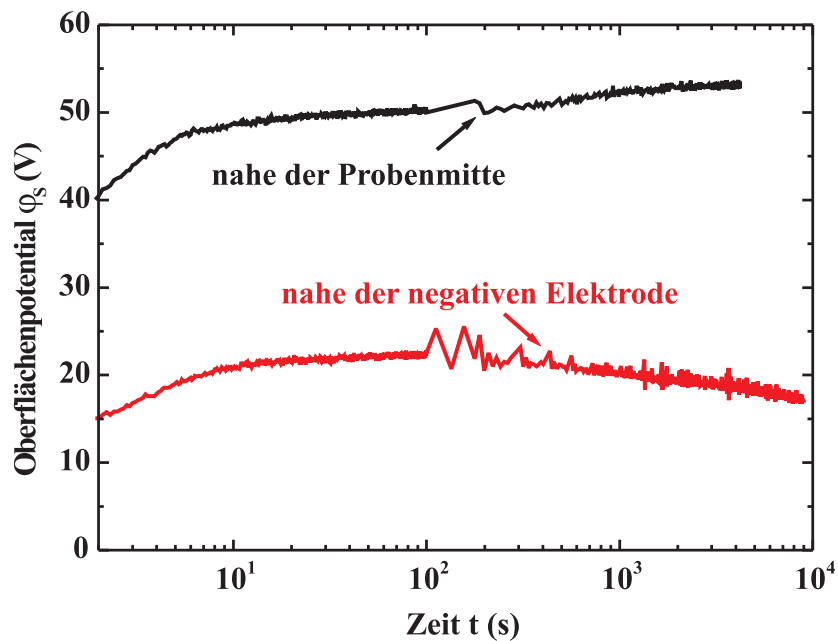


Abbildung 6.30: Zeitliche Entwicklung des Oberflächenpotentials einer undotierten Probe nach einem Spannungssprung $U_{PEO} = 60\text{V}$.

der Mitte der Probe ist wie zuvor ein Sprung auf etwa die Hälfte der angelegten Spannung zu sehen. Danach steigt das Potential vergleichbar zur dotierten Probe langsam an, bis der Endwert, welcher auch in den stationären Messungen zu finden ist, erreicht ist. Nahe der negativen Elektrode kann wiederum ein Maximum im Potentialverlauf beobachtet werden. Dieses liegt bei etwa 100s, ist aber im Vergleich zur dotierten Probe flacher. Durch die geringere Ladungsträgerdichte in diesem Fall, wird auch das elektrische Feld an der negativen Elektrode verringert. Daher können weniger negative Ladungsträger injiziert werden. Zusätzlich wird

der Gleichgewichtszustand für das Potential im betrachteten Zeitfenster nicht erreicht. Dies deutet auf eine langsamere Bewegung der Ionen hin. Diese langsamere Bewegung kann auch in dielektrischen Messungen nachgewiesen werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorgestellten Arbeit werden die Eigenschaften von ionenleitenden Polymerelektrolyten an Polyethylenoxid als Modellsystem charakterisiert. Es wird gezeigt, dass die Spiegelladungen in den Elektroden vorrangig verantwortlich für das Verhalten der Dünnschichtfilme im Langzeitbereich sind. Die Spiegelladungen beeinflussen die stationären sowie die dynamischen Eigenschaften der Proben.

Ein Kohlrausch-Verhalten des Polarisationsstromes $j \propto t^{-\alpha}$ und ein dazu korrespondierender Anstieg der Dielektrizitätszahl ϵ'_r bei kleiner werdenden Frequenzen werden experimentell ermittelt. Simulationen eines diskreten drei-dimensionalen Hopping-Modells, in welchem deterministische sowie probabilistische Komponenten enthalten sind, werden durch die experimentell gefundenen Ergebnisse qualitativ bestätigt.

Im Modell ist zu sehen, dass auch ohne externes angelegtes Feld die beweglichen Ladungen an den Elektroden akkumuliert werden und dort sehr hohe lokale Felder erzeugen können. Bei dünnen Blockierschichten wird im zeitlichen Verlauf der Polarisation neben einem exponentiellen Anstieg, welcher aus der Bewegung der Ionen im Volumen der Proben resultiert, ein zweiter Anstieg aufgrund der attraktiven Kräfte zwischen den Ionen und ihren Spiegelladungen in den Elektroden. Durch die Überlagerung von Simulationsergebnissen für verschiedene Blockierschichtdicken wird das Kohlrausch-Verhalten des Stromes im Langzeitbereich erklärt. Das $t^{-\alpha}$ -Verhalten des Stromes im Kurzzeitbereich kann durch eine *a priori* Gaussverteilung der intrinsischen Barrierenhöhen erreicht werden. Zusätzlich kann das Kohlrausch-Verhalten durch Simulationen ohne jegliche Annahme einer Verteilungsfunktion erreicht werden, wenn positive sowie negative Ladungsträger beweglich sind. Somit ist die Simulation des experimentell ermittelten Polarisationsstromes im Kurz- und Langzeitbereich möglich. Messungen und Simulationen von Hystereskurven $P(E)$ bestätigen die Anziehung der Ionen zu den Elektroden. Diese Effekte sind mit einem Standard-Kontinuum-Modell

nicht vereinbar.

Während die integralen dielektrischen Eigenschaften sowohl im Experiment als auch in der Simulation das gleiche Verhalten zeigen, müssen die im Modell gefundenen lokalen Verhältnisse, d.h. die berechnete Raumladungsverteilung, noch nachgewiesen werden. Daher wird die Oberflächenpotentialverteilung der Proben mittels der Raster-Kelvin-Methode vermessen. Die hier gefundenen Kurvenverläufe zeigen, dass sich vor der negativen Elektrode ein Bereich von positiven Raumladungen befindet, welcher einen hohen Potentialabfall direkt vor der Elektrode erzeugt. Durch Simulationen mit negativen beweglichen Ladungen, wird dieser Kurvenverlauf des inneren Potentials auch im Modell gefunden und ist auf eine Verarmungszone von beweglichen Ladungen vor der Elektrode zurückzuführen. Daher kann geschlossen werden, dass negative Ladungsträger im PEO beweglich sind. Eine Erhöhung der Dotierungskonzentration von LiClO_4 im Experiment sowie eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte im Modell führen zu steileren Potentialabfällen an der negativen Elektrode. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass bei blockierenden Al-Elektroden, welche mit einer Al_2O_3 -Schicht bedeckt sind, im Gegensatz zu den Cu-Elektroden ein zweiter Potentialabfall an der positiven Elektrode auftritt, welcher durch die dort akkumulierten negativen Ionen entsteht. Dieser kann im Modell durch eine dickere Blockierschicht nachgebildet werden. In dynamischen Messungen mit der Kelvin-Apparatur wird gezeigt, dass beim Aufbau des Oberflächenpotentials vor der negativen Elektrode bei Benutzung von Cu-Elektroden ein Maximum über der Zeit auftritt. Dieses ist bei Verwendung von Al-Elektroden nicht zu sehen. Daher kann dieser Verlauf auf den Einfluss von injizierten negativen Ladungen zurück geführt werden, was aus den entsprechenden Simulationen auch hervorgeht. Das drei-dimensionale diskrete Hopping-Modell stellt somit eine Verbindung her zwischen den dielektrischen Messungen und den Messungen des Oberflächenpotentials.

Zudem zeigen sich beim Anlegen des externen Feldes an die Proben Ströme, welche im Langzeitbereich nahezu unabhängig von der Probenlänge sind und nur von der angelegten Spannung abhängen. Dieses Verhalten kann der Verarmungszone vor der negativen Elektrode zugeschrieben werden. Deren Größe ist allein von der angelegten Spannung abhängig und somit entstehen an der Elektrode auch bei unterschiedlicher Probenlänge gleich große elektrische Felder, welche für eine Ladungsträgerinjektion, also den Stromfluss, verantwortlich sind.

Um höhere Auflösungen zu erzielen ist zudem eine Verbesserung der Kelvin-Messapparatur denkbar. So ist der Einsatz ein Piezo-Aktuators geplant, welcher das in dieser Arbeit benutzte elektromagnetische System als Schwingungsgeber

ersetzt. Mit diesem sind höhere Frequenzen erreichbar, was in höheren Kelvinströmen resultiert. Somit kann der Spitzenradius der Nadel verkleinert werden, um die laterale Auflösung zu verbessern. Zusätzlich sollten Messungen mit der Kraft-Mikroskopie Kelvinsonde durchgeführt werden, welche eine Vermessung von kleineren Strukturen ermöglichen dürfte. Dann könnte mit diesem System eventuell der Potentialverlauf an der positiven Elektrode, an der sich eine elektrische Doppelschicht ausbildet, aufgelöst werden. Auch eine Temperaturregelung sowie die Möglichkeit der Erzeugung eines Vakuums in der Kelvin-Apparatur wären wünschenswert, um die Einflüsse der Umgebung auf die Messung so gering wie möglich zu halten.

Für das hier vorgestellte Hopping-Modell sind ebenso weitere Arbeiten denkbar. So wurde in dieser Arbeit erst damit begonnen den Einfluss von Ladungsträgerinjektion sowie -extraktion auf das Modellsystem zu betrachten. Somit ermöglicht das Modell auch prinzipiell die Simulation von raumladungsbegrenzten Strömen. Des Weiteren ist die Möglichkeit der Rekombination und des Trappings von Ladungen in tiefen Potentialmulden gegeben. Auch die Frage, wie sich induzierte bzw. permanente Dipole auf die Eigenschaften der Raumladungspolarisation auswirken, wird mit dem vorgestellten Modell im Prinzip ermöglicht. Wie sich diese Parameter insgesamt auf die Eigenschaften des Systems auswirken, bedarf allerdings noch weiterer Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

- [1] ABRAHAM, K.M. ; JIANG, Z.: PEO-like polymer electrolytes with high room temperature conductivity. In: *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), Nr. 6, S. L136–L138
- [2] ADDAD, J.C. ; GUILLERMO, A.: Quantitative NMR characterization of long-range chain dynamics prior to reptation: Polyethylene-Oxide. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), Nr. 16, S. 3432–3435
- [3] AHMED, N.H. ; SRINIVAS, N.N.: Review of space charge measurements in dielectrics. In: *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 4 (1997), Nr. 5, S. 644–656
- [4] ALISON, J.M. ; HILL, R.M.: A model for bipolar charge transport, trapping and recombination in degassed crosslinked polyethylene. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994), S. 1291–1299
- [5] ALLOIN, F. ; BOLTON, J. ; SOUQUET, J.L. ; DUCLOT, M.: Pressure dependence of the ionic conductivity of poly(oxyethylene)-LiTFSi polymer electrolytes. In: *Solid State Ionics* 110 (1998), S. 15–20
- [6] ALMOND, D.P. ; VAINAS, B.: The dielectric properties of random R-C networks as an explanation of the 'universal' power law dielectric response of solids. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999), S. 9081–9093
- [7] ALQUIE, C. ; DREYFUS, G. ; LEWINER, J.: Stress-wave probing of electric field distributions in dielectrics. In: *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981), Nr. 20, S. 1483–1487
- [8] ANANTHA, P.S. ; HARIHARAN, K.: Physical and ionic transport studies on poly(ethylene oxide)-NaNO₃ polymer electrolyte system. In: *Solid State Ionics* 176 (2005), S. 155–162

- [9] ANDERSON, P.W. ; HALPERIN, B.I. ; VARMA, C.M.: Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. In: *Philos. Mag.* 25 (1972), S. 1–9
- [10] ANIMITSA, I.E. ; KRUGLYASHOV, A.L. ; BUSHKOVA, O.V. ; ZHUKOVSKY, V.M.: Morphology and ionic conductivity of poly(ethylene oxide)-poly(vinyl acetate)-LiClO₄ polymer electrolytes. In: *Solid State Ionics* 106 (1998), S. 321–327
- [11] ANSARI, S.M. ; BRODWIN, M. ; STAINER, M. ; DRUGER, S.D. ; RATNER, M.A. ; SHRIVER, D.F.: Conductivity and dielectric constant of the polymeric solid electrolyte (PEO)₈NH₄SO₃CF₃, in the 100 Hz to 10¹⁰ Hz range. In: *Solid State Ionics* 17 (1985), S. 101–106
- [12] ARIS, F.C. ; LEWIS, T.J.: Steady and transient conduction processes in anodic tantalum oxide. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 6 (1973), S. 1067–1083
- [13] BAIKIE, I.D. ; MACKENZIE, S. ; ESTRUP, P.J.Z. ; MEYER, J.A.: Noise and the Kelvin method. In: *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1991), Nr. 5, S. 1326–1332
- [14] BAUMGÄRTNER, H.: A new method for the distance control of scanning Kelvin microscope. In: *Meas. Sci. Technol.* 3 (1992), S. 237–238
- [15] BEAUMONT, J.H. ; JACOBS, P.W.M.: Polarisation in potassium chloride crystals. In: *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1967), S. 657–667
- [16] BERTHIER, C. ; GORECKI, W. ; MINIER, M. ; ARMAND, M.B. ; CHABAGNO, J.M. ; RIGAUD, P.: Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. In: *Solid State Ionics* 11 (1983), S. 91–95
- [17] BESOCKE, K. ; BERGER, S.: Piezoelectric driven Kelvin probe for contact potential difference studies. In: *Rev. Sci. Instrum.* 47 (1976), Nr. 7, S. 840–842
- [18] BLUM, R. ; IVANKOV, A. ; SCHWANTES, S. ; EICH, M.: Analyzing the polarization distribution in poled polymer films by scanning Kelvin microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), Nr. 5, S. 604–606
- [19] BORGHINI, M.C. ; MASTRAGOSTINO, M. ; PASSERINI, S. ; SCROSATI, B.: Electrochemical properties of polyethylene oxid-Li[(CF₃SO₂)₂N]-gamma-LiAlO₂ composite polymer electrolytes. In: *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), Nr. 7, S. 2118–2121

- [20] BORTZ, A.B. ; KALOS, M.H. ; J.L., Lebowitz: A new algorithm for Monte Carlo simulation of ising spin systems. In: *J. Comput. Phys.* 17 (1975), S. 10–18
- [21] BOURIDAH, A. ; DALARD, F. ; DEROO, D. ; ARMAND, M.B.: Potentiometric measurements of ionic mobilities in poly(ethyleneoxide) electrolytes. In: *Solid State Ionics* 18-19 (1986), S. 287–290
- [22] CAI, H. ; HU, R. ; EGAMI, T. ; FARRINGTON, G.C.: The effect of salt concentration on the local atomic structure and conductivity of PEO-based NiBr₂ electrolytes. In: *Solid State Ionics* 52 (1992), S. 333–338
- [23] CAPIGLIA, C. ; YANG, J. ; IMANISHI, N. ; HIRANO, A. ; TAKEDA, Y. ; YAMAMOTO, O.: Composite polymer electrolyte: The role of filler grain size. In: *Solid State Ionics* 154-155 (2002), S. 7–14
- [24] CAPUANO, F. ; CROCE, F. ; SCROSATI, B.: Composite polymer electrolytes. In: *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991), Nr. 7, S. 1918–1922
- [25] CHANDRA, A. ; CHANDRA, S.: Experimental observation of large-size fractals in ion-conducting polymer electrolyte films. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), Nr. 1, S. 633–636
- [26] CHAPMAN, D.L.: A contribution of the theory of electrocapillarity. In: *Philos. Mag.* 25 (1913), S. 475–481
- [27] CHERAN, L. ; LAM, P. ; ZHENG, Z. ; BOGGS, S. ; THOMPSON, M.: Characterization of dielectric materials using a high-resolution scanning Kelvin microprobe. In: *CEIDP Ann. Rep.* (2003), S. 16–19
- [28] CHERAN, L. ; LIESS, H. ; THOMPSON, M.: Scanning Kelvin microprobe in the tandem analysis of surface topography and chemistry. In: *Analyst* 124 (1999), S. 961–970
- [29] CHERIFI, A. ; ABOU DAKKA, M. ; TOUREILLE, A.: The validation of the thermal step method. In: *IEEE Trans. Electr. Insul.* 27 (1992), Nr. 6, S. 1152–1158
- [30] CHINTAPALLI, S. ; ZEA, C. ; FRECH, R.: Characterization studies on high molecular weight PEO-ammonium triflate complexes. In: *Solid State Ionics* 92 (1996), S. 205–212

-
- [31] COELHO, Roland: *Physics of Dielectrics for the Engineer*. Amsterdam - Oxford - New York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1979
- [32] COLLINS, R.E.: Distribution of charge in electrets. In: *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975), Nr. 12, S. 675–677
- [33] CONNOR, T.M. ; READ, B.E. ; WILLIAMS, G.: The dielectric, dynamic mechanical and nuclear resonance properties of polyethylene oxide as a function of molecular weight. In: *J. Appl. Chem.* 14 (1964), S. 74–81
- [34] CRAIG, P.P. ; RADEKA, V.: Stress dependence of contact potential: The ac Kelvin method. In: *Rev. Sci. Instrum.* 41 (1970), Nr. 2, S. 258–264
- [35] CROCE, F. ; CURINI, R. ; MARTINELLI, A. ; PERSI, L. ; RONCI, F. ; SCROSATI, B. ; CAMINITI, R.: Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), S. 10632–10638
- [36] CURIE, J.: Recherches sur la conductibilité des corps cristallisés. In: *Ann. Chim. Phys.* 18 (1898), Nr. 6, S. 203–269
- [37] DIETERICH, W. ; KNÖDLER, D. ; PENDZIG, P.: Relaxation of charged particles in disordered systems. In: *J. Non-Cryst. Solids* 172-174 (1994), S. 1237–1242
- [38] DÜRR, O. ; DIETERICH, W. ; NITZAN, A.: Coupled ion and network dynamics in polymer electrolytes: Monte Carlo study of a lattice model. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), Nr. 24, S. 12732–12739
- [39] DRUGER, S.D. ; NITZAN, A. ; RATNER, M.A.: Dynamic bond percolation theory: A microscopic model for diffusion in dynamically disordered systems. I. Definition and one-dimensional case. In: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), Nr. 6, S. 3133–3142
- [40] DRUGER, S.D. ; RATNER, M.A. ; NITZAN, A.: Generalized hopping model for frequency-dependent transport in a dynamically disordered medium, with applications to polymer solid electrolytes. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), Nr. 6, S. 3939–3947
- [41] DYGAŚ, J.R. ; MISZTAŁ-FARAJ, B. ; FLORJANCZYK, Z. ; KROK, F. ; MARZANTOWICZ, M. ; ZYGALDO-MONIKOWSKA, E.: Effects of inhomogeneity on ionic conductivity and relaxations in PEO and PEO-salt complexes. In: *Solid State Ionics* 157 (2003), S. 249–256

- [42] EMERSLEBEN, O.: Das elektrische Feld einer Raumladung. In: *Ann. Phys. (Leipzig)* 82 (1927), S. 713–774
- [43] FAN, J. ; FEDKIW, P.S.: Composite electrolytes prepared from fumed silica, polyethylene oxide oligomers, and lithium salts. In: *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), Nr. 2, S. 399–408
- [44] FAN, L. ; NAN, C. ; ZHAO, S.: Effect of modified SiO₂ on the properties of PEO-based polymer electrolytes. In: *Solid State Ionics* 164 (2003), S. 81–86
- [45] FARAG, N. ; HOLTEN, S. ; WAGNER, A. ; KLIEM, H.: Numerical transformation of wide-range time- and frequency domain spectra. In: *IEE Proc.-Sci. Meas. Techn.* 150 (2003), S. 65–74
- [46] FERRY, A. ; DOEFF, M.M. ; DE JONGHE, J.C.: Transport property and Raman spectroscopic studies of the polymer electrolyte system P(EO)_n-NaTFSi. In: *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), Nr. 5, S. 1586–1592
- [47] FLORJANCZYK, Z. ; ZYGADLO-MONIKOWSKA, E. ; ROGALSKA-JONSKA, E. ; KROK, F. ; DYGAŚ, J.R. ; MISZTAŁ-FARAJ, B.: Polymer electrolytes based on PEO and aluminium carboxylates. In: *Solid State Ionics* 152-153 (2002), S. 227–234
- [48] FONTANELLA, J.J. ; WINTERSGILL, M.C. ; CALAME, J.P.: Electrical relaxation in pure and alkali metal thiocyanate complexed poly(ethylene oxide). In: *Solid State Ionics* 8 (1983), S. 333–339
- [49] FORLANI, F. ; MINNAJA, N.: Thickness influence in breakdown phenomena of thin dielectric films. In: *Phys. Stat. Sol.* 4 (1964), S. 311–324
- [50] FRÖHLICH, H.: *Theory of dielectrics*. Oxford : Oxford University Press, 1990
- [51] GOLODNITZKY, D. ; ARDEL, G. ; PELED, E.: Ion-transport phenomena in concentrated PEO-based composite polymer electrolytes. In: *Solid State Ionics* 147 (2002), S. 141–155
- [52] GOUY, M.: Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. In: *Comp. rend.* 149 (1909), S. 654–657
- [53] GRAY, F.M.: *Solid Polymer Electrolytes: fundamentals and technological applications*. New York : VCH Publishers, Inc., 1991

- [54] GRAY, F.M. ; VINCENT, C.A. ; KENT, M.: Dielectric studies of poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes using time-domain spectroscopy. In: *Solid State Ionics* 28-30 (1988), S. 936–940
- [55] HAMANN, C.H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 1997
- [56] HAMANO, K.: Breakdown characteristics in thin SiO₂ film. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 13 (1974), Nr. 7, S. 1085–1092
- [57] HELMHOLTZ, H.: Studien über electrische Grenzsichten. In: *Ann. Phys. (Leipzig)* 7 (1879), S. 337–382
- [58] HOLTEN, S. ; KLIEM, H.: Dielectric permittivity of SiO₂ thin films in dependence on the ambient hydrogen pressure. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2002), Nr. 3, S. 1684–1690
- [59] ITOH, T. ; ICHIKAWA, Y. ; UNO, T. ; KUBO, M. ; YAMAMOTO, O.: Composite polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide), hyperbranched polymer, BaTiO₃ and LiN(CF₃SO₂)₂. In: *Solid State Ionics* 156 (2003), S. 393–399
- [60] IWAMOTO, M.: The dielectric dispersion of insulating films with long-range movements of charge carriers. In: *J. Appl. Phys.* 77 (1995), Nr. 10, S. 5314–5321
- [61] JACOBS, H.O. ; KNAPP, H.F. ; STEMMER, A.: Practical aspects of Kelvin probe force microscopy. In: *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999), Nr. 3, S. 1756–1760
- [62] JAMESON, J.R. ; HARRISON, W. ; GRIFFIN, P.B. ; PLUMMER, J.D.: Double-well model of dielectric relaxation current. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), Nr. 18, S. 3489–3491
- [63] JAMESON, J.R. ; HARRISON, W. ; GRIFFIN, P.B. ; PLUMMER, J.D. ; NISHI, Y.: A semiclassical model of dielectric relaxation in glasses. In: *J. Appl. Phys.* 100 (2006), S. 124104
- [64] JONSCHER, A.K.: *Dielectric relaxation in solids*. London : Chelsea Dielectrics Press, 1983

- [65] KASILINGAM, A.R. ; BALASUBRAMANIAN, C. ; RADHAKRISHNAN, M.: A study on vacuum evaporated stearic acid films for low-loss capacitors. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 13 (1980), S. 853–860
- [66] KÜHN, M. ; KLIEM, H.: Modelling non-exponential polarization relaxations in interacting dipole systems. In: *Phys. Stat. Sol. (b)* 243 (2006), S. 2913–2928
- [67] KIM, C. ; TOMOZAWA, M.: Electrode polarization of glasses. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976), Nr. 3-4, S. 127–130
- [68] KLIEM, H.: Dielectric small-signal response by protons in amorphous insulators. In: *IEEE Trans. Electr. Insul.* 24 (1989), Nr. 2, S. 185–197
- [69] KLIEM, H.: A comment on dielectric theory: Differential equations and dielectric permittivity. In: *J. Appl. Phys.* 70 (1991), Nr. 3, S. 1861–1862
- [70] KLIEM, H.: Kohlrausch relaxations: New aspects about the everlasting story. In: *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 12 (2005), Nr. 4, S. 709–718
- [71] KLIEM, H. ; SCHRÖDER, K. ; BAUHOFFER, W.: High dielectric permittivity of polyethylene oxide in humid atmospheres. In: *CEIDP Ann. Rep.* (1996), S. 12–15
- [72] KLIEM, H. ; SCHUMACHER, B. ; ARLT, G.: Transient current measurements in polyimide. In: *CEIDP Ann. Rep.* (1986), S. 168–173
- [73] KOHLRAUSCH, R.: Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. In: *Poggendorff's Annalen* 91 (1854), S. 56
- [74] KOROBEYNIKOV, S.M. ; MELEKHOV, A.V. ; G.G., Furin ; CHARALAMBAKOS, V.P. ; AGORIS, D.P.: Mechanism of surface charge creation due to image forces. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002), S. 1193–1196
- [75] KYRITSIS, A. ; PISSIS, P. ; TSONOS, C. ; LAUDAT, J. ; REN, J.: Dielectric and conductivity relaxation in dry and humid solid PEO electrolytes. In: *J. Non-Cryst. Solids* 172-174 (1994), S. 1431–1435
- [76] LANG, S.B. ; DAS-GUPTA, D.K.: Laser-intensity-modulation method: A technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets. In: *J. Appl. Phys.* 59 (1986), Nr. 6, S. 2151–2160

-
- [77] LAZAR, Pawel: Entwicklung einer Windows-orientierten Benutzeroberfläche unter MS-Visual C++ für Messroutinen einer Rastersondenapparatur zur Messung von Oberflächenpotentialen. In: *Studienarbeit, Universität des Saarlandes* (2005)
- [78] LINDEN, E. ; J.R., Owen: Conductivity measurements on amorphous PEO copolymers. In: *Solid State Ionics* 28-30 (1988), S. 994–1000
- [79] LIU, R. ; TAKADA, T. ; TAKASU, N.: Pulsed electro-acoustic method for space charge distribution in power cables under both dc and ac electric fields. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 (1993), S. 986–993
- [80] LORDKELVIN: Contact electricity of metals. In: *Philos. Mag.* 46 (1898), S. 82–120
- [81] MAASS, P. ; MEYER, M. ; BUNDE, A.: Nonstandard relaxation behavior in ionically conducting materials. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), Nr. 13, S. 8164–8177
- [82] MACCALLUM, J.R. ; SMITH, M.J. ; VINCENT, C.A.: The effects of radiation-induced crosslinking on the conductance of LiClO₄ PEO electrolytes. In: *Solid State Ionics* 11 (1984), S. 307–312
- [83] MACDONALD, J.R.: The impedance of a galvanic cell with two plane-parallel electrodes at a short distance. In: *J. Electroanal. Chem.* 32 (1971), S. 317–328
- [84] MACDONALD, J.R.: Simplified impedance/frequency-response results for intrinsically conducting solids and liquids. In: *J. Chem. Phys.* 61 (1974), Nr. 10, S. 3977–3996
- [85] MAO, G. ; SABOUNGI, M.L. ; PRICE, D.L.: Structure of liquid PEO-LiTFSi electrolyte. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Nr. 24, S. 5536–5539
- [86] MARTIN, B. ; KLIEM, H.: The role of image charges in solid electrolyte capacitors. In: *Proceedings of the 2004 IEEE International Conf. on Solid Dielectrics, Toulouse, France* 1 (2004), S. 17–20
- [87] MARTIN, B. ; KLIEM, H.: Electrode effects in solid electrolyte capacitors. In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), S. 074102

- [88] MARTIN, B. ; KLIEM, H.: An alternative method to measure charge distributions: The scanning Kelvin probe. In: *CEIDP Ann. Rep.* (2007), S. 807–810
- [89] MARTIN, B. ; KLIEM, H.: Space charge measurements with the Scanning Kelvin probe. In: *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* (2007)
- [90] MARTIN, B. ; KLIEM, H.: Time domain polarization measurements with the Sawyer-Tower method. In: *Proceedings of the 2007 IEEE International Conf. on Solid Dielectrics, Winchester, United Kingdom* (2007), S. 729–732
- [91] MARTIN, B. ; WAGNER, A. ; KLIEM, H.: A thermoelectric voltage effect in polyethylene oxide. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2002), S. 343–347
- [92] MÄCKEL, R. ; BAUMGÄRTNER, H. ; REN, J.: The scanning Kelvin microscope. In: *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993), Nr. 3, S. 694–699
- [93] MUDARRA, N. ; BELENA, J. ; CANADAS, J.C. ; DIEGO, J.A. ; SELLARES, J. ; DIAZ-CALLEJA, R. ; SANCHIS, M.J.: Space charge relaxation in polyethermides by the electric modulus formalism. In: *J. Appl. Phys.* 88 (2000), Nr. 8, S. 4807–4812
- [94] NALBACH, M. ; KLIEM, H.: Contact charging and surface charge measurement using a scanning Kelvin technique. In: *Phys. Stat. Sol. (a)* 178 (2000), S. 715–719
- [95] NALBACH, Marc: Aufbau einer Rastersondenapparatur zur Messung von Oberflächenpotentialen. In: *Diplomarbeit, Universität des Saarlandes* (1999)
- [96] NEAT, R. ; GLASSE, M. ; LINFORD, R.: Thermal history and polymer electrolyte structur: Implications for solid-state battery design. In: *Solid State Ionics* 18-19 (1986), S. 1088–1092
- [97] NICHOLSON, M.M. ; WEISMULLER, T.P.: Water absorption and conductivity in poly(ethylene oxide)-lithium tetrafluoroborate films. In: *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), Nr. 1, S. 89–92
- [98] NICOTERA, I. ; RANIERI, G.A. ; TERENCE, M. ; A.V., Chadwick ; WEBSTER, M.I.: A study of stability of plasticized PEO electrolytes. In: *Solid State Ionics* 146 (2002), S. 143–150

-
- [99] NONNENMACHER, M. ; O'BOYLE, M.P. ; WICKRAMASINGHE, H.K.: Kelvin probe force microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991), Nr. 25, S. 2921–2923
- [100] PALAU, J.M. ; BONNET, J.: Design and performance of a Kelvin probe for the study of topographic work functions. In: *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 21 (1988), S. 674–679
- [101] PHILIPS, W.A.: Tunneling states in amorphous solids. In: *J. Low Temp. Phys.* 7 (1972), S. 351–360
- [102] POLIZOS, G. ; KYRITSIS, A. ; PISSIS, P. ; SHILOV, V.V. ; SHEVCHENKO, V.V.: Structure and molecular mobility studies in novel polyurethane ionomers based on poly(ethylene oxide). In: *Solid State Ionics* 136-137 (2000), S. 1139–1146
- [103] PORTER, C.H. ; BOYD, R.H.: A dielectric study of the effects of melting on molecular relaxation in poly(ethylene oxide) and polyoxymethylene. In: *Macromolecules* 4 (1971), Nr. 5, S. 589–594
- [104] QUARTARONE, E. ; MUSTARELLI, P. ; MAGISTRIS, A.: PEO-based composite polymer electrolytes. In: *Solid State Ionics* 110 (1998), S. 1–14
- [105] RHODES, C.P. ; KIASSEN, B. ; FRECH, R. ; DAI, Y. ; GREENBAUM, S.G.: Studies of cation-anion and cation-polymer association in poly(ethylene oxide):Pb(CF₃SO₃)₂ complexes. In: *Solid State Ionics* 126 (1999), S. 251–257
- [106] ROCCO, A.M. ; FONSECA, C.P. ; LOUREIRO, F.A.M. ; PEREIRA, R.P.: A polymeric solid electrolyte based on a poly(ethylene oxide)/poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) blend with LiClO₄. In: *Solid State Ionics* 166 (2004), S. 115–126
- [107] SAWERS, L.J.M. ; TUNSTALL, D.P. ; BRUCE, P.G.: An NMR investigation of the formation of the crystalline complex (PEO)₃NaClO₄. In: *Solid State Ionics* 107 (1998), S. 13–23
- [108] SAWYER, C.B. ; TOWER, C.H.: Rochelle salt as a dielectric. In: *Phys. Rev.* 35 (1930), S. 269–273
- [109] SCHWEIDLER, E. v.: Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. In: *Ann. Phys. (Leipzig)* 24 (1907), S. 711–770

-
- [110] SCROSATI, B. ; CROCE, F. ; PERSI, L.: Impedance spectroscopy study of PEO-based nanocomposite polymer electrolytes. In: *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000), Nr. 5, S. 1718–1721
- [111] SESSLER, G.M. ; WEST, J.E. ; GERHARD, R.: Measurement of charge distribution in polymer electrets by a new pressure-pulse method. In: *Polym. Bull.* 6 (1981), S. 109–111
- [112] SESSLER, G.M. ; WEST, J.E. ; GERHARD, R.: High-resolution laser-pulse method for measuring charge distributions in dielectrics. In: *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982), Nr. 8, S. 563–566
- [113] SINITSKI, A. ; SCHMIDT, V.H.: Monte Carlo stochastic-dynamics study of dielectric response and nonergodicity in proton glasses. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Nr. 2, S. 842–848
- [114] STERN, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. In: *Zeitschrift für Elektrochemie* 30 (1924), S. 508–516
- [115] SUTTON, P.M.: Space Charge and Electrode Polarization in Glass, I. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964), Nr. 4, S. 188–194
- [116] SUTTON, P.M.: Space Charge and Electrode Polarization in Glass, II. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964), Nr. 5, S. 219–230
- [117] SVARE, I.: Conductivity and NMR relaxation from ionic motion in disordered glasses with distributions of barriers. In: *Solid State Ionics* 125 (1999), S. 47–53
- [118] SWIERCZYNSKI, D. ; ZALEWSKA, A. ; WIECZOREK, W.: Composite polymeric electrolytes from PEODME-LiClO₄-SiO₂ system. In: *Chem. Mater.* 13 (2001), S. 1560–1564
- [119] TAYLOR, D.M. ; MORRIS, D. ; J.A., Cambridge: Time evolution of the electric field at electrode interfaces with conducting polymers. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), Nr. 22, S. 5266–5268
- [120] TERRIS, B.D. ; STERN, J.E. ; RUGAR, D. ; MAMIN, H.J.: Contact electrification using force microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), Nr. 24, S. 2669–2672

- [121] VAINAS, B. ; ALMOND, D.P. ; LUO, J. ; STEVENS, R.: An evaluation of random R-C networks for modelling the bulk ac electrical response of ionic conductors. In: *Solid State Ionics* 126 (1999), S. 65–80
- [122] WAGNER, A. ; KLIEM, H.: High dielectric permittivity by ionic space charge polarization in polyethylene oxide. In: *CEIDP Ann. Rep.* (2001), S. 648–651
- [123] WAGNER, A. ; KLIEM, H.: Dispersive ionic space charge relaxation in solid polymer electrolytes: I. Experimental system polyethylene oxide. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), Nr. 10, S. 6630–6637
- [124] WAGNER, A. ; KLIEM, H.: Dispersive ionic space charge relaxation in solid polymer electrolytes: II. Model and simulation. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), Nr. 10, S. 6638–6649
- [125] WAGNER, Achim: Raumladungspolarisation in Polymerelektrolyten. In: *Dissertation, Universität des Saarlandes* (2002)
- [126] WAGNER, K.W.: Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika. In: *Ann. Phys. (Leipzig)* 40 (1913), S. 817–855
- [127] WARBURG, E.: Ueber die Polarisationscapazität des Platins. In: *Ann. Phys. (Leipzig)* 6 (1901), S. 125–135
- [128] WESTON, J.E. ; STEELE, B.C.H.: Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes. In: *Solid State Ionics* 7 (1982), S. 75–79
- [129] WIECZOREK, W. ; RADUCHA, D. ; ZALEWSKA, A. ; STEVENS, J.R.: Effect of salt concentration on the conductivity of PEO-based composite polymeric electrolytes. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 8725–8731
- [130] WONG, T. ; BRODWIN, M. ; PAPKE, B.L. ; SHRIVER, D.F.: Dielectric and conductivity spectra of polyethylene oxide complexes of sodium salts. In: *Solid State Ionics* 5 (1981), S. 689–692
- [131] ZISMAN, W.A.: A new method of measuring contact potential differences in metals. In: *Rev. Sci. Instrum.* 3 (1932), S. 367–370
- [132] ZOPPI, R.A. ; GONCALVES, M.C.: Preparation and characterization of polymeric electrolytes constituted by poly(ethylene oxide), sol-gel silica and lithium perchlorate. In: *Solid State Ionics* 147 (2002), S. 157–170