

**Hochtemperatur-Dünnschichtkalorimetrie  
auf der Basis piezoelektrischer Resonatoren**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt von

DIPL.-PHYS. HENDRIK WULFMEIER

aus Herford

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

1. Februar 2017

Vorsitzender der Promotionskommission:

PROF. DR. RER. NAT. WINFRIED DAUM

Hauptberichterstatter:

PROF. DR.-ING. HOLGER FRITZE

Mitberichterstatter:

PROF. DR. RER. NAT. DR. H.C. GUIDO SCHMITZ

---

*„Alle Wissenschaftler versuchen,  
an der Pyramide menschlichen Wissens weiter zu bauen.  
Ich hoffe, dass ich einen kleinen Stein dazutun konnte.“*

STEPHEN WILLIAM HAWKING



Zusammenfassung der Dissertation:

## **Hochtemperatur-Dünnschichtkalorimetrie auf der Basis piezoelektrischer Resonatoren**

VON DIPL.-PHYS. HENDRIK WULFMEIER

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau und die Entwicklung eines neuen Messsystems zur Kalorimetrie an dünnen Schichten für den Hochtemperaturbereich. Dünne Schichten nehmen einen wichtigen Platz in technisch relevanten Systemen und in der aktuellen Forschung ein. Der genaue Kenntnis der entsprechenden thermodynamischen Daten kommt eine Schlüsselrolle beim Verständnis und der Entwicklung neuer Materialien und Anwendungen zu. Der Großteil der bekannten Materialdaten beruht auf kalorimetrischen Messungen an Volumenproben. Die Daten dünner Schichten können hiervon allerdings signifikant abweichen. Es besteht daher ein Bedarf an kalorimetrischen Messverfahren, die speziell für die Charakterisierung dünner Schichten geeignet sind. Zu Beginn der Dissertation existierte kein Verfahren, welches für den Einsatz oberhalb von 500 °C geeignet ist. Das hier vorgestellte Hochtemperatur-Dünnschichtkalorimeter ist, soweit bekannt, das derzeit einzige System, welches Kalorimetrie an dünnen Schichten bis in den Hochtemperaturbereich von ca. 1000 °C ermöglicht.

Der erste Teil der Dissertation beschäftigt sich mit der Systementwicklung und stellt ein Modell zur Datenauswertung vor. Die zentrale Komponente des Messsystems bilden piezoelektrische Resonatoren aus Langasit-Einkristallen (LGS,  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ). Auf diese werden die zu untersuchenden Aktivschichten abgeschieden. Bei LGS handelt es sich um einen hochtemperaturstabilen Quarzisoromorph, der bei elektrischer Anregung Volumenschwingungen ausführt. Die Resonanzfrequenz ist stark temperaturabhängig und zeigt einen stetigen Verlauf über der Temperatur. Tritt in der Aktivschicht eine Phasenumwandlung auf, so wird die freigesetzte Energie an den Resonator übertragen (exotherm) oder die zur Umwandlung benötigte Energie wird dem Resonator entzogen (endotherme Reaktion). In beiden Fällen ändert sich die Temperatur des Resonators und manifestiert sich als Abweichung vom ansonsten ungestörten Frequenzgang. Diese Frequenzänderungen können über den Temperaturkoeffizienten des Resonators in

---

Temperaturänderungen umgerechnet werden. Gegenwärtig können auf diese Weise kleine Wärmemengen ab 1,2 mJ detektiert werden. Die detektierten Temperaturänderungen werden hiernach in Enthalpien umgerechnet.

Der zweite Teil präsentiert Messungen an den Referenzmaterialien Sn und Al, um die Reproduzierbarkeit des Systems zu demonstrieren. Aktuelle Anwendungsbeispiele stammen aus dem Bereich der Li-Ionenbatterien. Derartige dünne Schichten finden Verwendung in miniaturisierten Batteriezellen (z. B. Medizin, Biotechnologie . . .) oder als Modellsysteme um Degradation und Grenzschichteffekte zu untersuchen. Die Elektrodenmaterialien Lithium-Mangan-Oxid, Lithium-Metall-Oxide (Metall = Ni, Co, Mn, Al) und Molybdädisulfid sowie der Festkörperelektrolyt Lithium-Vanadium-Silikat werden über einen weiten Temperaturbereich untersucht. Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpien werden ermittelt, um Stabilitätsbereiche zu identifizieren.

Im isothermen Betriebsmodus ermöglicht das vorgestellte System *In-situ*-Kalorimetrie an Festkörper-Dünnschichtbatterien während der Ladung bzw. Entladung. Zyklovoltammetrie wird bei Raumtemperatur und bei 50 °C betrieben. Die hierdurch induzierten kalorimetrischen Effekte in den Zellen werden diskutiert.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	2
1.2	Zielstellung . . . . .	6
1.3	Einordnung der Arbeit . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>9</b>
2.1	Konventionelle Dynamische Differenz-Kalorimetrie . . . . .	9
2.2	Integrated-Circuit-Kalorimeter . . . . .	12
2.3	Kalorimetrische Verfahren auf der Basis von Quarzkristallen . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>15</b>
3.1	Piezoelektrische Resonatoren . . . . .	15
3.2	Materialien für resonante Sensoren . . . . .	24
3.2.1	Langasit als geeigneter Hochtemperatur-Einkristall . . . . .	27
3.3	Simultane Thermische Analyse (STA) . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Hochtemperatur-Dünnschichtkalorimeter: Systementwicklung</b>	<b>33</b>
4.1	Funktionsprinzip . . . . .	33
4.2	Dünnschichtkalorimeter – Aufbau des Messsystems . . . . .	37
4.2.1	Messwertaufnahme . . . . .	41
4.2.2	Durchführung der Messungen . . . . .	45
4.3	Datenauswertung der Dünnschichtkalorimetrie . . . . .	46
4.3.1	Wärmeflüsse innerhalb eines Resonators . . . . .	49
4.3.2	Massenbestimmung der Aktivschichten . . . . .	52
4.4	Genauigkeit der Enthalpie- und Temperaturbestimmung . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Probenpräparation und Versuchsdurchführung</b>	<b>63</b>
5.1	Langasit-Einkristalle . . . . .	63
5.2	Resonator und Elektroden . . . . .	65

5.3	Thermodynamische Eigenschaften von Langasit . . . . .	68
5.4	Aktivschichten . . . . .	71
5.5	Dünnschichtkalorimetrie . . . . .	80
5.6	Charakterisierung der Kristallstrukturen . . . . .	82
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>83</b>
6.1	Thermodynamische Parameter von Langasit-Einkristallen . .	83
6.2	Dünnschichtkalorimetrie – Funktionstest an Reinstmetallen .	91
6.2.1	Zinn-Schichten . . . . .	92
6.2.2	Aluminium-Schichten . . . . .	96
6.2.3	Literaturvergleich . . . . .	97
6.3	Materialien für Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	100
6.3.1	Lithium-Mangan-Oxid (LMO) . . . . .	100
6.3.2	Lithium-(Nickel-Cobalt-Aluminium)-Oxid (NCA) . . .	123
6.3.3	Lithium-Metall-Oxid-Schichten (Metall = {Ni, Mn, Co, Al}) . . . . .	126
6.3.4	Lithium-Vanadium-Silikat (LVSO) . . . . .	134
6.3.5	Molybdändisulfid (MoS <sub>2</sub> ) . . . . .	136
6.3.6	Dünnschichtkalorimetrie an Festkörper-Dünnschicht- batterien . . . . .	138
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>143</b>
 <b>Anhang:</b>		
<b>A</b>	<b>Abscheideparameter der Aktivschichten</b>	<b>147</b>
<b>B</b>	<b>XRD-Reflexe von LMO</b>	<b>149</b>
<b>C</b>	<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>151</b>
 <b>Literaturverzeichnis</b>		
		<b>155</b>



<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>173</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>176</b>
<b>Danksagung</b>	<b>179</b>
<b>Wissenschaftliche Veröffentlichungen</b>	<b>182</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>187</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Dissertation ist der Aufbau eines kalorimetrischen Messsystems für die Charakterisierung dünner Schichten. Spezielle Beachtung findet hierbei der Aspekt der Anwendungsmöglichkeit im Hochtemperaturbereich (bis circa 1000 °C).

Das neuentwickelte Verfahren der Dünnschichtkalorimetrie (englisch: Thin-Film Calorimetry, TFC) basiert auf piezoelektrischen planaren Temperatursensoren. Hierbei handelt es sich um Resonatoren aus dem hochtemperaturstabilen Material Langasit. Die Resonanzfrequenz dieser Volumenschwinger zeigt eine hohe und gleichzeitig stetige Temperaturabhängigkeit. Dünne Schichten werden auf den Resonatoren abgeschieden. Phasenumwandlungen dieser Schichten generieren oder absorbieren Wärme. Dies wird als Abweichung im ansonsten ungestörten Frequenzgang des Resonators detektiert.

Der erste Teil dieser Dissertation stellt das Messverfahren und den Aufbau des Messsystems vor. Weiterhin wird ein Modell zur Datenauswertung präsentiert. Der zweite Teil dieser Arbeit fasst die Ergebnisse ausgewählter Anwendungsbeispiele aus dem Bereich der Lithium-Ionen-Batterien zusammen. Untersuchungen an den Kathodenmaterialien Lithium-Mangan-Oxid (LMO), den Lithium-Metall-Oxiden NMC/NMCA/NCA (Metall = {Ni, Mn, Co, Al}), dem Festkörperelektrolyten Lithium-Vanadium-Silikat (LVSO) sowie dem Anodenmaterial Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) werden diskutiert. Diese TFC-Messungen werden entlang einer konstanten Temperaturrampe geführt, vergleichbar einer Messung mit Dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK). Da die TFC auch im isothermen Messmodus betreibbar ist, sind *In-situ*-Messungen an Festkörper-Dünnschichtbatterien während der (De-)Lithiierung möglich. Die Ergebnisse an einem exemplarischen Vollzellensystem werden dargestellt.

## 1.1 Motivation

**Kalorimetrie an dünnen Schichten:** Die Kalorimetrie ist eine physikalische Messmethode zur Untersuchung von Phasenumwandlungen in Materialien und Materialverbundstoffen. Die Ermittlung der entsprechenden Enthalpien basiert auf der Messung des Wärmetransportes. Die Messprinzipien und damit die Art der Datenermittlung unterscheiden sich je nach Kalorimetertyp (Wärmefluss-, Wärmebilanzkalorimeter, adiabatische Kalorimeter . . .) und Messprinzip (Leistungskompensations-, Wärmeleitungsprinzip . . .). Detaillierte Informationen zu den Funktionsweisen einzelner Kalorimeter finden sich unter anderem in [1] und [2]. Die gewonnenen Daten geben primär Aufschluss über Temperaturen und Enthalpien von Phasenübergängen. Sie lassen sich ebenso für die Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität eines Stoffes nutzen. Neben der Erstellung von Phasendiagrammen zeigen diese Daten thermische und/oder atmosphärische Stabilitätsbereiche der Materialien bzw. einzelner Phasen auf. Umgekehrt geben sie ebenfalls an, welche Prozessbedingungen herrschen müssen, um bestimmte Phasen einzustellen und welche Energiemengen dazu im Falle von endothermen Prozessen benötigt bzw. bei exothermen Prozessen freigesetzt werden.

Die meisten kalorimetrischen Messaufbauten sind für die Untersuchung von Volumenmaterialien ausgelegt. Im Zuge einer immer weiter voranschreitenden Miniaturisierung im Bereich des technologischen Fortschritts entstand ein gesteigerter Bedarf an der Verwendung ebenso miniaturisierter Strukturen und Komponenten, so dass dünne Schichten ein wesentliches Element z. B. in der Halbleiterindustrie sind. Kosteneffizienz der industriellen Fertigung führen beispielsweise dazu, Werkzeuge mit dünnen thermischen oder abrasiven Schutzbeschichtungen zu versehen, anstatt das gesamte Werkstück aus diesem meist verhältnismäßig teuren Material zu fertigen. Gleiches gilt für dielektrische Beschichtungen bei optischen Spiegeln z. B. für UV-Laser. Antireflex- und Antibeslagbeschichtungen bei Optiken erlauben ebendiese Eigenschaften zu übertragen ohne die eigentlichen Brechungseigenschaften der Optiken maßgeblich zu verändern. Die Relevanz dünner Schichten ist folglich eminent.

Können bei Volumenmaterialien Oberflächeneffekte weitestgehend ignoriert werden, so ist dies bei dünnen Schichten in der Regel nicht der Fall.

Diverse Materialeigenschaften können unter Umständen beträchtlich abweichen [3]. Beispiele hierfür sind ein erhöhter elektrischer Widerstand in dünnen Schichten [4] oder veränderte mechanische Eigenschaften, verursacht durch abweichende elastische Konstanten oder Eigenspannungen [5]. Im Bereich der Thermodynamik ist die Erniedrigung des Schmelzpunktes ein bekanntes Phänomen [6, 7]. Die Lindemann-Theorie stellt hierbei eine theoretische Erklärung für die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Schichtdicke bereit [8]. Verschiedene Übergangsmetalloxide weisen als dünne Schicht eine erhöhte thermodynamische Stabilität verglichen mit ihren Volumenentsprechungen auf. Dies lässt sich durch einen reduzierten sauerstoffpartialdruckabhängigen Dissoziationsdruck begründen [9]. Auch die Transformationsenthalpien in Multilagenschichtsystemen zeigen Abhängigkeiten von der Schichtdicke. Mit reduzierter Multilagenperiode sinkt auch die Reaktionswärme von  $\text{NiAl}_3$  in Ni/Al-Multischichtsystemen ab [10].

Ein Schlüssel für die erfolgreiche Entwicklung von dünnen Schichten und hierauf basierender Systeme ist folglich eine präzise Kenntnis ihrer Phasen und thermodynamischen Eigenschaften. Die meisten kalorimetrischen Messtechniken sind zur Ermittlung der veränderten thermodynamischen Eigenschaften dünner Schichten nicht geeignet. Die Massen von dünnen Schichten sind gering und somit meist unzureichend um Phasenumwandlungen zu detektieren. Zugleich besteht jedoch ein verstärkter Bedarf an diesen Materialparametern. Die Kalorimetrie an dünnen Schichten ist somit heute ein wichtiger Forschungsschwerpunkt bei der Weiterentwicklung kalorimetrischer Messtechniken oder der Neuentwicklung ganzer kalorimetrischer Systeme, die eigens zu diesem Zweck konzipiert werden. Eine Übersicht über den aktuellen Stand der Technik ist in Kapitel 2 gegeben. Eine große Herausforderung sind immer noch Messungen von dünnen Schichten im Temperaturbereich über  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Das im Rahmen dieser Dissertation entwickelte Messsystem ist derzeit das einzige bekannte kalorimetrische Messsystem, welches die beiden Grenzbereiche der physikalischen Messtechnik, „dünne Schichten“ und „Hochtemperaturkalorimetrie“, miteinander verbindet.

**Dünne Schichten für Lithium-Ionen-Batterien:** Dünne Schichten werden in miniaturisierten Batteriezellen als Anode, Kathode und/oder Festkörperelektrolyt genutzt [11, 12]. Batterien mit Festkörperelektrolyten weisen eine limitierte Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur auf, die jedoch mit der Temperatur oft über mehrere Größenordnungen ansteigt und damit eine Nutzung der Batterie ermöglicht. Auch sind diese reinen Festkörperbatteriezellen häufig thermisch, chemisch und mechanisch stabiler als flüssig-elektrolytbasierte Varianten. Dies macht sie zu interessanten Energiespeichern im Bereich extremer Umgebungsbedingungen, z. B. bei erhöhten Umgebungstemperaturen. Ein anderes Einsatzfeld ist die Biotechnologie sowie vor allem die Medizinforschung [13]. Bei autarken Energiespeichern in z. B. Mikrosensorkapseln, die den Patienten eingesetzt werden, muss auf die oft toxischen Flüssigelektrolyte verzichtet werden.

Allerdings ist es auch für im Niedertemperaturbereich betriebene elektrochemische Zellen wichtig, die verwendeten Materialien in einem weiten Temperaturfenster kalorimetrisch zu charakterisieren; wenn möglich bis hin zu ihren Synthesetemperaturen, die oft an 1000 °C heranreichen [14, 15]: Gängige Herstellungsverfahren von  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  oder  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$  bedingen Synthesetemperaturen von 800 °C [16] bzw. 1000 °C [17]; bei  $\text{LiFePO}_4$  liegen optimale Synthesetemperaturen zwischen 700 °C und 800 °C [18]. Viele Materialien müssen auch nachträglich nach der Schichtabscheidung ausgeheizt werden, um spezielle Kristallstrukturen oder Morphologien einzustellen, die für den konkreten Einsatzbereich benötigt werden; so z. B. das Anodenmaterial  $\text{MoS}_2$ , dessen Morphologie stark abhängig von der Art des Sinterprozesses nach der Synthese ist [19, 20].

Im Falle von Festkörper-Dünnschichtzellen ist es oft mehr als eine Schicht, die nachträglich ausgeheizt werden muss, um die gewünschten kristallographischen Phasen einzustellen. Dieses ist nicht getrennt voneinander möglich. Somit ist es hierbei wichtig, neben den erforderlichen Sinterparametern eines Materials auch die Stabilitätsbereiche der zuvor bereits deponierten Schicht(en) zu kennen.

***In-situ*-Kalorimetrie an Dünnschichtzellen:** Ein weiterer wichtiger Aspekt bezieht sich nicht auf die unmittelbare Anwendung, sondern die Erforschung von Prozessen innerhalb elektrochemischer Zellen. Laborskalige Schichten und Schichtsysteme dienen in der Grundlagenforschung als Modellsysteme um Degradationsmechanismen, Grenz- und Zwischenschichteffekte zu untersuchen. Bei Zellen in Anwendergröße ist dieses nur *post mortem* möglich. Die hierfür erforderliche Trennung der Schichten zerstört die Grenzflächen und kann somit wichtige Forschungsergebnisse überlagern oder verfälschen. Laborskalige Systeme können *in situ* während der (De-)Lithierung z. B. mittels Röntgen-Diffraktometrie [21] oder Rasterkraftmikroskopie [22] untersucht werden, da die Schichten dünn genug für ein Eindringen der Strahlen bis in Zwischenlagen sind. Für die Kalorimetrie mangelt es jedoch an geeigneten Messsystemen. Die kommerziell erhältlichen Batteriekalorimeter bedingen Zellen in der Mindestgröße von Knopfzellen.

## 1.2 Zielstellung

Für die oben beschriebenen Aufgabenstellungen soll im Rahmen dieser Dissertation ein Dünnschichtkalorimeter entwickelt werden. Folgende Zielstellungen werden definiert:

- Aufbau eines kalorimetrischen Messsystems für dünne Schichten
  - Realisierung eines Messbereichs von Raumtemperatur bis circa 1000 °C
  - Entwicklung eines Verfahrens der Datenanalyse
  - Kalibrierung und Nachweis der Funktionsfähigkeit mittels Referenzmaterialien
- Erweiterung der Schichtabscheideanlage (Laserablation): Herstellung von an Umgebungsatmosphäre instabilen dünnen Schichten (z. B. Batteriematerialien) und anschließende kalorimetrische Messungen ohne Unterbrechung der Vakuum- bzw. Schutzgasatmosphäre
- Kalorimetrische Charakterisierung von Schichtmaterialien für Lithiumionen-Batterien
- *In-situ*-Kalorimetrie an Festkörper-Dünnschicht-Batteriezellen während der Zyklisierung (isotherme Messungen)



### 1.3 Einordnung der Arbeit

Diese Dissertation wird im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1473 „WERKSTOFFE MIT NEUEM DESIGN FÜR VERBESSERTE LITHIUM-IONEN-BATTERIEN“ (DFG-SPP 1473 „WeNDeLIB“) der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT angefertigt. Die Realisierung des Dünnschichtkalorimeters stellt hierbei die Kernaufgabe des Teilprojektes JP6 „LINKING OF MODEL AND COMMERCIAL ACTIVE MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERIES BY IN-SITU DETERMINATION OF THERMODYNAMIC AND KINETIC DATA“ dar. Im Rahmen des SPP steht es seit der erfolgreichen Inbetriebnahme für Kooperationen mit weiteren Teilprojekten zur Verfügung. Der Fokus des SPP liegt in der Untersuchung und Charakterisierung thermodynamischer Eigenschaften von Materialien für Lithium-Ionen-Batterien. Die präsentierten Anwendungsbeispiele entstammen folglich ebenfalls dieser Materialklasse. Es handelt sich um Materialien aktueller Forschungsschwerpunkte, die von Kooperationspartnern aus dem SPP zur Verfügung gestellt wurden. Eine komplette Liste aller bislang mit der TFC vermessenen Dünnschichtmaterialien samt zugehöriger Kooperationspartner ist in Tabelle 1.1 zusammengestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen thermodynamischen Daten können von den Projektpartnern zur Erstellung geeigneter Modelle und Simulationen dieser Materialsysteme genutzt werden.

**Tabelle 1.1:** Die folgende Aufstellung enthält die Kooperationen, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden. Die Tabelle enthält die mittels TFC untersuchten Materialien, sowie den jeweiligen Kooperationspartner.

<b>Mittels TFC untersuchte Materialien</b>	<b>Kooperationspartner (verantwortlicher Ansprechpartner)</b>
LMO	Karlsruher Institut für Technologie (PD DR. ULRICH)
NCA	kommerzielles Material (CS ENERGY MATERIALS GMBH)
NMC(A)	TU Ilmenau (PROF. DR. BUND) und Karlsruher Institut für Technologie (PD DR. ULRICH)
LVSO	(TU Clausthal)
MoS <sub>2</sub>	(TU Clausthal)
Cu-LPO-LiPON-Ag (Dünnschichtbatterie)	Universität Stuttgart (PROF. DR. SCHMITZ)
LFP-LiPON-Sn	Westfälische Wilhelms-Universität Münster (PROF. DR. SCHMITZ)
LiPON	Westfälische Wilhelms-Universität Münster (PROF. DR. SCHMITZ)
LiPON	Université de Bordeaux (PROF. DR. PECQUENARD)
LiFePO <sub>4</sub>	Ruhr-Universität Bochum (PROF. DR. LUDWIG)
Li <sub>1-x</sub> FePO <sub>4</sub>	TU Bergakademie Freiberg (PROF. DR. MERTENS)
Li-reiches NMC	Karlsruher Institut für Technologie (PD DR. ULRICH)
LAGP / LATP	Karlsruher Institut für Technologie (DR. ROHDE)
Al/Ni-Multilagen	Karlsruher Institut für Technologie (PROF. DR. SEIFERT)
SPEEK	Aix-Marseille Université (PROF. DR. KNAUTH)

# Kapitel 2

## Stand der Forschung

Die Entwicklung von Messmethoden bzw. der Aufbau komplett neuer Analytiksysteme, die speziell an die kalorimetrische Untersuchung dünner Schichten oder ganzer Dünnschichtsysteme angepasst sind, war und ist Gegenstand einer Vielzahl von Forschungstätigkeiten und Veröffentlichungen in den vergangenen Jahrzehnten. Beispielhaft sind dafür die folgenden (Übersichts-)Publikationen erwähnt [23, 24, 25, 26]. Im Wesentlichen lassen sich diese Ansätze in zwei Unterkategorien einteilen:

1. Adaption klassischer kalorimetrischer Verfahren
2. Entwicklung spezieller Kalorimeter (IC-Kalorimeter, Quarzkristalle . . .)

### 2.1 Konventionelle Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK) ist eine der am weitesten verbreiteten kalorimetrischen Messtechniken. Adaptierte Dünnschicht-Messverfahren, die auf DDK beruhen, sind daher häufig der am einfachsten umzusetzende Ansatz. Die Grundproblematik ist jedoch, dass dünne Schichten in der Regel auf ein Substrat aufgebracht werden müssen. Die DDK-Messungen werden somit an einem System von dünner Schicht und Substrat durchgeführt. Das resultierende Messsignal zeigt folglich eine Überlagerung der Effekte von dünner Schicht und Substrat.

**Freistehende dünne Schichten:** Ein direkter Ansatz ist das Konzept der freistehenden dünnen Schichten. Die naheliegendste Lösung bedingt das direkte Wachstum freistehender dünner Schichten bzw. deren Ablösung vom Substrat vor der kalorimetrischen Messung [10]. Das direkte Wachstum ist ein Prozess, der nur für die wenigsten Materialien in Frage kommt und

somit als generelle Option für die Kalorimetrie an dünnen Schichten ausscheidet. Das Ablösen ist schon eher funktional, jedoch auch nur bei einer begrenzten Anzahl von Materialien durchführbar. Eine Möglichkeit ist es, eine Materialkombination aus Schicht und Substrat zu wählen, die geringe Haftungskoeffizienten zueinander aufweisen. Dieses Verfahren kann noch durch Anpassung der Abscheideparameter optimiert werden, so dass die erste abgeschiedene Monolage geringe Adhäsion zum Substrat aufweist. Nachteilig ist, dass hier häufig Schichtdicken von mindestens  $10\ \mu\text{m}$  hergestellt werden müssen, damit ein Ablösen ohne Zerreißen oder eine andere mechanische Verformung<sup>1</sup> gelingt [27, 28]. Alternativ kann eine Buffer-Schicht mit den erforderlichen physikalischen Eigenschaften eingebaut werden, um die Ablösung zu erleichtern. Zumeist handelt es sich hierbei um eine lösliche Zwischenschicht wie z. B. einen Photoresist [29]. Jedoch finden auch metallische Zwischenschichten in der Literatur Erwähnung [30, 31, 32], die anschließend chemisch abgetrennt werden. Hauptproblem hierbei ist es sicherzustellen, dass weder Schichtkomposition noch Schichteigenschaften durch den Ätzprozess verändert werden. Die dünne Schicht muss folglich inaktiv mit dem Lösungsmittel sein. Gleiches gilt beim Wegätzen des Substrates von der Rückseite: Dieses muss einerseits komplett erfolgen und andererseits darf es die Schicht nicht angreifen. [10]

**Photokalorimetrie:** Photokalorimetrie kann bei thermo-optisch induzierten Festkörper-Festkörper-Reaktionen eingesetzt werden [33]. Hierbei wird die Energiezufuhr durch Licht (ultraviolett oder sichtbares Spektrum) realisiert. Die optische Eindringtiefe der verwendeten Strahlung definiert das maximal untersuchbare Probenvolumen und limitiert diese Methode auf oberflächennahe Effekte.

**Temperatur-Modulierte DDK (TM-DDK):** Im Falle freistehender dünner Schichten ist die geringe Gesamtmasse der zu untersuchenden Probenschicht ein Kriterium, welches das Auflösungsvermögen dieser Methoden stark beeinträchtigt. Bei den anderen oben beschriebenen Messverfahren führt das ungünstige Massenverhältnis  $m_{\text{Schicht}} : m_{\text{Substrat}}$  zu demselben Effekt. Beides führt in der Regel zu unzureichenden Signalstärken des Wär-

---

<sup>1</sup>Für DDK-Analysen muss die Probe möglichst guten Kontakt mit dem Tiegelboden haben; bei mechanisch deformierten Schichten erreicht man dies in der Regel nicht mehr.

mestroms. Ein Optimierungsansatz ist die Abkehr von konstanten, hin zu oszillierenden Heizrampen. Dieses Konzept der TM-DDK führt zu stark erhöhten instantanen Heizleistungen und führte bei Polymeren bereits zu signifikant verbesserten Sensitivitäten [34].

**Multilagensysteme:** Alternativ können bei Materialien, die ohnehin aus mehreren verschiedenen Schichten bestehen (z. B. Batteriezellen), diese Schichtstrukturen mehrfach abgeschieden werden. Diese Multilagenstapel erhöhen das Massenverhältnis  $m_{\text{Schicht}} : m_{\text{Substrat}}$  signifikant. Gleichzeitig wird davon ausgegangen, dass diese sich immer noch wie ein einzelnes Schichtsystem verhalten [35]. Die zeitgleiche *In-situ*-Messung während (De-)Lithierung ist hierbei selbstverständlich nicht möglich.

## 2.2 Integrated-Circuit-Kalorimeter

Unter den speziell für den Bereich Kalorimetrie an dünnen Schichten entwickelten Kalorimetern stellen die sogenannten Chip-Kalorimeter bzw. Integrated-Circuit-Kalorimeter (IC-Kalorimeter) die größte Gruppe dar. Sie basieren in der Regel auf extrem dünnen monokristallinen Si- oder dielektrischen Si-N-Membranen. Typische Membrandicken liegen im Bereich von 180 nm bis wenige  $\mu\text{m}$  [36, 37]. Ihr Vorteil ist, dass sie hierdurch eine sehr hohe Sensitivität aufweisen. Gleichzeitig gereicht dies auch zum Nachteil. Diese Membranen sind hochfragile und komplexe Strukturen, die nahezu keinen mechanischen Stress tolerieren, wie er z. B. bei höheren Temperaturen auftritt. Im Allgemeinen limitiert dies den Einsatzbereich auf Temperaturen  $\leq 500^\circ\text{C}$  [36]. Membran- und Probandicken liegen bei IC-Kalorimetern oft in der gleichen Größenordnung. Da die Membranen das Kernstück des Kalorimeternaufbaus ausmachen, liegen somit auch Wärmekapazität von Probe und Kalorimeternaufbau in derselben Größenordnung. Dies bedingt die Gefahr, dass die zu messenden Phasenumwandlungen in der Schicht die Sensitivität des IC-Kalorimeters negativ beeinflussen. Um diese systembedingten Artefakte zu berücksichtigen, benötigt es mathematische Modellierungen, die diesen Effekt kompensieren. Die erforderlichen Modelle sind relativ komplex und häufig der maßgebende Faktor, der die reale Sensitivität des Messaufbaus definiert [38].

Die Fragilität der Membranen erlaubt es zumeist nicht, die vermessenen Schichten anschließend zerstörungsfrei abzulösen. Chemische oder mechanische Verfahren zur Ablösung der Aktivschichten schädigen das Trägermaterial (Membran) im gleichen Maße. Im Bereich der Festkörperkalorimetrie bedeutet dies eine lediglich einmalige Einsatzmöglichkeit der gesamten Chipzelle. Letztere sind nur aufwändig und in der Regel nicht kostengünstig zu produzieren, so dass ihr Haupteinsatzgebiet in der Analyse flüssiger oder gasförmiger Substanzen liegt [39, 40], um so eine Mehrfachverwendung des Chipsatzes zu ermöglichen.

## 2.3 Kalorimetrische Verfahren auf der Basis von Quarzkristallen

Erfolgversprechende Ansätze nutzen Aufbauten mit Quarzkristallen als zentralem Sensorelement. Die Kombination eines IC-Kalorimeters mit einer Quarzmikrowaage zur Untersuchung von Gas-Oberflächen-Interaktionen wird in [41] erläutert. Ein anderes auf Quarzresonatoren basierendes Konzept findet Verwendung bei der Detektion von Reaktionsenthalpien. Die in [42, 43] hierzu präsentierten Untersuchungen finden bei konstanten Umgebungstemperaturen statt, jedoch gibt es keine Hinweise auf einen Einsatz dieser Technik bei Temperaturen  $> 100^\circ\text{C}$ . Auch resultiert die Bestimmung der thermodynamischen Größen nicht aus einer Analyse der Resonanzfrequenz des Resonators, sondern aus einer kalorimetrischen Messung der Wärmeableitung. Eines der ersten Verfahren, welches sich die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz bei Quarz zu nutze macht, dient der Konzentrationsbestimmung von Gasgemischen, indem die Verbrennungswärme der enthaltenen entflammaren Gasspezies gemessen wird [44]. Eine ähnliche Herangehensweise wird in [45] diskutiert, wo zwei Quarzresonatoren parallel betrieben werden, um  $\text{H}_2$ -Anteile zu detektieren.

Bei allen hier vorgestellten Verfahren werden die Resonatoren nur im Niedertemperaturbereich betrieben. Piezoelektrisch eingesetzte Quarz-Einkristalle können nur bis zu einer theoretischen Grenze von  $573^\circ\text{C}$  eingesetzt werden. Hier verändert der Festkörperphasenübergang von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Quarz die Materialparameter derart signifikant, dass eine kontinuierliche Messung nicht anwendbar ist. Der reale Grenzbereich für den Einsatz als piezoelektrischer Sensor beginnt jedoch bereits bei etwa  $350^\circ\text{C}$ . Ab dieser Temperatur nehmen Dämpfungen des Resonators stark zu und stören die Genauigkeit der Signalauswertung bzw. unterbinden sie schließlich ganz [46].

Eine Weiterentwicklung dieser vielversprechenden Ansätze im Temperaturbereich jenseits der diskutierten Grenze von  $350^\circ\text{C}$  ist möglich, bedingt allerdings zwingend ein anderes, hochtemperaturstabiles piezoelektrisches Resonatormaterial.





# Kapitel 3

## Grundlagen

Das folgende Kapitel umfasst Grundlagenaspekte zu piezoelektrischen Resonatoren und zur Simultanen Thermischen Analyse, die zum Verständnis der weiteren Arbeit beitragen.

### 3.1 Piezoelektrische Resonatoren

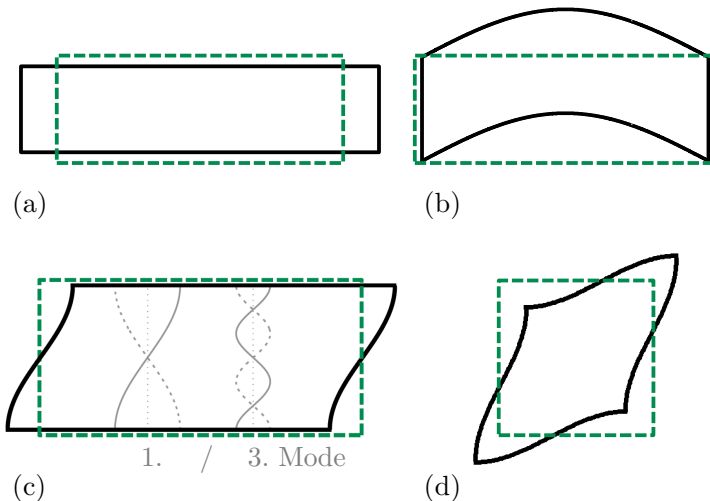
Als piezoelektrischen Effekt bezeichnet man die Eigenschaft eines Dielektrikums sich entweder bei gerichteter mechanischer Verformung zu polarisieren (direkter piezoelektrischer Effekt) oder unter Einfluss eines elektrischen Feldes zu deformieren (inverser piezoelektrischer Effekt). Beide Effekte finden im Bereich der Sensorik Verwendung. In der Aktorik ist vornehmlich der inverse Effekt relevant. Die Unterteilung in transversalen und longitudinalen Effekt kennzeichnet, ob Deformation und Feldrichtung senkrecht oder parallel zueinander liegen. Piezoelektrische Eigenschaften treten bei Ionenkristallen auf, die mindestens eine polare Achsen haben. Die Elementarzelle weist hier kein Symmetriezentrum auf.

#### Schwingungsmodi in Piezokristallen

Piezoelektrische Kristalle können elektrisch zu mechanischen Schwingungen angeregt werden. Man unterscheidet bei der Ausbreitung von Wellen zwischen der dreidimensionalen BAW (Bulk Acoustic Wave; deutsch: akustische Volumenwelle) und der nur zweidimensional, entlang der Oberfläche verlaufenden SAW (Surface Acoustic Wave; deutsch: akustische Oberflächenwelle). SAW-Bauelemente werden insbesondere im Bereich drahtloser Sensoren und RFID-Chips eingesetzt. Für SAW-Resonatoren werden filigrane Interdigitalelektroden benötigt. Bei BAW-Elementen entfällt diese

Notwendigkeit, so dass vollflächige Elektroden verwendet werden können. Diese zeichnen sich durch eine höhere Stabilität aus. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich BAW-Resonatoren verwendet. Daher beschränkt sich die folgende Diskussion auf Volumenwellen.

Im Wesentlichen unterscheidet man vier Schwingungsmodi: Längen- bzw. Dehnungsschwingung, Biegeschwingung, Volumenscherschwingung und Flächenscherschwingung. Diese sind in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. In dieser Arbeit kommen Volumenscherschwinger zum Einsatz. Da sich die beiden Oberflächen gegeneinander verscheren, können hier neben der Grundmode nur höhere harmonische Schwingungen angeregt werden, die ungerader Ordnung sind (3. Mode, 5. Mode . . . ). Die Grundmode, sowie die dritte Mode sind in Abbildung 3.1(c) eingezeichnet.



**Abbildung 3.1:** Schwingungsmodi piezoelektrischer Resonatoren: (a) Längenschwingung, (b) Biegeschwingung, (c) Volumenscherschwingung, (d) Flächenscherschwingung.

Die durchgezogenen Konturen zeigen den ausgelenkten, die gestrichelten den Zustand in Ruhe. Im Schema der Volumenscherschwingung sind die Grundschwingung (1. Mode), sowie die erste harmonische Oberschwingung (3. Mode) eingezeichnet.

Bei Dickenscherschwingern bildet sich bei Anregung der Resonanzfrequenz eine stehende Transversalwelle aus. Ausgehend von einer idealisierten Kontaktierung werden keine zusätzlichen Dämpfungsterme auf den Resonator übertragen und die Schwingungsfrequenz  $f_R$  der  $n$ -ten Mode hängt nur von der Dicke des Resonators  $d_{\text{Res}}$  und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Transversalwelle im Kristall  $v_{\text{Tr}}$  ab. Letztere ist eine Materialkonstante, die jedoch in der Regel eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Bei der Grundschiwingung ist die Resonatordicke gleich einer halben Wellenlänge. Bei höheren Moden dementsprechende Vielfache davon. Es gilt:

$$f_R^{[n]}(T) = \frac{n}{2} \frac{v_{\text{Tr}}(T)}{d_{\text{Res}}} \quad (3.1)$$

Die Kristallorientierung beeinflusst die Temperaturabhängigkeit. So finden sich neben stresskompensierten Kristallschnitten auch temperaturkompensierte Schnitte, die nahezu keine Temperaturabhängigkeit ihres Frequenzganges zeigen. Sie eignen sich daher speziell für Messungen bei schwankenden Umgebungstemperaturen. Der LC-Schnitt<sup>1</sup> zeichnet sich durch eine nahezu lineare Frequenz-Temperatur-Abhängigkeit aus. Im Fall von Quarzresonatoren kann er für Schwingquarzthermometer verwendet werden. Für viele Umgebungseinflüsse (Druck, Temperatur . . .) existieren invariante Schnitte. Piezoelektrische Bauteile wie z. B. Schwingquarze sind somit sehr gut für den Einsatz in präzisen Oszillatorschaltungen geeignet.

Für die Anwendung im Rahmen dieser Arbeit sind Schnitte bevorzugt, deren Schwingungsverhalten eine hohe Temperaturabhängigkeit aufweist, um so möglichst sensitiv auf kleine Temperaturänderungen zu reagieren.

### Mikrowaage auf der Basis resonanter Sensoren

Neben der Möglichkeit den piezoelektrischen Effekt selbst zu nutzen, kann der Einfluss verschiedener externer Parameter auf die Resonanzfrequenz als Messgröße detektiert werden. Die Temperaturabhängigkeit stellt hier nur eine Möglichkeit dar. Eine weitere ist die Verschiebung der Resonanzfrequenz auf Grund einer Massenbeladung. Gemäß Gleichung 3.1 hängt die Resonanzfrequenz antiproportional von der Resonatordicke ab. Wird eine dünne Schicht der Masse  $\Delta m$  homogen auf den Resonator aufgetragen, so

<sup>1</sup>Linear-Coefficient-Schnitt

verändert sich die Resonanzfrequenz im gleichen Maße um die Frequenz  $\Delta f$  [47]<sup>2</sup>:

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m}{m} \quad (3.2)$$

Voraussetzung hierfür ist, dass es sich um eine steife Schicht handelt, die gut auf dem Resonator haftet. Dieses einfache Sauerbrey-Modell ist gültig für Massebeladungen des Resonators, die 2 % der Resonatormasse nicht übersteigen. Für hierüber hinausgehende Beschichtungen existieren ein verbessertes Sauerbrey-Modell (gültig bis  $\Delta m/m < 10\%$ ) bzw. eine komplette Lösung ( $\Delta m/m < 70\%$ ) [46].

Eine wichtige Anwendung des Sauerbrey'schen Mikrowaageprinzips ist die Messung der auf Schwingquarzen aufgebrachtene Masse zur Schichtdickenbestimmung bei physikalischen und chemischen Beschichtungsverfahren. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine Kontrolle der abgedichteten Schichtdicken mittels Mikrowaage bei der Herstellung der LMO-Proben sowie der Festkörper-Vollzelle.

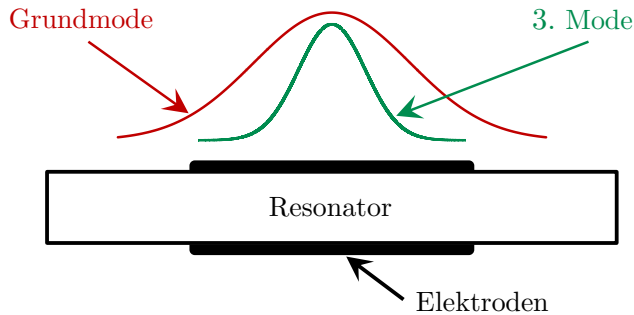
Für das Verfahren der Dünnschichtkalorimetrie handelt es sich hierbei ebenfalls um einen sehr positiven Nebeneffekt: Die Schichtmasse der Aktivschichten kann sehr präzise bestimmt werden, indem das TFC-System im Mikrowaagemodus betrieben wird (vgl. Unterabschnitt 4.3.2).

#### **Amplitudenverteilung bei piezoelektrischen Resonatoren**

Die Volumenschwingung eines mit Elektroden versehenen Resonators ist nicht homogen über seine gesamte Fläche verteilt [47]. Über die Elektroden wird ein elektrisches Feld angeregt, welches auf das zwischen den beiden Elektroden lokalisierte Volumen begrenzt ist. Dies führt dazu, dass die Amplitudenverteilung und damit die Energie der stehenden Welle auch im Wesentlichen auf diesen Bereich festgelegt ist („Energy Trapping“). Die Amplitudenverteilung folgt bei allen Moden in erster Näherung einer Gauß'schen Verteilung. Mit höherer Modenzahl nimmt das Energy Trapping zu, so dass diese Wellen verstärkt im Elektrodenbereich verankert sind (vgl. Abbildung 3.2). Da die eigentlich nichtschwingenden Außenbereiche des

---

<sup>2</sup>Diese Gleichung gilt nur für den Fall, dass Resonator und Schicht aus dem gleichen Material sind.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der Amplitudenverteilung eines teilweise mit Elektroden beschichteten Dickenschwingers.

Resonators fest mit dem Elektrodenvolumen verbunden sind, erfolgt eine elektromechanische Kopplung und eine hierdurch hervorgerufene erzwungene Schwingung. Eine Befestigung und Kontaktierung des Resonators in seinem äußeren Randbereich minimiert den Einfluss auf das Schwingungsverhalten der Resonatormitte. Voraussetzung hierfür ist ein ausreichender Abstand der Elektroden zum Randbereich und eine Kontaktierung, die keine zusätzliche Dämpfung auf den schwingenden Bereich ausübt.

Es sei darauf hingewiesen, dass sich die erzwungene Resonanzfrequenz im Außenbereich des Resonators  $f_{R,a}$  und die angeregte Resonanzfrequenz unterhalb der Elektroden  $f_{R,E}$  leicht unterscheiden. Die Elektroden wirken gemäß Sauerbrey-Modell wie eine zusätzlich aufgebrauchte Schicht, so dass gilt:

$$f_{R,E} < f_{R,a} \quad (3.3)$$

Im Grenzbereich Elektrode/Außenbereich ist die Kopplung der beiden Wellen somit gestört<sup>3</sup>. Dies führt zu einer Dämpfung der Welle im Außenbereich und ist dafür verantwortlich, dass diese nach außen hin immer weiter abnimmt.

<sup>3</sup>Die Störung verstärkt sich mit steigender Elektrodendicke.

### Erweitertes Butterworth-van Dyke-Ersatzschaltbild

Das Verhalten eines Resonators lässt sich mit dem elektrischen Modell eines Schwingkreises bestehend aus Kapazität  $C_m$ , Induktivität  $L_m$  und ohmschem Widerstand  $R_m$  beschreiben [46]. Diese sind in Reihe geschaltet, wie in Abbildung 3.3 skizziert.  $L_m$  geht proportional zur Resonatormasse in das Modell ein.  $R_m$  steht für die Höhe der dissipativen Verluste des Systems. Gemeinsam beschreiben diese drei Größen den akustischen Arm des Modells. Die zusätzliche parallel geschaltete Kapazität  $C_b$  repräsentiert den elektrischen Arm und ist als Kapazität eines Plattenkondensators (Elektroden) mit dazwischen befindlichem Dielektrikum (Resonatormaterial) zu verstehen.

Die beschriebene Anordnung von  $C_m$ ,  $L_m$ ,  $R_m$  und  $C_b$  bildet das einfache Butterworth-van Dyke-(BvD-)Ersatzschaltbild. Fügt man einen weiteren parallel geschalteten ohmschen Widerstand  $R_s$  hinzu, der die bei hohen Temperaturen zu berücksichtigende Leitfähigkeit des Resonatormaterials repräsentiert, so erhält man das erweiterte BvD-Ersatzschaltbild.

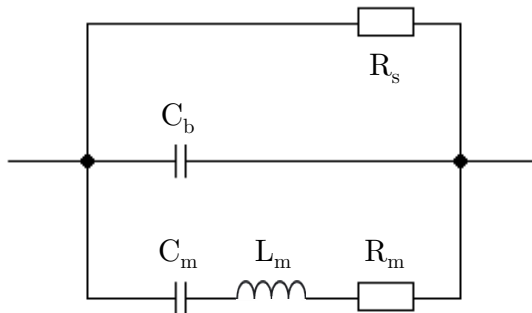


Abbildung 3.3: Erweitertes Butterworth-van Dyke-Ersatzschaltbild.

### Physikalisches Modell

Das physikalische Modell beschreibt die eindimensionale Ausbreitung einer akustischen Welle im Resonator und in einer Schicht, die auf diesen aufgebracht wird. Es berücksichtigt auch zusätzliche akustische Lasten, die auf den Resonator wirken. Das Modell basiert auf der Annahme eines lateral unendlich ausgedehnten Resonators mit einer endlichen Dicke. Sind die geometrischen Parameter (Dicke und Elektroden- bzw. Schichtdurchmesser) bekannt, so kann ein aufgenommenes Resonanzspektrum mittels der Materialeigenschaften von Resonator und Schicht simuliert werden. Hierdurch kann beispielsweise die effektive Elektrodenfläche  $A_E$  bestimmt werden. Die in das physikalische Modell eingehenden Materialeigenschaften sind Dichte, Viskosität, Schermodul, Streukapazitäten sowie piezoelektrische, dielektrische und elastische Konstanten. Um Verluste bei hohen Temperaturen zu berücksichtigen, müssen dielektrische und elastische Konstanten als komplexe Größen betrachtet werden [46].

Auf eine detaillierte Beschreibung des Modells und der Abhängigkeiten der einzelnen Größen untereinander wird an dieser Stelle verzichtet. Sie kann den Publikationen [46, 48, 49] entnommen werden.

### Impedanz- und Admittanzspektrum in der Nähe von $f_R$

Die frequenzabhängige Impedanz eines Resonators lässt sich mittels eines Netzwerkanalysators oder eines Impedanzanalysators charakterisieren. Typischerweise werden Real-  $Z'$  und Imaginärteil  $Z''$  der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz  $f$  aufgenommen. Folgende Kenngrößen lassen sich beschreiben:

Komplexwertige Impedanz  $Z$  (Scheinwiderstand)

$$Z(f) = Z'(f) + iZ''(f) = R(f) + iX(f) \quad (3.4)$$

$$|Z(f)| = \sqrt{R^2(f) + X^2(f)} \quad (3.5)$$

Phasenverschiebung  $\phi$

$$\phi = \arctan \frac{X}{R} \quad (3.6)$$

Komplexwertige Admittanz  $Y$  (Scheinleitwert)<sup>4</sup>

$$Y = Y' + iY'' = G + iB = \frac{1}{R + iX} = \frac{R}{R^2 + X^2} + i \frac{-X}{R^2 + X^2} \quad (3.7)$$

$$|Y| = \sqrt{G^2 + B^2} = \frac{1}{\sqrt{R^2 + X^2}} \quad (3.8)$$

bzw. deren Aufgliederung in Real- und Imaginärteil, also in Konduktanz  $G$  (Wirkleitwert) und Suszeptanz  $B$  (Blindleitwert)

$$G = Y' = \frac{R}{R^2 + X^2} \quad (3.9)$$

$$B = Y'' = \frac{-X}{R^2 + X^2} \quad (3.10)$$

Abbildung 3.4 zeigt ein typisches Impedanzspektrum eines LGS-Resonators, sowie dessen Umrechnung ins Admittanzbild.

Im folgenden wird insbesondere der frequenzabhängige Verlauf der Konduktanz  $G$  betrachtet. In guter Näherung lässt sich das Konduktanzverhalten in der Nähe einer Resonanzfrequenz mittels einer Lorentz-Funktion anfitzen [50].

$$G(f) = G_{\max} \frac{\Delta f}{(f - f_R)^2 + \Delta f^2} + G_0 \quad (3.11)$$

Hierbei sind  $\Delta f$  die Halbwertsbreite,  $G_{\max}$  die Amplitudenhöhe und  $G_0$  die Verschiebung der Nulllinie auf der  $G$ -Achse. Die zum Maximum dieser Amplitude zugehörige Frequenz wird fortan als Resonanzfrequenz  $f_R$  definiert:

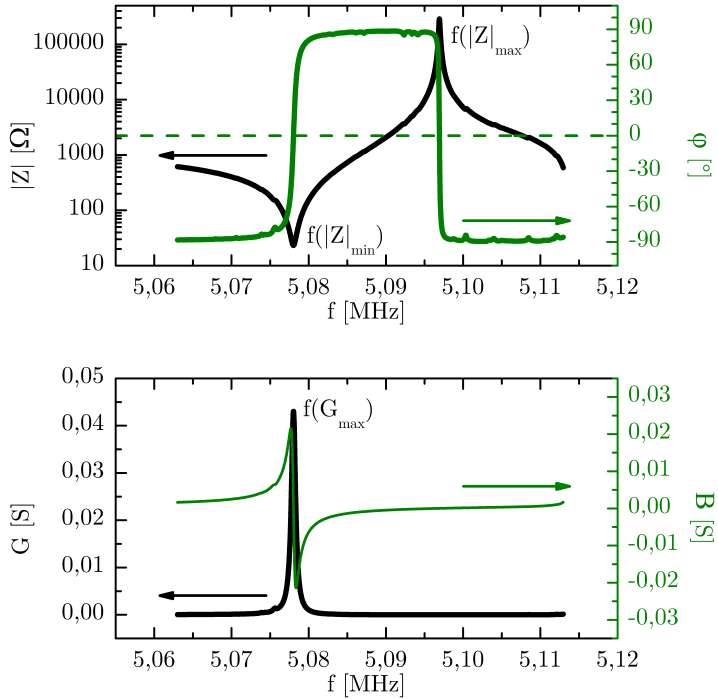
$$f_R \equiv f(G_{\max}) \quad (3.12)$$

Die Serienresonanzfrequenz  $f_R$  ist unabhängig von Streukapazitäten. Daher wird sie in der Regel für eine exakte Frequenzbestimmung bevorzugt genommen.[46]

---

<sup>4</sup>Im Folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit bei allen Widerständen und Leitwerten auf das Mitführen der Frequenzabhängigkeit verzichtet, obgleich diese natürlich eigentlich anzuführen wäre.



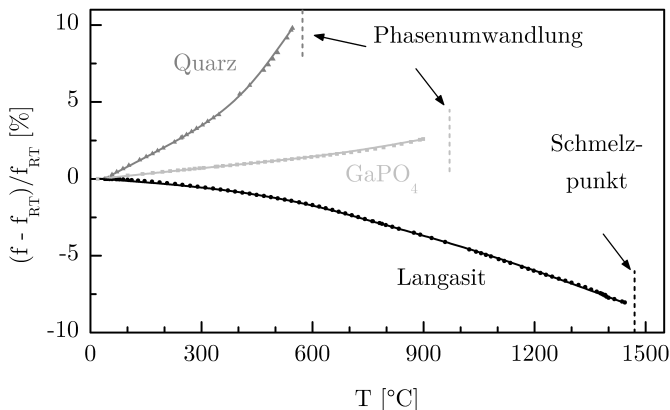


**Abbildung 3.4:** Typisches Resonanzspektrum eines piezoelektrischen Volumenschwingers mit Kennzeichnung wichtiger Frequenzpunkte.  
 oben: Darstellung des Betrages der Impedanz  $|Z|$  und der Phase  $\phi$ ;  
 unten: Darstellung des Realteils  $G$  und des Imaginärteils  $B$  der Admittanz.

### 3.2 Materialien für resonante Sensoren

Die Wahl des geeigneten Sensormaterials hängt vom konkreten Anwendungsbereich ab. Sind Größen wie ein hoher piezoelektrischer Koeffizient ausschlaggebend, so fällt die Wahl zumeist auf industriell einfach zu fertigende polykristalline Piezokeramiken. Typische Hochvolt-Aktoren basieren auf Blei-Zirkonat-Titanaten (PZT), im Niedervolt-Aktorenbereich sind es vielfach die Blei-Magnesium-Niobate (PMN).

Im Falle einer kalorimetrischen Anwendung stehen jedoch insbesondere Eigenschaften wie thermische und mechanische Stabilität sowie vor allem ein hoher Temperaturkoeffizient  $\alpha_T$  im Vordergrund. Bei Temperaturen über 500 °C sind für diesen Anwendungszweck piezoelektrische Einkristalle geeignet. Einkristalline Materialien haben auch den Vorteil bessere Schwingungsgüten zu besitzen. In Abbildung 3.5 sind die temperaturabhängigen Änderungen der Resonanzfrequenzen von Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Galliumorthophosphat ( $\text{GaPO}_4$ ) und Längsitis ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , LGS) aufgetragen. Quarz weist hierunter den höchsten Temperaturkoeffizienten auf. Auch ist er sehr gut erforscht und thermisch sowie mechanisch vergleichsweise stabil.



**Abbildung 3.5:** Vergleich verschiedener piezoelektrischer Sensormaterialien. Dargestellt sind der Frequenzverlauf im Verhältnis zur Referenz-Resonanzfrequenz bei Raumtemperatur (RT), sowie die Effekte die den piezoelektrischen Effekt begrenzen. [46]

Vom Prinzip her ist Quarz somit ein sehr gut geeignetes Material, jedoch nur für den niederen Temperaturbereich geeignet. Die Limitierungen bei höheren Temperaturen sind in Abschnitt 2.3 beschrieben.

Geeignete Materialien für den Hochtemperaturbereich sind  $\text{GaPO}_4$  und LGS. Sie zeigen – bis auf ein unterschiedliches Vorzeichen – ein ähnliches Resonanzfrequenz-Temperatur-Verhalten.  $\text{GaPO}_4$  ist bis etwa  $970^\circ\text{C}$  einsetzbar [46]. LGS ist über diese Temperatur hinaus noch bis zu seinem Schmelzpunkt bei  $1470^\circ\text{C}$  piezoelektrisch anregbar [50, 51]. Neben der geringeren Einsatztemperatur weist  $\text{GaPO}_4$  einen weiteren entscheidenden Nachteil auf, seine Verfügbarkeit. Der Züchtungsprozess ist sehr komplex und aufwändig. Zudem ist er anfällig für den Einbau von Kristallfehlern und Verunreinigungen (z. B. Tantal-Atome oder OH-Gruppen aus dem Lösungsmittel) [52, 53]. Einkristalle gleichbleibend hoher Qualität sind daher nur schwer erhältlich und, wenn verfügbar, recht teuer. Vergleichbare Verfügbarkeitsprobleme existieren bei Aluminiumnitrid (AlN). Zusätzlich liegen im Hochtemperaturbereich wenige Materialparameter von Volumenkristallen vor [54]. Andere Materialien wie  $\text{LiNbO}_3$  sind ebenfalls nicht für den Einsatz im Hochtemperaturbereich geeignet. Bei kongruentem  $\text{LiNbO}_3$  beginnt eine Dekomposition bereits bei etwa  $300^\circ\text{C}$  [55]. Die stöchiometrische Variante zeigt diese Schwäche nicht, ist aber nur äußerst aufwändig herstellbar, so dass hier keine ausreichende Verfügbarkeit gegeben ist. Ein sehr interessantes und vielversprechendes Material ist  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  (CTGS), da es bis mindestens  $1275^\circ\text{C}$  piezoelektrisch anregbar ist und dabei sehr geringe elektrische Verluste aufweist [56]. Die Charakterisierung der Stabilitätsbereiche ist Gegenstand aktueller Forschungen. Derzeit ist dieses Material folglich noch nicht ausreichend untersucht, um für den Einsatz in dieser Arbeit in Frage zu kommen.

**Tabelle 3.1:** Übersicht verschiedener piezoelektrischer Materialien: Einschränkungen und gegebenenfalls maximale Einsatztemperatur.

<b>Material</b>	<b>Einschränkungen</b>	<b>Maximale Einsatztemperatur</b>
$\alpha$ -Quarz ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	Phasenumwandlung bei 573 °C, vorher bereits starke Dämpfung	≈ 350 °C
Lithiumniobat, kongruent (c-LiNbO <sub>3</sub> )	Zersetzung	≈ 300 °C bis 450 °C
Lithiumniobat, stöchiometr. (s-LiNbO <sub>3</sub> )	Verfügbarkeit von Kristallen gleichbleibender Qualität	
Aluminiumnitrit (AlN)	Forschungsbedarf, Verfügbarkeit	noch unbekannt
Blei-Zirkon-Titanat (PZT), vergleichbare Aktuatoren	zu geringer Temperaturkoeffi- zient / zu hoher Ausdehnungs- koeffizient	—
Galliumorthophosphat (GaPO <sub>4</sub> )	Phasentübergang, Verfügbarkeit	≈ 970 °C
Ca <sub>3</sub> TaGa <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>14</sub> (CTGS)	Materialeigenschaften und Sta- bilitäten noch nicht vollständig erforscht	noch unbekannt
Langasit (La <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> SiO <sub>14</sub> , LGS)	Ausreichend erforschte Materi- aleigenschaften und Stabilitäten	≈ 1100 °C

### 3.2.1 Langasit als geeigneter Hochtemperatur-Einkristall

Im Bereich der Hochtemperatursensorik wird neben geeigneten Materialeigenschaften auch die thermische Stabilität der Resonatoren gefordert. Bei Langasit ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , LGS) handelt es sich um einen hochtemperaturstabilen Quarzisorph. LGS-Resonatoren im Y-Schnitt zeichnen sich für diesen Anwendungsbereich im Besonderen aus.

Folgende Aspekte sind dafür ausschlaggebend:

- Hochtemperaturstabilität
  - Piezoelektrisch anregbar bis zum Schmelzpunkt bei  $1473^\circ\text{C}$  [51, 57]
  - Keine Phasenumwandlungen im Bereich von Raumtemperatur (RT) bis zum Schmelzpunkt
  - Dämpfungseigenschaften von 5 MHz-Resonatoren bis circa  $1100^\circ\text{C}$  ausreichend gering um Resonanzfrequenzen exakt bestimmen zu können (Detektionsgenauigkeit der Frequenz bei  $600^\circ\text{C}$  bzw.  $1000^\circ\text{C}$ :  $\pm 2,5\text{ Hz}$  bzw.  $\pm 4\text{ Hz}$ ) [46]
- Atmosphärenstabilität
  - Stabil in Luft, Vakuum, oxidierenden und reduzierenden Atmosphären
  - $p_{\text{O}_2}$ -Stabilitätsgrenze:  $10^{-21}\text{ bar}$  bei  $600^\circ\text{C}$  bzw.  $10^{-14}\text{ bar}$  bei  $1100^\circ\text{C}$  [46, 58, 59]
- Hinreichend erforscht: Stabilitätsbereiche und Materialverträglichkeiten weitgehend bekannt (wichtig, um Effekte eindeutig der Kalorimetrie zuordnen zu können)
- LGS im Y-Schnitt ist ein reiner Volumenscherschwinger [60]
  - Volumenscherschwingung unempfindlich gegen Druckveränderungen in der umgebenden Gasatmosphäre
  - Dickenschwingung wird nicht angeregt; Veränderungen der Atmosphäre (Druck, Gaszusammensetzung) dämpfen diese unterschiedlich stark

- Hoher Temperaturkoeffizient
  - Abhängig vom Kristallschnitt
  - Mehrere  $100 \text{ Hz K}^{-1}$  für LGS im Y-Schnitt  
( $f_R(T) \approx -100 \text{ Hz K}^{-1}$  bei  $200 \text{ °C}$  bzw.  $\approx -200 \text{ Hz K}^{-1}$  bei  $600 \text{ °C}$ )
  - Absolutwerte weiter zunehmend für steigende Temperaturen
  - In erster Näherung quadratische Abhängigkeit von der Temperatur
  - Kompensation des Sensitivitätsverlustes, hervorgerufen durch eine mit der Temperatur steigenden Dämpfung; daher nahezu gleichbleibende Sensitivität über einen weiten Messbereich
- Streng monotoner Temperaturkoeffizient im Messbereich von RT bis  $1000 \text{ °C}$
- Gute Verfügbarkeit von Kristallen gleichbleibender Qualität

Für die Elektroden gelten ähnliche Anforderungen. Als Elektrodenmaterial wird Platin (Pt) bzw. die Legierung Platin/Rhodium (PtRh) verwendet:

- Hohe Materialstabilität: Temperatur und Atmosphäre
- Gute thermische Leitfähigkeit: Direkte Durchleitung der durch Phasenübergangseffekte erzeugten Wärmepakete und daher möglichst geringe Beeinflussung des Messsystems
- Sehr gute elektronische Leitfähigkeit
- Gut geeignet zur PLD-Abscheidung (glatte und reproduzierbare Schichten)

Neben der hohen Temperaturempfindlichkeit weisen 5 MHz-LGS-Resonatoren mit Pt- oder PtRh-Elektroden zusätzlich eine hohe Massenempfindlichkeit im Temperaturbereich von RT ( $32,4 \text{ cm}^2 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ ) bis  $1000 \text{ °C}$  ( $31,4 \text{ cm}^2 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ ) auf [46], so dass sie sich zusätzlich als hochtemperaturstabile Mikrowaagen eignen.

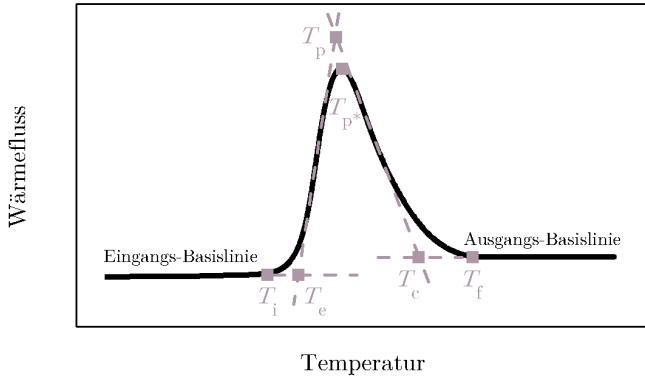
### 3.3 Simultane Thermische Analyse (STA)

Die Simultane Thermische Analyse (STA) kombiniert die Messtechniken Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) und Thermogravimetrische Analyse (TGA). In der Regel ist das Basisgerät ein Differenz-Wärmestromkalorimeter. Der Probenträger ist hier jedoch nicht fest installiert, sondern auf einer Thermowaage aufgehängt. Der Vorteil ist, dass hier beide Messverfahren simultan angewandt werden. Es reicht folglich aus, nur eine Probe zu charakterisieren. Die Ergebnisse sind somit direkt miteinander vergleichbar und werden nicht von einer eventuell leicht abweichenden Probenpräparation beeinflusst. Der Nachteil ist, dass der gerätetechnische Aufbau einige Kompromisse erfordert, so dass das Auflösungsvermögen und die Genauigkeit etwas schlechter sind als bei den spezialisierten Geräten. Die Genauigkeit der Enthalpiebestimmung wird von vielen Gerätehersteller mit 1–2 % angegeben. Wie auch bei den reinen DDK-Aufbauten lassen sich STA-Systeme zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  eines Stoffes nutzen. Round-Robin-Testreihen zu  $c_p$ -Bestimmungen an Nickel und Kohlenstoffverbindungen kamen zu dem Schluss, dass hier gerätespezifische und nutzerabhängige Variationen von bis zu 5 % auftreten [61]. Bei keramischen Materialien – wie dem in dieser Arbeit verwendeten LGS – ist auf Grund der geringeren thermischen Leitfähigkeit tendenziell von leicht erhöhten Unsicherheiten auszugehen.

Um bei Kalorimetern gerätespezifische Verfälschungen der Messwerte zu minimieren, müssen diese kalibriert werden (Temperatur und Wärmestrom). Gängige Kalibrationssubstanzen sind Reinstmetalle wie Sn, Al, In, Zn, Bi, Ag, Au, Cu, Ni [62]. Die Frage, wie eine Messkurve richtig zu interpretieren sei, ist und war Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Ein Aspekt ist die richtige Auswahl der Basislinie, die als Referenz für die Bestimmung der Wärmengen gilt [63]. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Wahl der Temperatur, die einer Phasenumwandlung zugeordnet wird. Abbildung 3.6 zeigt eine Auswahl verschiedener charakteristischer Temperaturen (Nomenklatur gemäß [64]):

$T_i$  : Eingangs-Peak-Temperatur – Beginn der Abweichung des Peaks von der extrapolierten Eingangs-Basislinie.

$T_e$  : Extrapolierte Onset-Temperatur – Schnittpunkt der extrapolierten Eingangs-Basislinie mit der Verlängerung des Fits durch den linearen



**Abbildung 3.6:** Definition charakteristischer Temperaturen des Peaks einer DDK-Messung.

Anteil der ansteigenden Peak-Flanke.

$T_{p^*}$ : Peak-Maximum-Temperatur – Maximum der Messkurve.

$T_p$ : Extrapolierte Peak-Maximum-Temperatur – Schnittpunkt aus den verlängerten Fits der ansteigenden und absteigenden Flanke.

$T_c$ : Extrapolierte Offset-Temperatur – Schnittpunkt der extrapolierten Ausgangsbasislinie mit der Verlängerung des Fits durch den linearen Anteil der absteigenden Peak-Flanken.

$T_f$ : Ausgangs-Peak-Temperatur – Der Punkt, an der die Messkurve wieder auf die extrapolierte Ausgangsbasislinie trifft.

Mittlerweile hat sich die extrapolierte Onset-Temperatur als gängige Größe durchgesetzt, um die Phasenumwandlungstemperatur zu beschreiben. Doch auch hierbei gibt es noch unterschiedliche Arten die Onset-Temperatur zu bestimmen. Sie unterscheidet sich je nach gewählter Basislinie (Eingangsbasislinie der Messkurve, isotherme Eingangsbasislinie oder der Abszisse der Messung) [65].

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Empfehlung der GEFTA<sup>5</sup> [64] gefolgt, um die Kalibrationstemperaturen der verwendeten STA-Anlage zu bestimmen. Dieser Ansatz wird auch für die Bestimmung der Schmelztemperaturen der Sn- und Al-Dünnschichten adaptiert.

<sup>5</sup>Gesellschaft für Thermische Analyse e. V.



#### **Neumann-Kopp-Relation**

Mittels STA bzw. DDK lässt sich die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  bestimmen. Häufig ist es jedoch nicht umsetzbar, zu jeder gegebenen Probenstöchiometrie eine komplette Messreihe zu fahren. In diesem Fall bietet die Neumann-Kopp-Relation eine Möglichkeit die spezifische Wärmekapazität abzuschätzen. Die Neumann-Kopp-Relation besagt:  $c_p$ -Werte unbekannter, komplexer Oxide lassen sich in erster Näherung aus der Aufsummation der bekannten  $c_p$ -Werte ihrer beteiligten binären Oxide gemäß ihrem stöchiometrischen Verhältnis berechnen [66].



## Kapitel 4

# Hochtemperatur-Dünnschichtkalorimeter: Systementwicklung

In diesem Kapitel werden zunächst das Messprinzip erläutert und der entwickelte Messaufbau vorgestellt. Anschließend wird ein Modell der Datenauswertung präsentiert und auf das Auflösungsvermögen des neuentwickelten Messsystems eingegangen. Der Nachweis der Funktionalität dieses neuartigen Messverfahrens wird durch Referenzmessungen an Reinstmetallen erbracht. Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 6.2 präsentiert.

### 4.1 Funktionsprinzip

Grundlegend für die Dünnschichtkalorimetrie auf Basis piezoelektrischer Resonatoren ist es, phasenübergangsinduzierte Temperaturschwankungen in Schichten auf das Resonatormaterial zu übertragen und zu detektieren. Sie fungieren hierbei als hochpräzise und hochtemperaturstabile planare Temperatursensoren. Störungen, z. B. durch Phasenumwandlungen in der Aktivschicht, beeinflussen die Temperatur und damit auch die Resonanzfrequenz. Diese Frequenzfluktuationen werden bestimmt und in Enthalpien umgerechnet (beschrieben in Abschnitt 4.3).

Um eine hohe Sensitivität zu erhalten, ist somit ein hoher Temperaturkoeffizient bei gleichzeitiger geringer Dämpfung des Resonatormaterials förderlich. Hohe Auslenkungskoeffizienten wie bei Aktuatomaterialien sind für die Sensoranwendung der TFC nicht erforderlich, *de facto* sogar eher nachteilig. Eine starke Auslenkung kann eine verstärkte mechanische Verspannung in den zu untersuchenden Aktivschichten auslösen, was im ungünstigen Fall das kalorimetrische Verhalten eben dieser Aktivschichten beeinflussen und somit die Messergebnisse verfälschen könnte. Für diese Arbeit fiel die Wahl

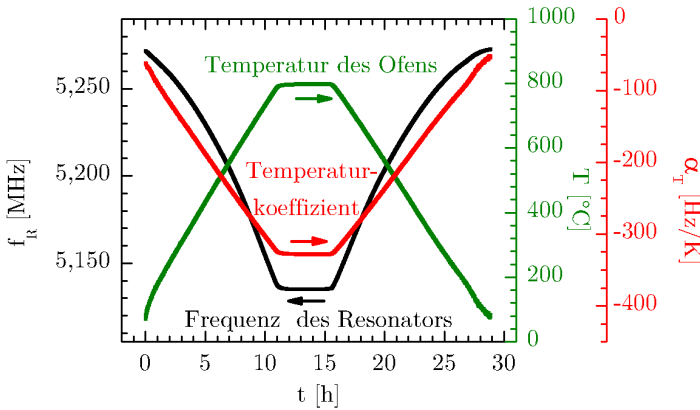
auf LGS-Kristalle im Y-Schnitt, die als Volumenschwinger verwendet werden. Die ausschlaggebenden Aspekte sind in Unterabschnitt 3.2.1 diskutiert.

Die zu untersuchenden Schichten werden direkt auf die Elektrodenfläche und damit den aktiv schwingenden Bereich des LGS-Resonators aufgebracht. Die verwendeten Resonatoren weisen eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität auf, so dass nahezu alle gängigen Verfahren der Dünnschichtabscheidung (Laserablation, Magnetronspütern, Ionenstrahlspütern, Siebdruck . . . ) nutzbar sind.

Der Resonator bildet zugleich den Temperatursensor des Systems. Somit entfällt bei diesem neuartigen kalorimetrischen Ansatz die im Abschnitt 2.1 beschriebene Komplikation, dass die Schichten erst wieder aufwendig abgelöst werden müssten. Ebenso sind keine komplexen Modelle wie bei IC-Kalorimetern oder der TM-DDK erforderlich, um Substrateinflüsse zu kompensieren.

### **Ungestörtes Verhalten eines Resonators**

Abbildung 4.1 zeigt die Resonanzfrequenz eines nur mit Elektroden versehenen LGS-Resonators bei einem typischen Aufheiz- und Abkühlzyklus. Während des kontinuierlichen Aufheizvorganges folgt die Temperatur des Resonators der des Ofens. Die Resonanzfrequenz zeigt einen kontinuierlichen, parabolisch abfallenden Verlauf; beim abschließenden Abkühlen steigt die Resonanzfrequenz im vergleichbaren Maße an, wie sie beim Aufheizen gesunken ist. Eine kurzzeitige, wie für TFC-Messungen typische, Temperaturerhöhung verursacht folglich keine Degradationserscheinungen. Des Weiteren weist der Frequenzgang keine Unregelmäßigkeiten auf. Das bedeutet, weder Resonator- noch Elektrodenmaterial sind von ungewollten Phasenübergängen oder anderen Störungen beeinflusst. Es kann demnach geschlussfolgert werden: Sowohl Resonator- als auch Elektrodenmaterial weisen im betrachteten Messbereich keine Phasenumwandlungen auf. Im Falle einer Abweichung von diesem zu erwartenden Verlauf ist davon auszugehen, dass dies durch einen thermodynamischen Vorgang in der Aktivschicht verursacht wird. Die Kurve auf der äußeren rechten Achse in Abbildung 4.1 gibt den zugehörigen Temperaturkoeffizienten  $\alpha_T$  des Resonators an.

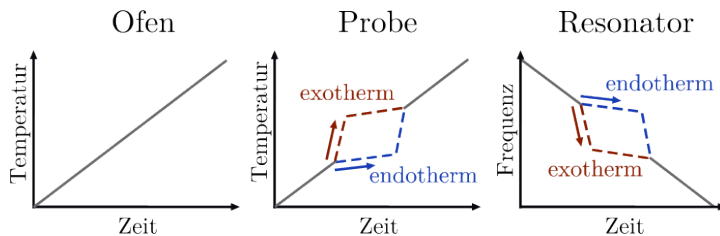


**Abbildung 4.1:** Resonanzfrequenzverlauf eines ungestörten Resonators während des Heizens, isothermer Wartezeit und Abkühlung (linke Achse). Die Ofentemperatur ist auf der inneren rechten Achse aufgetragen. Die Kurve, die zur äußeren rechten Achse gehört, gibt den zugehörigen Temperaturkoeffizienten  $\alpha_T$  des Resonators an.

Ein Frequenzgang, der dem Verhalten des Ofens direkt nachfolgt, wird im Folgenden als „ungestörter Frequenzgang“ bezeichnet.

### Einfluss einer Phasenumwandlung

Eine Phasenumwandlung erzeugt eine Abweichung vom ungestörten Frequenzgang. Abbildung 4.2 zeigt einen schematischen Temperatur- und Resonanzfrequenzverlauf während einer TFC-Messung bei einer auftretenden Phasenumwandlung. Die Umgebung des Resonators wird mittels eines Ofensystems kontinuierlich aufgeheizt (linke Teilgrafik). Bei einem Phasenübergang in der Schicht muss zwischen zwei Fällen unterscheiden: endothermes oder exothermes Verhalten. Beide Fälle sind in Abbildung 4.2, mittlere Teilgrafik, dargestellt. Bei exothermen Prozessen wird Energie freigesetzt. Diese wird auf den Resonator übertragen und führt zu einer verstärkten Temperaturzunahme des Systems. Ein endothermer Prozess absorbiert eine stetige Energiezufuhr zum Voranschreiten der Phasenumwandlung. Diese wird dem Resonator entzogen, wodurch dessen Wärmemengenaufnahme reduziert wird oder er sich sogar leicht abkühlt. Er erwärmt sich somit langsamer als die ihn umgebende Atmosphäre. Im Frequenz-Temperatur-Diagramm bedeutet dies eine Frequenzänderung. Nach Vollendung der Pha-



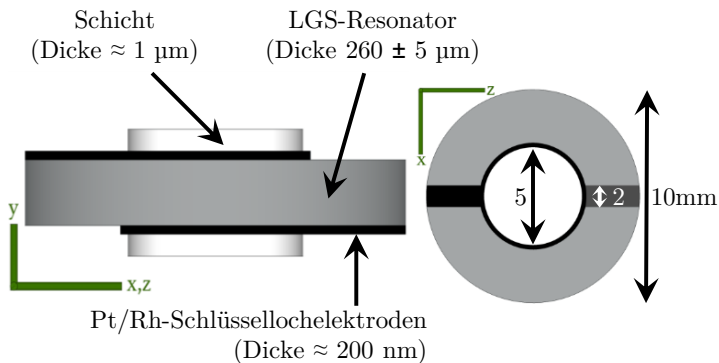
**Abbildung 4.2:** Schematischer Temperatur- und Resonanzfrequenzverlauf während einer TFC-Messung bei Auftreten einer Phasenumwandlung. [67]

senübergänge nähert sich die Temperatur des Resonators wieder dem Verlauf des ungestörten Systems an: Im exothermen Fall erfolgt eine reduzierte Temperatureaufnahme; im endothermen Fall eine verstärkte, die sukzessive abnimmt, bis sie wieder mit der Heizrate des Ofensystems übereinstimmt (zu beiden Fällen vgl. Abbildung 4.2, mittlere Teilgrafik). Dieses veränderte Temperaturverhalten lässt sich eins-zu-eins auf den Resonanzfrequenzverlauf (rechte Teilgrafik) übertragen, wenn man vom umgekehrten Vorzeichen auf Grund des negativen Temperaturkoeffizienten von LGS absieht. Diese direkte Abhängigkeit von Temperatur und Resonanzfrequenz ist im Vergleich der mittleren und rechten Teilgrafiken von Abbildung 4.2 deutlich ersichtlich.

## 4.2 Dünnschichtkalorimeter – Aufbau des Messsystems

Kernkomponente des Dünnschichtkalorimeters ist der mit schlüssellochförmigen Elektroden<sup>1</sup> versehene piezoelektrische LGS-Resonator<sup>2</sup>. Auf diese wird das Aktivmaterial abgeschieden. Hierbei gilt es zu beachten, dass das Aktivmaterial nicht über die Elektroden hinausragt, um eventuelle negative Nebeneffekte zu vermeiden (z. B. Leitfähigkeitsänderungen in der Aktivschicht, die zu einer Vergrößerung der Elektrodenfläche führen). Ein Schema eines beschichteten Resonators, wie er bei TFC-Messungen zum Einsatz kommt, ist in Abbildung 4.3 skizziert. Resonatoren dieser Art fungieren als planare Temperatursensoren im TFC-System.

Nach Möglichkeit erfolgt eine Deposition des Aktivmaterials beidseitig mit nahezu identischen Schichtdicken. Hierdurch wird die Auswirkung mechanischer Verspannungen, die mit einer Phasenumwandlung möglicherweise einhergehen, minimiert. Es lässt sich nicht ausschließen, dass einseitige Beschichtungen in einer Biegespannung resultieren können. Diese könnte sich als eine Frequenzverschiebung auf den Resonator auswirken, die nur sehr schwer von der kalorimetrisch induzierten Frequenzabweichung zu trennen wäre. Bei einer symmetrischen Beschichtung kompensieren sich die Biegespannungen beider Seiten und sollten diesen Einfluss minimieren.



**Abbildung 4.3:** Schema eines mit Elektroden und Aktivmaterial beschichteten LGS-Resonators mit Bemaßungen (links: Querschnitt; rechts: Aufsicht). [67]

<sup>1</sup>Pt oder PtRh, Dicke: 200 nm, Durchmesser: 5 mm; Stegbreite: 2 mm

<sup>2</sup>Y-Schnitt, Durchmesser: 10 mm, Dicke:  $\approx 260$   $\mu\text{m}$ , Resonanzfrequenz bei RT:  $\approx 5,2$  MHz, Volumenschwinger

Des Weiteren ist bei der Beschichtung darauf zu achten, dass die Aktivschichten die Elektrodenfläche nicht überlappen. Würde beispielsweise ein Metalloxid über den Elektrodenrand hinaus abgeschieden und in einer reduzierenden Atmosphäre erhitzt, so könnte es seine Leitfähigkeitseigenschaften ändern, indem es durch partielle Reduktion zu seinem elementaren Metall wird. Wird die Aktivschicht leitend, so vergrößert sich die aktive Elektrodenfläche und führt zu veränderten Resonanzeigenschaften [68, 69]. Diese sind in der Regel nicht mehr von Frequenzänderungen zu unterscheiden, die durch thermodynamischen Effekte verursacht werden. Daher wird zur Prävention ein leicht reduzierter Aktivschichtdurchmesser von 4,9 mm verwendet (Elektroden Durchmesser: 5,0 mm), der einen leichten Positionierungsspielraum gestattet.

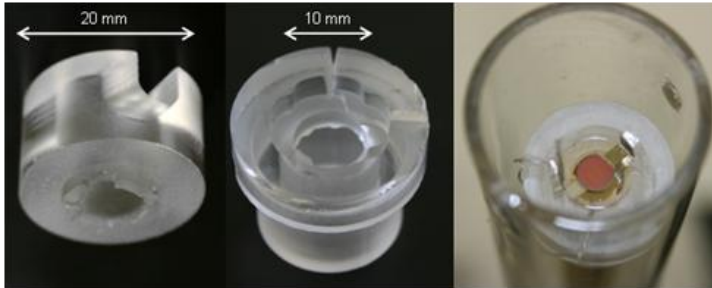
Der Resonator wird in eine passgenau gefertigte, zweiteilige Aufnahme aus Quarzglas eingelegt, die einen präzisen und reproduzierbaren Einbau des Resonators auch z. B. innerhalb einer Handschuhbox ermöglicht. Die elektrische Kontaktierung erfolgt mittels Platindrähten (Durchmesser: 0,3 mm), an deren Enden Platinfähnchen angeschweißt sind. Über einen Federmechanismus im Boden des TFC-Systems werden Resonator und Kontaktfähnchen zwischen den beiden Quarzglasschalen eingeklemmt, so dass auch bei thermischer Ausdehnung während der Messung stets ein nahezu konstanter Anpressdruck auf den Resonator wirkt. Die Kraft wirkt außerhalb der angeregten Fläche, um Störungen der Resonanzfrequenz zu vermeiden. Dabei hat der Resonator nur an vier schmalen Unterstützungspunkten (je circa  $1,5 \text{ mm}^2$ ) Kontakt zu Ober- bzw. Unterschale. Geringe Kontaktflächen vermeiden zum einen die mechanische Dämpfung des Resonators und reduzieren zum anderen die thermische Kopplung des Systems Resonator/Schicht mit dem Probenhalter. Fotos dieser mittels Ultraschallfräse EROSONIC UST-300 (DAMA TECHNOLOGIES AG, Schweiz) gefertigten Probenhalterung sind in Abbildung 4.4 präsentiert.

Der Probenhalter bildet die Spitze eines gasdichten Messkopfes und ist auf eine Aluminiumoxid-Multikapillare aufgesteckt, durch die die Platindrähte nach unten geführt werden. Zusätzlich wird durch diese Kapillare ein Thermoelement Typ S<sup>3</sup> geführt, dessen Kontaktperle in unmittelbarer Nähe unterhalb des Resonatormittelpunktes liegt (Abstand circa 1 mm). Hierüber

---

<sup>3</sup>positiver Schenkel: Reines Pt; negativer Schenkel: Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>





**Abbildung 4.4:** Zweiteilige Probenaufnahme des Dünnschichtkalorimeters aus Quarzglas; mittels Ultraschallfräse passgenau auf die Bemaßungen der Resonatoren gefertigt (links: Oberschale; Mitte: Unterschale; rechts: Unterschale mit beschichtetem Resonator, eingebaut im Messkopf). [70]

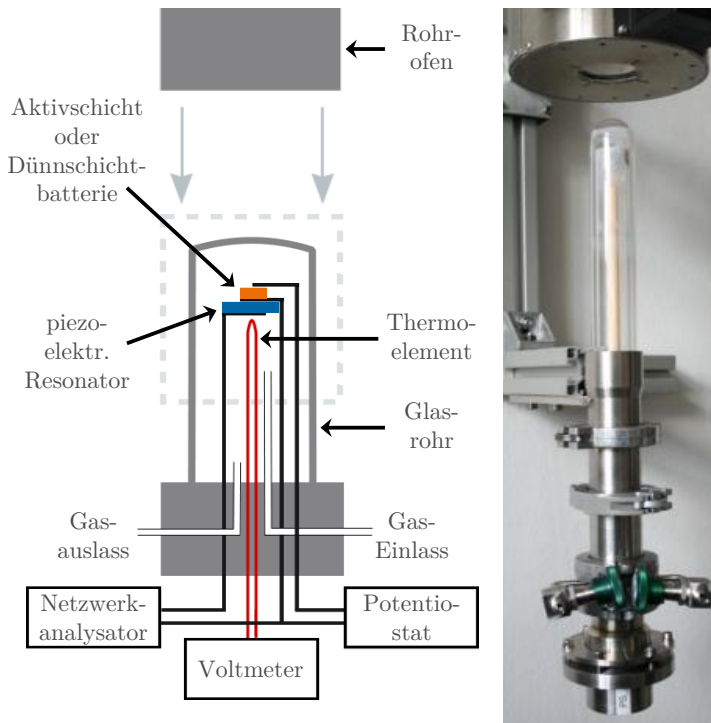
wird die annähernde Temperatur des Systems bestimmt. Sowohl elektrische Kontaktierungen als auch das Thermoelement werden über gasdichte BNC-Buchsen im kalten Bereich des Systems ausgeführt.

Das beschriebene Trägersystem für die Resonatoren wird in einem halbgeschlossenen Quarzglasrohr installiert, welches über Kleinflansch-Dichtungen gasdicht am Unterbau des TFC-Systems verankert wird. Im unteren Bereich sind zwei SWAGELOK-Ventile angebracht, um das Kalorimeter mit einem Massenflussregler für Laborgase oder einer Vakuumpumpe zu verbinden. Dies ermöglicht Messungen unter definierten Gasatmosphären, aber auch den Atmosphärenwechsel oder eine gezielte Variation der Gaszusammensetzung während einer Messung. Weiterhin kann hierüber der Ausdehnung von Gasen unter Temperatureinwirkung Rechnung getragen werden, da über die Gasein- und -auslassventile ein Druckausgleich ermöglicht wird. Es wird somit für stabile Umgebungsbedingungen während der Messung gesorgt und isobare Messungen sind über den gesamten Temperaturbereich realisierbar.

Das gesamte TFC-System kann, ohne es zu öffnen, in eine Handschuhbox ein- und ausgeschleust werden. Hier kann es geöffnet werden, um es beispielsweise mit Proben zu bestücken, die nur in einer Inertgasatmosphäre stabil sind. Zur Messung wird es in eine Wandhalterung eingehängt, die mit einem vertikal verfahrbaren Rohrofen FRH-42/100/1100, (LINN HIGH TERM, Deutschland) verbunden ist. Dieser ist bis 1100 °C betreibbar und wird zentral über dem Oberteil des TFC-Systems positioniert, welches aus

hochtemperaturstabilem Aluminiumoxid und Quarzglas besteht.

Abbildung 4.5 zeigt ein Foto des TFC-Systems mit hochgefahrenem Rohr-  
ofen sowie ein Schema des Systemquerschnitts.



**Abbildung 4.5:** Dünnschichtkalorimeter (Thin-Film Calorimeter, TFC) auf der Basis piezoelektrischer planarer Temperatursensoren mit vertikal verfahrbarem Rohr-Ofen (links: Schema der Querschnittszeichnung; rechts: Foto des Messaufbaus). In dem Schema ist die Anschlussvariante für die *In-situ*-Vermessung von Batteriezellen eingezeichnet. Im Falle einer reinen Materialanalyse entfällt der Anschluss des Potentiostaten. (verändert nach [71])

### 4.2.1 Messwertaufnahme

Die folgenden Messgrößen werden aufgenommen: die Spannung des Thermoelementes, die Impedanz in der Nähe der Resonanzfrequenz und Strom-Spannungs-Kennlinien. Im Standardbetrieb der TFC werden nur die ersten beiden Messgrößen aufgenommen. Strom-Spannungs-Kennlinien werden nur bei *In-situ*-Messungen von Batteriezellen zusätzlich aufgenommen:

#### **Thermospannung: Digitales Voltmeter DVM 2000 (KEITHLEY, USA)**

Zum Auslesen der Spannung des Thermoelementes Typ S wird ein digitales Voltmeter mit 6 1/2 Stellen verwendet. Die Spannung  $U$  [mV] kann über ein Polynom 9. Grades in einen Temperaturwert  $\Delta T$  [K] umgerechnet werden. Die entsprechenden Koeffizienten sind in [72] aufgelistet.

Typ-S-Thermoelemente zeichnen sich durch eine hohe Sensitivität auch bei kleinen Temperaturänderungen aus. Allerdings detektieren sie immer nur den Temperaturunterschied zwischen Kontaktperle und den offenen Kontaktspitzen. Um eine Absoluttemperatur zu erhalten, muss zusätzlich die Temperatur der Schenkelenden bestimmt werden. Dieses wird durch ein zusätzliches Widerstandsthermometer Typ Pt100 realisiert, welches im Fuße des Dünnschichtkalorimeters in direkter Nähe der Kontaktbuchsen angebracht ist. Es ist an einen zusätzlichen Kanal des Voltmeters angeschlossen. Der Widerstand wird gemessen und in eine Absoluttemperatur umgerechnet. Die Umrechnungsformel ist in [73] angegeben.

#### **Impedanzspektroskopie: Netzwerkanalysator E5100A (HP, USA)**

Mittels eines (Hochgeschwindigkeits-)Netzwerkanalysators (NWA)<sup>4</sup> werden Frequenzspektren in der Nähe der Resonanzfrequenz aufgenommen. Der verwendete NWA misst in Transmission mit angeschlossenem Leistungsteiler 11850C (AGILENT, USA) gegen eine interne Referenz. Diese Technik ist selbst auf stark gedämpfte Resonatorsysteme anwendbar, die selbst keine Oszillationen mehr in einer Oszillatorschaltung aufweisen. Diese Art der Messwertaufnahme erfordert allerdings eine Kalibrierung des Messequipments. Diese findet in drei Schritten gemäß dem

---

<sup>4</sup>Messbereich: 10 kHz bis 180 MHz; maximal 1600 Datenpunkte pro Spektrum; 40  $\mu$ s pro Datenmesspunkt

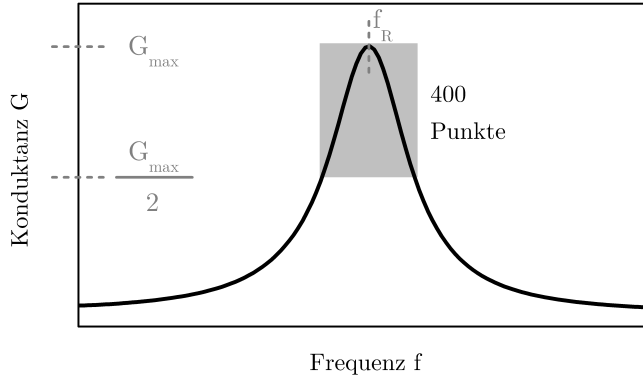
OSL-Prinzip<sup>5</sup> statt [74, 75]. Die Messung des offenen Kontaktes dient der Ermittlung der Streukapazität des Aufbaus. Um die Impedanzen des Messsystems (Leitungswiderstände, Kontaktstellen) zu bestimmen, wird eine Kurschlussmessung durchgeführt. Die alleinige Offen-/Kurzschlusskalibrierung kann Messfehler, die durch komplexe Restgrößen hervorgerufen werden, nicht ausreichend kompensieren. Daher wird eine zusätzliche Kalibrationsmessung mit einem definierten Lastwiderstand durchgeführt. Diese OSL-Kalibrierung ist eine effektive Methode, um Messfehler in komplexen Systemen zu kompensieren [74].

Um bei der Kurzschlussmessung die Dimension des später eingebauten LGS-Resonators sowie die Übergangskontaktstellen der Elektroden besser zu simulieren, wird eine Brücke aus Platinfolie eingesetzt, anstatt die Kontakte direkt miteinander zu verbinden. Für die Kalibrierung mit einem Lastwiderstand wird stets derselbe  $47\ \Omega$ -Widerstand verwendet, um eine Vergleichbarkeit der Kalibrierungen zu gewährleisten. Impedanzspektren in der Nähe der Resonanz werden kontinuierlich aufgenommen und direkt in Leitfähigkeitsspektren konvertiert [76]. Die Aufnahme der Frequenzspektren erfolgt mit einem in der Arbeitsgruppe geschriebenen Programm, welches sowohl Resistanz  $R$  (Wirkwiderstand) als auch Reaktanz  $Y$  (Blindwiderstand) in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz  $f$  erfasst.

Für eine hohe Auswertegenauigkeit der Lage der Resonanzfrequenz wird eine ausreichende Punktdichte um das Amplitudenmaximum herum benötigt. Gleichzeitig darf für eine automatisierte Messbereichsverfolgung der betrachtete Frequenzbereich nicht zu klein gewählt werden, damit sprunghafte Frequenzverschiebungen durch z. B. Phasenumwandlungen nicht aus dem Messfenster herauslaufen. Erfahrungswerte zeigen, dass hier ein Frequenzbereich von 120 kHz bis 160 kHz erforderlich ist, um stets eine sichere Frequenzverfolgung auch bei hohen Temperaturen zu gewährleisten. Eine ausreichend hohe Punktdichte über diesen gesamten Frequenzraum erhöht jedoch drastisch die Messzeit pro Spektrum. Um diesen für TFC-Messungen nachteiligen Effekt zu vermeiden, wird über das Programm zur Datenaufnahme eine zweistufige Messprozedur initiiert (vgl. Abbildung 4.6): Nach einer groben Übersichtsmessung, die der Frequenzverfolgung dient,

---

<sup>5</sup>OSL: Open-Short-Load; Open = Offener Kontakt; Short = Kurzschluss; L = definierter Lastwiderstand.



**Abbildung 4.6:** Zweistufige Messprozedur bei TFC-Messungen: Das Vollbild zeigt das Übersichtsspektrum. Grau hinterlegt ist der Bereich des sich anschließenden  $G_{\max}$ -Spektrums. [67]

wertet das Programm automatisch dieses soeben aufgenommene Spektrum nach dem Gesichtspunkt des maximalen Konduktanzwertes aus. Die Frequenzen, an denen der Konduktanzwert die Hälfte des Maximums<sup>6</sup> annimmt, werden als Anfangs- und Endfrequenz einer zweiten, exakten Messung rund um  $G_{\max}$  gesetzt. Dies ist durch den grau hinterlegten Bereich in Abbildung 4.6 angezeigt. Diese  $G_{\max}$ -Spektrums werden nach Abschluss der TFC-Messung mittels eines weiteren in der Arbeitsgruppe geschriebenen Programms ausgewertet, indem ein automatisierter Lorentz-Fit zur Bestimmung von  $f_R$  angesetzt wird. Die so ermittelten Daten  $f_R(T)$  werden zur weiteren Datenauswertung und Ermittlung von Phasenumwandlungen herangezogen (vgl. das folgende Teilkapitel 4.3).

Das Programm zur Datenaufnahme realisiert zudem eine automatische Verfolgung der Resonanzfrequenz. Als Punkt des Spektrums, welcher verfolgt werden soll (Center-Frequenz  $f_{\text{Center}}$ ), wird der Mittelwert der Frequenzen von Impedanzminimum und -maximum gewählt. Dieser wird als Mittelpunkt des folgenden Spektrums  $n+1$  gesetzt.

$$f_{\text{Center},n+1} = \frac{1}{2}(f(|Z|_{\min,n}) + f(|Z|_{\max,n})) \quad (4.1)$$

<sup>6</sup>A priori ist dieser Wert im Programm von 0% bis 100% frei einstellbar. Für die in Kapitel 6 präsentierten Messungen wurde jedoch in der Regel ein Wert von 50% angewandt.

Diese Definition ist sinnvoll, da die Spektren sich bei höheren Temperaturen wegen stärkerer elektromechanischer Verluste verbreitern. Diesem Effekt kann hiermit Rechnung getragen werden und die automatisch verfolgten  $G_{\max}$ -Spektren zeigen immer den kompletten Lorentz-artigen Verlauf der Konduktanz.

Die Aufnahme eines kompletten, zweistufigen Spektrums – und damit eines Datenpunktes für die TFC-Messung – dauert inklusive Übertragung der Daten zum Messrechner etwa 2 s. Bei stärker verrauschten oder stärker gedämpften Resonatoren muss die Bandweite etwas erhöht werden, um die Qualität der Spektren zu verbessern. Dies führt zu einer etwas reduzierten Messgeschwindigkeit. Abstraten von circa 0,3 Hz bis 0,5 Hz sind jedoch in der Regel immer realisierbar. Bei typischen Heizraten von  $1 \text{ K min}^{-1}$  entspricht dies einer Datenwertaufnahme von etwa 20–30 Spektren pro 1 Kelvin. Des Weiteren wird unter diesen Bedingungen die Temperatur während der Aufnahme eines Spektrums als konstant angesehen.

#### **Strom-Spannungs-Kennlinien: Potentiostat SI 1287 (SOLARTRON, USA)**

Mittels des Potentiostaten lassen sich die elektrochemischen Vollzellen während der *In-situ*-Messungen zyklieren. Er ist in zwei Messmodi betreibbar: CV (Constant Voltage, konstante Spannung) oder CC (Constant Current, konstanter Strom). In dieser Arbeit wird nur der CV-Modus zur Aufnahme der Lade-/Entladekurven verwendet. Die Zellen werden zwischen zwei Spannungen zyklert. Dabei wird die Spannung in konstanten Zeitabständen (typischerweise 0,5 s) schrittweise um einen konstanten Spannungswert erhöht. Der an dem jeweiligen Datenpunkt anliegende Strom wird als Messsignal aufgenommen.

### 4.2.2 Durchführung der Messungen

Um alle im Messbereich auftretenden Phasenumwandlungen detektieren zu können, werden die TFC-Messungen je nach Messmodi unter Anlage einer konstanten Heizrate oder bei möglichst isothermen Bedingungen ausgeführt. Bei ersterem sollte auf zwischenzeitliche Abkühlschritte verzichtet werden, um Verfälschungen der Messergebnisse zu vermeiden. Folglich können Strukturuntersuchungen an den auf Resonatoren abgeschiedenen Schichten nur nach Abschluss der TFC-Messung durchgeführt werden; in der Regel besteht so nur Zugriff auf die zuletzt ausgebildete Phase. Vorherige Phasen, die sich bei niedrigeren Temperaturen gebildet haben, werden an Hand von Referenzproben (Substrate: Edelstahl oder Si-Wafer) untersucht. Bei den Heizraten haben sich recht moderate Werte von circa  $1 \text{ K min}^{-1}$  bewährt: Die Messungen finden einerseits nahe am thermodynamischen Gleichgewicht statt und andererseits ermöglicht eine langsamere Temperatursteigerung eine Aufnahme von mehr Datenpunkten und somit eine höhere Genauigkeit. Ein Hauptaspekt, warum bei DDK-Messungen höhere Heizraten gefahren werden, liegt in der thermischen Drift des Messsystems. Dieser Nachteil ist bei der TFC in der Art nicht existent, da der LGS-Resonator gleichzeitig als Substrat und Temperatursensor fungiert.

Die konkreten Messparameter, die bei „Messungen mit konstanten Temperaturrampen“ und „Isothermen Messungen an Festkörper-Dünnschichtbatterien“ zum Einsatz kommen, sind Abschnitt 5.5 zu entnehmen.

### 4.3 Datenauswertung der Dünnschichtkalorimetrie

Der hier vorgestellte Ansatz der Datenauswertung betrachtet Phasenumwandlungen als Störungen im Frequenzgang des Resonators. Der nahezu parabolische Temperaturverlauf eines Resonators repräsentiert hierbei das ungestörte System.

Um die Enthalpie einer Phasenumwandlung zu bestimmen, wird die Energieaufnahme des beschichteten Resonators pro Zeiteinheit direkt vor der Phasenumwandlung (ungestörter Fall) mit der während der Phasenumwandlung umgesetzten Energie (gestörter Fall) verglichen. Abbildung 4.7 zeigt einen schematischen Frequenzgang einer exothermen Phasenumwandlung. Das Messsignal wird in einem Temperaturbereich von circa 50 K direkt vor der Phasenumwandlung mittels einer quadratischen Funktion angefitet. Dieser Fit wird über die Phasenumwandlung hinweg extrapoliert (parabolische Fitkurve in Abbildung 4.7). Im Idealfall läuft die induzierte Störung nach Durchlaufen der Phasenumwandlung wieder auf den ursprünglichen Frequenzgang zurück. Diese Extrapolation wird als Referenzfrequenz des ungestörten Systems angesehen. Die Temperatur  $T_{\text{PU}}$ , an der die Phasenumwandlung startet, wird durch die beginnende Abweichung der experimentellen Daten von der extrapolierten Fitkurve angezeigt. Um die Frequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{PU}}$  zu bestimmen, wird die Relaxation des Resonators nach Vollendung der Phasenumwandlung betrachtet. Da er nur einen Messwertbereich von wenigen Kelvin umfasst, kann hier ein simpler linearer Fit (lineare Fitkurve in Abbildung 4.7) angesetzt werden.

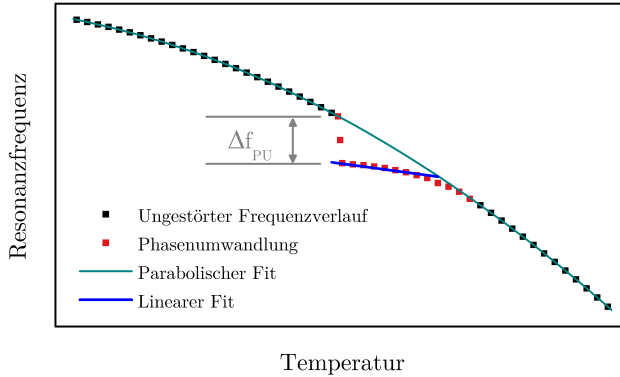
Aus Frequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{PU}}$  und Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz  $\alpha_T$  ergibt sich die charakteristische Temperaturänderung  $\Delta T_{\text{PU}}$ , die von der beobachteten Phasenumwandlung ausgeht:

$$\Delta T_{\text{PU}} = \frac{1}{\alpha_T} \Delta f_{\text{PU}} = \frac{1}{\alpha_T} \left( f_{\text{linearer Fit}}(T_{\text{PU}}) - f_{\text{parabolischer Fit}}(T_{\text{PU}}) \right) \quad (4.2)$$

Eine Einbeziehung der Wärmekapazität des Resonators  $q_{\text{Res}}$  resultiert in der Wärmemenge  $\Delta Q_{\text{PU}}$ , die durch die Aktivschicht generiert (exothermer Prozess) oder aufgenommen wird (endothermer Prozess):

$$\Delta Q_{\text{PU}} = \Delta T_{\text{PU}} q_{\text{Res}} \quad (4.3)$$





**Abbildung 4.7:** Schema eines idealisierten Frequenzverlaufes einer exothermen Phasenumwandlung während einer TFC-Messung. [70]

Zu  $q_{\text{Res}}$  tragen die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_{p,i}$  und Massen  $m_i$ , der Komponenten des kalorimetrischen Sensors ( $i = \text{LGS-Resonator, PtRh-Elektroden, Aktivschicht}$ ) bei:

$$q_{\text{Res}} = \sum_i c_{p,i} m_i = c_{p,\text{LGS}} m_{\text{LGS}} + c_{p,\text{PtRh}} m_{\text{PtRh}} + c_{p,\text{Schicht}} m_{\text{Schicht}} \quad (4.4)$$

Zwei Punkte müssen an dieser Stelle bedacht werden: Erstens, die spezifische Wärmekapazität von zu untersuchenden Materialien ist im Allgemeinen unbekannt. In diesem Fall kann der letzte Summationsterm nicht errechnet werden. Liegen genügend Informationen über vergleichbare Materialien oder die Edukte vor, so kann er näherungsweise geschätzt werden<sup>7</sup>. Diese Berechnungsunsicherheit ist jedoch nur ein geringer Nachteil. Aus Messungen und Berechnungen an den Referenzmaterialien Zinn und Aluminium (vgl. Abschnitt 6.2), deren  $c_p$ -Werte sehr gut bekannt sind [77], lässt sich der Fehler abschätzen. Er beträgt lediglich etwa 1 % des absoluten Fehlers, selbst wenn dieser letzte Term komplett ausgelassen wird. Diese geringe Abweichung liegt zudem immer noch im Rahmen der Messunsicherheit etablierter kalorimetrischer Techniken [78].

<sup>7</sup>Vergleichbare Materialien: Wahl des Materials, das in anderen physikalisch/chemischen Eigenschaften das ähnlichste Verhalten zeigt; Edukte: Existieren kalorimetrische Daten der Ausgangsverbindungen, dann sind Simulationen der Werte z. B. mittels Neumann-Kopp-Relation möglich. Weitere Details zur Neumann-Kopp-Relation sind in Abschnitt 3.3 angegeben.

Zweitens muss berücksichtigt werden, dass die effektive Masse des LGS-Resonators auf das piezoelektrisch angeregte Volumen reduziert ist. Dieser Ansatz ist gerechtfertigt, wenn die Wärmeflüsse innerhalb des Resonators mit berücksichtigt werden (siehe nächster Unterabschnitt 4.3.1).

Aus der für die jeweilige Phasenumwandlung charakteristischen Wärmemenge  $\Delta Q_{\text{PU}}$  und der Aktivschichtmasse  $m_{\text{Schicht}}$  berechnet sich die Enthalpie  $\Delta H$ :

$$\Delta H = - \frac{\Delta Q_{\text{PU}}}{m_{\text{Schicht}}} \quad (4.5)$$

### 4.3.1 Wärmeflüsse innerhalb eines Resonators

Das zugrundeliegende Modell basiert auf der Aufteilung eines beschichteten Resonators in die Bereiche (i) Aktivschicht, (ii) piezoelektrisch angeregtes Resonatorvolumen zwischen den Elektroden und (iii) äußeres Resonatorvolumen (Abbildung 4.8). Veränderungen der Resonatortemperatur resultieren hauptsächlich aus Wärmeflüssen über folgende vier Pfade:

#### (1) Wärmefluss von der Atmosphäre zur Aktivschicht

Da die Atmosphäre innerhalb des Ofens kontinuierlich und nahe am thermodynamischen Gleichgewicht aufgeheizt wird, erhöht sich auch die Temperatur der Aktivschicht kontinuierlich, solange keine Phasenumwandlung einsetzt. Im Falle einer exothermen Phasenumwandlung steigt sie sprunghaft an; tritt eine endotherme Phasenumwandlung auf, so verzögert sich der Temperaturanstieg der Schicht.

#### (2) Wärmefluss von der Aktivschicht zum angeregten Resonatorvolumen

Die Wärme wird zum Resonator weiter transportiert. Im Falle einer endothermen (exothermen) Phasenumwandlung in der Schicht wird der Wärmefluss zum Resonator reduziert (erhöht). Dies beeinflusst direkt und nahezu instantan die Temperatur des Resonators, was der detektierte Effekt ist. Der Resonator ist somit nicht nur Substrat, sondern gleichzeitig planarer Temperatursensor. Diesem Phänomen ist es zu verdanken, dass dieses neuartige Messverfahren in der hier beschriebenen Weise funktionieren kann. Auf Grund des relativ geringen Volumens der Elektroden und wegen der hohen thermischen Leitfähigkeit von PtRh, werden hierbei LGS-Kristall und Elektroden als eine Einheit betrachtet.

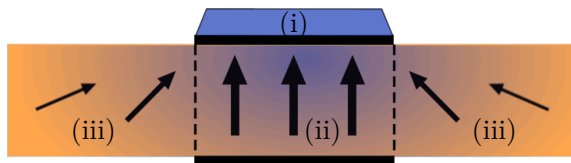


Abbildung 4.8: Wärmeflüsse innerhalb eines Resonators. (verändert nach [67])

**(3) Wärmefluss von der Atmosphäre zum äußeren Resonatorvolumen**

Volumen (*iii*) ist nicht von der Aktivschicht bedeckt. Wenn es keinen lateralen Wärmetransfer (wie unter (4) beschrieben) gäbe, würde dieser Bereich direkt der Atmosphärentemperatur folgen und konstant aufgeheizt werden.

**(4) Lateraler Wärmefluss vom äußeren zum angeregten Resonatorvolumen**

Als letzter Anteil muss der laterale Wärmefluss innerhalb des Resonators berücksichtigt werden. Wenn die Temperaturzunahme im Volumenbereich (*ii*) verzögert (endotherm) bzw. verstärkt wird (exotherm), entsteht ein Temperaturgradient zwischen den Volumen (*ii*) und (*iii*). Auch wenn Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit der LGS-Kristalle präzise bekannt sind, wären die Beiträge des Wärmetransfers (Konvektion, Dissipation, Wärmestrahlung . . .) an den Oberflächen und Grenzschichten immer noch äußerst schwer zu bestimmen. Um den Einfluss von Wärmefluss (4) dennoch präzisieren zu können, wird ein effektives aktives Resonatorvolumen angenommen, welches größer als das angeregte Volumen (*ii*) sein muss.

**Effektive Masse eines Resonators**

Die derzeit verwendete Methode der Datenevaluation nutzt das Volumen (*ii*) in Verbindung mit der spezifischen Wärmekapazität als Basis zur Berechnung der thermischen Eigenschaften des Resonators. Die Wärmekapazität des Resonators  $q_{\text{Res}}$  setzt sich aus den Systemkomponenten angeregtes Volumen des LGS-Resonators und Elektroden zusammen (vgl. Gleichung 4.4). Die effektive Masse  $m_{\text{Res}}^{\text{eff}}$  errechnet sich hierbei als das Produkt aus effektiver Elektrodenfläche  $A_E$ , Resonatordicke  $d_{\text{Res}}$  und Dichte  $\rho_{\text{Res}}$ . Der letztere Faktor ist eine Materialkonstante, die Dicke ein direkt messbarer Parameter. Die effektive Fläche ist ein Parameter, der eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Resonatoren mit Dimensionen wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, weisen bei Raumtemperatur ein Verhältnis von effektiver zu geo-

metrischer Elektrodenfläche  $A_E/A_R$  von etwa 0,47 auf. Dieser Wert sinkt mit steigender Temperatur. Er kann bestimmt werden, indem das physikalische Modell an die Daten der Resonanzspektren angefügt wird [46, 48]. Für die in dieser Dissertation verwendeten Resonatoren wird die effektive Fläche  $A_E$  für verschiedene Temperaturen zwischen RT und 645 °C bestimmt. Am Schmelzpunkt von Zinn ergibt sich damit ein Wert von  $A_E/A_R = 0,42$  und in der Nähe des Aluminium-Schmelzpunktes von 0,34. Im betrachteten Temperaturbereich kann  $A_E/A_R$  als eine lineare Funktion beschrieben werden. Es gilt der folgende temperaturabhängige Zusammenhang:

$$A_E/A_R(T) = 0,47 - 2,04 \times 10^{-4} T \quad (4.6)$$

Die Temperatur  $T$  wird hierbei in der Celsius-Skala angegeben. Somit gilt allgemein für die temperaturabhängige effektive Masse:

$$m_{\text{Res}}^{\text{eff}}(T) = [A_E/A_R](T) A_R d_{\text{Res}} \rho_{\text{Res}} \quad (4.7)$$

### 4.3.2 Massenbestimmung der Aktivschichten

Wie aus Gleichung 4.5 zu ersehen, ist es, um genaue Werte für die Enthalpien zu ermitteln, nicht ausreichend  $\Delta Q_{\text{PU}}$  möglichst genau zu bestimmen. Die Kenntnis der exakten Aktivschichtmasse ist ein weiterer entscheidender Faktor. Hierbei zeigt sich ein großer Vorteil des hier vorgestellten Systems: Die Masse kann direkt und hochpräzise mit Hilfe des TFC-Resonators bestimmt werden, indem der Resonator vor ( $f_{\text{R, unbeschichtet}}$ ) und nach der Schichtabscheidung ( $f_{\text{R, beschichtet}}$ ) im Mikrowaagemodus betrieben wird. Bedingt durch die Massebelastung  $\Delta m$  erfolgt eine Verschiebung der Resonanzfrequenz  $\Delta f_{\text{Masse}}$ , die sich sehr exakt ermitteln und mittels Sauerbrey-Gleichung in die Schichtmasse  $m_{\text{Schicht}}$  umrechnen lässt [47, 46] (hierbei steht  $A_{\text{R}}$  für die Elektrodenfläche,  $\rho_{\text{LGS}}$  für die spezifische Dichte und  $d_{\text{LGS}}$  für die Dicke des LGS-Resonators):

$$m_{\text{Schicht}} = \Delta m = A_{\text{R}} \rho_{\text{LGS}} d_{\text{LGS}} \frac{\Delta f_{\text{Masse}}}{f_{\text{R, unbeschichtet}}} \quad (4.8)$$

mit:

$$\Delta f_{\text{Masse}} = f_{\text{R, unbeschichtet}} - f_{\text{R, beschichtet}} \quad (4.9)$$

Wie in Abschnitt 3.1 ausgeführt, genügt diese einfache Form für Massebelastungen bis 2 % und damit den Anforderungen dieser Arbeit<sup>8</sup>.

---

<sup>8</sup>In Bezug auf die hier verwendeten Resonatoren entspricht dies Schichtdicken von maximal 5,5  $\mu\text{m}$ .

## 4.4 Genauigkeit der Enthalpie- und Temperaturbestimmung

### Empfindlichkeit

Um die Empfindlichkeit des neuen Messsystems abzuschätzen, müssen neben den Genauigkeiten der verwendeten Messgeräte vor allem die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz von LGS, das Frequenzrauschen des Resonators im Messaufbau, sowie typische Heizraten in die Berechnungen mit einbezogen werden.

Die Dämpfung unbeschichteter LGS-Resonatoren ist vergleichsweise gering, so dass ihre Resonanzfrequenzen bei 600 °C mit einer Genauigkeit von  $\pm 2,5$  Hz und bei 1000 °C immer noch mit  $\pm 4$  Hz bestimmt werden können [46]. Die Charakterisierungen der Reinstmetalle Zinn und Aluminium (Abschnitt 6.2) werden mit einer typischen, kontinuierlichen Heizrampe von  $1 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt. Sie zeigen, dass der Messaufbau eine Unsicherheit in der Frequenzbestimmung von

$$\Delta f_{\text{R}} \leq 6 \text{ Hz} \quad (4.10)$$

für beschichtete TFC-Resonatoren besitzt.

Bei 200 °C weist ein LGS-Resonator eine Temperaturabhängigkeit  $\alpha_T$  von

$$\alpha_T = \Delta f / \Delta T \approx 100 \text{ Hz K}^{-1} \quad (4.11)$$

auf (vgl. Abbildung 4.1). Somit ist das Limit der Temperrauflösung  $\Delta T_{\text{min}}$ :

$$\Delta T_{\text{min}} = \frac{\Delta f_{\text{R}}}{\alpha_T} = \frac{6 \text{ Hz}}{100 \text{ Hz K}^{-1}} = 60 \text{ mK} \quad (4.12)$$

Der Beitrag  $\Delta T_{\text{min}}$  muss doppelt in die weitere Berechnung eingehen, da er bei beiden Frequenzbestimmungen,  $f_{\text{linear}}(T_{\text{PU}})$  und  $f_{\text{parabolisch}}(T_{\text{PU}})$ , unabhängig eingeht, und damit die Bestimmung der Temperaturen an diesen Punkten gleichermaßen beeinflusst. Ausgehend von einer effektiven Resonatormasse von  $m_{\text{LGS}}^{\text{eff}} = 12,4 \text{ mg}$  und einer spezifischen Wärmekapazität von  $c_{p, \text{LGS}}^{200^\circ\text{C}} = 0,48 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , kann eine Wärmekapazität des Resonators  $q_{\text{Res}}$

bestimmt werden:

$$q_{\text{Res}} = m_{\text{LGS}}^{\text{eff}} c_{p, \text{LGS}}^{200^\circ\text{C}} = 12,4 \text{ mg} \cdot 0,48 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} = 5,9 \text{ mJ K}^{-1} \quad (4.13)$$

Somit ergibt sich ein Auflösungsvermögen  $\Delta Q_{\text{PU}, \text{min}}$  der TFC von:

$$\Delta Q_{\text{PU}, \text{min}} = 2 \Delta T_{\text{min}} q_{\text{Res}} \stackrel{\text{Gleichung 4.12}}{\approx} \stackrel{\text{Gleichung 4.13}}{0,7 \text{ mJ}} \quad (4.14)$$

Die Enthalpie ist die auf die Masse der Schicht normierte Wärmemenge. Es kann somit keine allgemeine Empfindlichkeit für die Enthalpie angegeben werden, da sich diese umgekehrt proportional zur verwendeten Schichtmasse verhält und somit direkt von dieser abhängig ist. Eine Schicht der Masse 700  $\mu\text{g}$  resultiert z. B. in einer Empfindlichkeit von circa  $1 \text{ J g}^{-1}$ . Bis zu dieser Grenze können Effekte voneinander getrennt werden. Der Wert steigt linear mit geringerer Schichtmasse.

### Vergleich mit anderen kalorimetrischen Messmethoden

Andere kalorimetrische Messverfahren, z. B. DDK oder IC-Kalorimeter, zeigen zumeist ein höheres Auflösungsvermögen verglichen mit der TFC<sup>9</sup>. Ihr entscheidender Vorteil gegenüber der TFC ist, dass sie in der Regel nur einer extremen physikalischen Grenzsituation begegnen: Hochtemperatur (bei DDK) oder geringe Probenmassen (bei IC). Bei der TFC treten diese gleichzeitig auf. IC-Kalorimeter weisen sehr hohe Auflösungen auf, oft im Bereich weniger  $\mu\text{J}$  [79]. In [24] wird ein Hochsensitivitäts-IC-Kalorimeter vorgestellt, welches eine Auflösungsgrenze von lediglich 0,2 nJ besitzt. Jedoch gibt es keine Erwähnung einer Anwendung bei Temperaturen über 300 °C. DDK-Systeme zeigen in der Regel Sensitivitäten in der Größenordnung von mehreren  $10 \mu\text{V mW}^{-1}$ . Hieraus resultieren Auflösungsgrenzen von  $1 \mu\text{W}$  bis  $10 \mu\text{W}$  [2]. Adaptierte Systeme für dünne Schichten können minimale Wärmeflüsse von ungefähr  $50 \mu\text{W}$  detektieren [80].

---

<sup>9</sup>Ein direkter Vergleich ist auf Grund der verschiedenen Messkonzepte nur sehr schwer möglich: Die TFC detektiert Temperaturänderungen, während DDK und IC-Kalorimeter sensitiv auf Wärmemengenänderungen reagieren.



## Auflösung

Die Empfindlichkeit gibt nur an, welche Unterschiede in den Wärmemengen detektiert werden können. Dieses Unterkapitel befasst sich mit der absoluten Genauigkeit der ermittelten Werte für die Enthalpie (aufgegliedert nach Wärmemenge und Schichtmasse) und die Temperaturbestimmung.

### Unsicherheit der Wärmemenge $\Delta Q_{PU}$

Die Wärmemenge  $Q_{PU}$  errechnet sich zu:

$$Q_{PU} = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_0 \Delta T_{PU} = \left( \sum_{i = \text{LGS, PtRh, Schicht}} c_{p,i} \rho_i d_i \right) A \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \quad (4.15)$$

Das totale Differential liefert folglich die Unsicherheit  $\Delta Q_{PU}$ :

$$\begin{aligned} \Delta Q_{PU} = & \left( c_{p, \text{LGS}} d_{\text{LGS}} A_R \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \right) \Delta c_{p, \text{LGS}} \\ & + \left( c_{p, \text{PtRh}} d_{\text{PtRh}} A_R \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \right) \Delta c_{p, \text{PtRh}} \\ & + \left( c_{p, \text{Schicht}} d_{\text{Schicht}} A_R \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \right) \Delta c_{p, \text{Schicht}} \\ & + \left( c_{p, \text{LGS}} d_{\text{LGS}} A_R \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \right) \Delta \rho_{\text{LGS}} \\ & + \left( c_{p, \text{PtRh}} d_{\text{PtRh}} A_R \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \right) \Delta \rho_{\text{PtRh}} \\ & + \left( c_{p, \text{Schicht}} d_{\text{Schicht}} A_R \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \right) \Delta \rho_{\text{Schicht}} \\ & + \left( c_{p, \text{LGS}} \rho_{\text{LGS}} A_R \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \right) \Delta d_{\text{LGS}} \\ & + \left( c_{p, \text{PtRh}} \rho_{\text{PtRh}} A_R \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \right) \Delta d_{\text{PtRh}} \\ & + \left( c_{p, \text{Schicht}} \rho_{\text{Schicht}} A_R \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \right) \Delta d_{\text{Schicht}} \\ & + \left( \left( \sum_{i = \text{LGS, PtRh, Schicht}} c_{p,i} \rho_i d_i \right) \alpha_T^{-1} \Delta f_{PU} \right) \Delta A_R \\ & + \left( \left( \sum_{i = \text{LGS, PtRh, Schicht}} c_{p,i} \rho_i d_i \right) A_R \alpha_T^{-2} \Delta f_{PU} \right) \Delta \alpha_T \\ & + \left( \left( \sum_{i = \text{LGS, PtRh, Schicht}} c_{p,i} \rho_i d_i \right) A_R \alpha_T^{-1} \right) \Delta (\Delta f_{PU}) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Für die einzelnen Fehler werden folgende Werte angesetzt:

- $\Delta c_{p, \text{LGS}}$ ,  $\Delta c_{p, \text{PtRh}}$  und  $\Delta c_{p, \text{Schicht}}$ : In Abschnitt 6.1 wird die spezifische Wärmekapazität von LGS untersucht und eine Unsicherheit von bis zu 1,8 % des jeweils ermittelten  $c_p$ -Wertes festgestellt. Da es sich hierbei um typische Unsicherheiten für  $c_p$ -Analysen handelt, wird dieser Wert nicht nur für  $\Delta c_{p, \text{LGS}}$  sondern auch für  $\Delta c_{p, \text{PtRh}}$  und  $\Delta c_{p, \text{Schicht}}$  angesetzt. In Absolutzahlen bedeutet dies  $\Delta c_{p, \text{LGS}} \leq 0,02 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $\Delta c_{p, \text{PtRh}} \leq 0,005 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .
- $\Delta \rho_{\text{LGS}}$ : Referenz [81] gibt die spezifische Dichte von LGS mit  $(5743,6 \pm 3,56) \text{ kg m}^{-3}$  als Mittelwert aus verschiedenen Literaturquellen an. Der Fehler errechnet sich aus der Standardabweichung der einzelnen Quellen und wird auch hier als Unsicherheit für  $\Delta \rho_{\text{LGS}}$  angesetzt.
- $\Delta \rho_{\text{PtRh}}$  und  $\Delta \rho_{\text{Schicht}}$ : Die spezifische Dichte der Legierung PtRh wird aus dem stöchiometrischen Verhältnis der Reinstmetalle berechnet. Die Werte für Pt ( $21,5 \text{ g cm}^{-3}$ ) und Rh ( $12,4 \text{ g cm}^{-3}$ ) sind [82] entnommen und dort mit der Genauigkeit einer Nachkommastelle angegeben. Diese wird auch hier angesetzt, so dass  $\Delta \rho_{\text{PtRh}} = 0,1 \text{ g cm}^{-3}$  beträgt. Ebenso verhält es sich bei den Dichten der Reinstmetalle Sn und Al [82].
- $\Delta d_{\text{LGS}}$ : Die Resonatordicke  $d_{\text{LGS}}$  wird mittels eines induktiven Feinzeigers EXTRAMESS 2001 (MAHR GMBH, Deutschland) ermittelt. Dazu werden an fünf Stellen im Bereich der späteren Elektrodenfläche Messungen durchgeführt und über diese statistisch gemittelt. Im verwendeten Messbereich liegt der systemische Fehler des Gerätes bei  $\pm 0,3 \text{ }\mu\text{m}$ . Zusätzlich zeigen die Resonatoren eine Dickenvariation von bis zu  $1 \text{ }\mu\text{m}$  über der aktiven Fläche. Daher gilt gemäß Fehlerfortpflanzung  $\Delta d_{\text{LGS}} = 1,3 \text{ }\mu\text{m}$ .
- $\Delta d_{\text{PtRh}}$  und  $\Delta d_{\text{Schicht}}$ : Elektroden- und Schichtdicke werden mit Hilfe eines taktilen Oberflächenprofilometers XP-2 (AMBIOS TECHNOLOGY, INC., USA) ermittelt. Die vertikale Gerätegenauigkeit im

verwendeten Messbereich wird herstellerseitig mit  $10 \text{ \AA}$  angegeben. Die Messungen erfolgen an beiden Elektroden jeweils orthogonal zur Stegrichtung. Pro Seite werden beide Kanten in Messrichtung ausgewertet. Der Mittelwert wird als Elektroden- bzw. Schichtdicke angesehen. Somit wird eventuell auftretenden geometrischen Abweichung während der Abscheidung Rechnung getragen<sup>10</sup>. Vergleichsmessungen an einem Referenzstandard zeigen, dass Schichtdicken reproduzierbar mit 10–20 nm Genauigkeit bestimmt werden können.

- $\Delta A_R$ : Die Schattenmasken zur Beschichtung wurden mit einer Genauigkeit von  $\Delta 2r_{\text{PtRh}} = 0,05 \text{ mm}$  Toleranz im Durchmesser gefertigt. Durch Anfasungen der Kanten und Rotation während der Beschichtung sind Abschattungseffekte nahezu nicht von Belang. Die Fertigungstoleranz resultiert in einer möglichen Abweichung der beschichteten Fläche von  $0,2 \text{ mm}^2$ .
- $\Delta \alpha_T$ : Der Temperaturkoeffizient des Resonators  $\alpha_T$  kennzeichnet den Frequenzabfall pro Temperatureinheit im Bereich der Temperatur der Phasenumwandlung des zu untersuchenden Materials. Er wird bestimmt aus der ersten Ableitung nach der Temperatur, angewandt auf den parabolischen Fit, der im Bereich vor der Phasenumwandlung angelegt wird (vgl. Abschnitt 4.3). Die Fitroutine erfolgt mittels des Programms ORIGIN 8.0 (ORIGINLAB, USA). Hier wird die Standardabweichung der einzelnen Fitparameter determiniert als die Wurzel der Hauptdiagonalen einer Kovarianz-Matrix der zugehörigen Parameter. Sie beträgt in der Regel zwischen  $0,3 \text{ Hz K}^{-1}$  und  $2 \text{ Hz K}^{-1}$ .
- $\Delta(\Delta f_{\text{PU}})$ : Für  $\Delta f_{\text{PU}}$  wird die Fehlerabschätzung aus dem vorherigen Abschnitt „Empfindlichkeit“ übernommen.

---

<sup>10</sup>Da die Abscheidung mittels PLD erfolgt, kann eine homogene Schichtverteilung (Dichte und Stöchiometrie) auf dem Resonator und in der Schicht selbst angenommen werden. Eine leicht zum Resonatormittelpunkt verschobene Ausrichtung des Laserspots kann jedoch in einer keilförmigen Schichtdeposition resultieren.

Um die Beiträge der einzelnen Fehlerterme abschätzen zu können, werden typische Werte für LGS-Resonatoren, sowie die Werte der Sn-Schichten aus Abschnitt 6.2 in der Nähe des Schmelzpunktes von Sn eingesetzt:

*Resonator:*

$$\begin{aligned} (\partial Q_{\text{PU}} / \partial c_{p, \text{LGS}}) \Delta c_{p, \text{LGS}} &= 0,17 \text{ mJ} \\ (\partial Q_{\text{PU}} / \partial \rho_{\text{LGS}}) \Delta \rho_{\text{LGS}} &= 6 \times 10^{-3} \text{ mJ} \\ (\partial Q_{\text{PU}} / \partial d_{\text{LGS}}) \Delta d_{\text{LGS}} &= 0,05 \text{ mJ} \end{aligned}$$

*Elektroden:*

$$\begin{aligned} (\partial Q_{\text{PU}} / \partial c_{p, \text{PtRh}}) \Delta c_{p, \text{PtRh}} &= 3 \times 10^{-4} \text{ mJ} \\ (\partial Q_{\text{PU}} / \partial \rho_{\text{PtRh}}) \Delta \rho_{\text{PtRh}} &= 8 \times 10^{-5} \text{ mJ} \\ (\partial Q_{\text{PU}} / \partial d_{\text{PtRh}}) \Delta d_{\text{PtRh}} &= 8 \times 10^{-4} \text{ mJ} \end{aligned}$$

*Schicht:*

$$\begin{aligned} (\partial Q_{\text{PU}} / \partial c_{p, \text{Schicht}}) \Delta c_{p, \text{Schicht}} &= 2 \times 10^{-4} \text{ mJ} \\ (\partial Q_{\text{PU}} / \partial \rho_{\text{Schicht}}) \Delta \rho_{\text{Schicht}} &= 1 \times 10^{-4} \text{ mJ} \\ (\partial Q_{\text{PU}} / \partial d_{\text{Schicht}}) \Delta d_{\text{Schicht}} &= 2 \times 10^{-4} \text{ mJ} \\ (\partial Q_{\text{PU}} / \partial A_{\text{R}}) \Delta A_{\text{R}} &= 0,09 \text{ mJ} \\ (\partial Q_{\text{PU}} / \partial \alpha_{\text{T}}) \Delta \alpha_{\text{T}} &= 0,16 \text{ mJ} \\ (\partial Q_{\text{PU}} / \partial (\Delta f_{\text{PU}})) \Delta (\Delta f_{\text{PU}}) &= 0,72 \text{ mJ} \end{aligned}$$

Die Summation dieser einzelnen Terme ergibt die Unsicherheit der Wärmemenge:

$$\Delta Q_{\text{PU}} = 1,20 \text{ mJ} \tag{4.17}$$

Den mit Abstand größten Beitrag zu  $\Delta Q_{\text{PU}}$  liefert  $\Delta (\Delta f_{\text{PU}})$ . Die Genauigkeit, mit der ein durch eine Phasenumwandlung hervorgerufener Frequenzsprung bestimmt werden kann, ist folglich der maßgebliche Einfluss für die Genauigkeit der anschließenden Bestimmung der Wärmemengen. Ein weiterer großer Einfluss ist durch den Fehler des Temperaturkoeffizienten  $\Delta \alpha_{\text{T}}$

gegeben.  $\Delta f_{\text{PU}}$  und  $\alpha_T$  sind beides Parameter, die direkt aus den Messwerten bestimmt werden. Die Qualität der Resonatoren ist ein entscheidender Faktor für die Genauigkeit der Auswertung. Somit ist bei der Präparation der Resonatoren z. B. auf einen planparallelen Schliff sowie glatte und homogene Elektroden zu achten.

Den zweitgrößten Beitrag liefert  $\Delta c_{p, \text{LGS}}$ . Dies zeigt, wie wichtig es ist, die spezifische Wärmekapazität  $c_{p, \text{LGS}}(T)$  des Resonatormaterials möglichst exakt zu kennen.

Auf eine genaue Bestimmung der Elektrodenfläche sowie der Dicke des Resonator sollte ebenfalls geachtet werden, um den Fehler  $\Delta Q_{\text{PU}}$  zu minimieren. Die weiteren Größen zeigen einen deutlich geringeren Einfluss. Insbesondere sind die Beiträge der Elektroden und der Aktivschicht vernachlässigbar.

#### **Unsicherheit der Schichtmasse $\Delta m_{\text{Schicht}}$**

Die Schichtmasse  $m_{\text{Schicht}}$  wird nach der Sauerbrey-Gleichung (Gleichung 4.8) aus der Frequenzverschiebung ermittelt, die durch die Beschichtung auftritt. Bei RT wird die Resonanzfrequenz des Resonators vor und nach der Aktivschichtdeposition exakt bestimmt. Um die Unsicherheit  $\Delta f$  abzuschätzen, werden verschiedene Resonatoren jeweils wiederholt in den Messkopf eingesetzt und ihre Resonanzfrequenzen  $f_{\text{R}}$  bestimmt. Dabei variieren die gemessenen Frequenzen um wenige 10 Hz. Da diese statistische Verteilung sowohl für den unbeschichteten als auch den beschichteten Resonator gilt, addieren sich die Einzelunsicherheiten gemäß Fehlerfortpflanzung auf. Es werden  $\Delta(\Delta f_{\text{Masse}}) = 60 \text{ Hz}$  und  $\Delta f_{\text{R, unbeschichtet}} = 30 \text{ Hz}$  angenommen. An dieser Stelle sei auf folgendes hingewiesen: Der hierdurch induzierte relative Fehler ist verhältnismäßig gering. Unsicherheiten von wenigen 10 Hz stehen masseninduzierten Frequenzverschiebungen von mehreren 10 kHz bzw. Resonanzfrequenzen im Bereich von 5 MHz gegenüber. Für  $A_{\text{R}}$ ,  $\rho_{\text{LGS}}$  und  $d_{\text{LGS}}$  gelten die oben bereits beschriebenen Unsicherheiten. Bei einer typischen Schichtmasse von  $155 \mu\text{g}$  gilt somit für  $\Delta m_{\text{Schicht}}$ :

$$\begin{aligned}
 \Delta m_{\text{Schicht}} &= \left( \rho_{\text{LGS}} d_{\text{LGS}} \frac{\Delta f_{\text{Masse}}}{f_{\text{R, unbeschichtet}}} \right) \Delta A_{\text{R}} \\
 &+ \left( A_{\text{R}} d_{\text{LGS}} \frac{\Delta f_{\text{Masse}}}{f_{\text{R, unbeschichtet}}} \right) \Delta \rho_{\text{LGS}} \\
 &+ \left( A_{\text{R}} \rho_{\text{LGS}} \frac{\Delta f_{\text{Masse}}}{f_{\text{R, unbeschichtet}}} \right) \Delta d_{\text{LGS}} \\
 &+ \left( A_{\text{R}} \rho_{\text{LGS}} d_{\text{LGS}} \frac{1}{f_{\text{R, unbeschichtet}}} \right) \Delta (\Delta f_{\text{Masse}}) \\
 &+ \left( A_{\text{R}} \rho_{\text{LGS}} d_{\text{LGS}} \frac{\Delta f_{\text{Masse}}}{(f_{\text{R, unbeschichtet}})^2} \right) \Delta f_{\text{R, unbeschichtet}} \\
 &= 2,77 \mu\text{g}
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Die Beiträge der einzelnen Fehlerterme sind:

$$\begin{aligned}
 (\partial m_{\text{Schicht}} / \partial A_{\text{R}}) \Delta A_{\text{R}} &= 0,10 \mu\text{g} \\
 (\partial m_{\text{Schicht}} / \partial \rho_{\text{LGS}}) \Delta \rho_{\text{LGS}} &= 0,80 \mu\text{g} \\
 (\partial m_{\text{Schicht}} / \partial d_{\text{LGS}}) \Delta d_{\text{LGS}} &= 1,55 \mu\text{g} \\
 (\partial m_{\text{Schicht}} / \partial \Delta f_{\text{Masse}}) \Delta (\Delta f_{\text{Masse}}) &= 0,33 \mu\text{g} \\
 (\partial m_{\text{Schicht}} / \partial f_{\text{R, unbeschichtet}}) \Delta f_{\text{R, unbeschichtet}} &= 9 \times 10^{-4} \mu\text{g}
 \end{aligned}$$

### Unsicherheit der Enthalpie $\Delta(\Delta H)$

Gemäß Gauß'scher Fehlerfortpflanzung gilt für die Unsicherheit der Enthalpie:

$$\Delta(\Delta H) = \frac{\partial \Delta(\Delta H)}{\partial Q_{\text{PU}}} \Delta Q_{\text{PU}} + \frac{\partial \Delta(\Delta H)}{\partial m_{\text{Schicht}}} \Delta m_{\text{Schicht}} = 8,77 \text{ J g}^{-1} \tag{4.19}$$

### Unsicherheit der Temperaturbestimmung

Für die Temperaturbestimmung wird ein Thermoelement Typ S verwendet. Dieser Typ reagiert sehr präzise auf kleinste Veränderungen und weist somit eine sehr hohe relative Genauigkeit auf. Die absolute Temperaturgenauigkeit liegt bei circa  $\pm 0,6$  K. Die Angabe der Genauigkeit basiert auf den Daten eines Kalibrierzertifikates (JOHNSON MATTHEY NOBLE METALS, Großbritannien), welches der Hersteller (M&K EDELMETALL GMBH, Deutschland) beigelegt hat.

Typ-S-Elemente detektieren die Temperaturdifferenz zur Temperatur an den Schenkelenden. Diese wird mit einem Widerstandsthermometer Typ Pt100 (HERAEUS GMBH, Deutschland) aufgenommen. Dessen Genauigkeit wird herstellerseitig mit  $\pm 1,0$  K beziffert.

Für die Temperaturunsicherheit  $\Delta T$  addieren sich somit diese beiden Teilfehler zu:

$$\Delta T = \Delta T_{\text{Typ S}} + \Delta T_{\text{Pt100}} = 1,6 \text{ K} \quad (4.20)$$

Im Falle der Bestimmung der Onset-Temperaturen von Schmelzvorgängen (vgl. Abschnitt 6.2) kommt zusätzlich die Unsicherheit des Fits  $\Delta T_{\text{Onset}}$  hinzu. Diese kann anhand der Sn-Messungen mit circa  $\pm 0,5$  K angesetzt werden. In diesem Falle beträgt  $\Delta T_{\text{Schmelzpunkt}}$ :

$$\Delta T_{\text{Schmelzpunkt}} = \Delta T + \Delta T_{\text{Onset}} = 2,1 \text{ K} \quad (4.21)$$





# Kapitel 5

## Probenpräparation und Versuchsdurchführung

### 5.1 Langsit-Einkristalle

In dieser Arbeit werden LGS-Einkristalle von drei verschiedenen Kristallzüchtern verwendet:

1. **IKZ:** Leibniz-Institut für Kristallzüchtung Berlin (Deutschland)
2. **SICCAS:** Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science (VR China)
3. **FOMOS:** FOMOS Materials (Russland)

#### Kristallzüchtung

Die Einkristalle aller drei Hersteller werden im Czochralski-Verfahren [83] gezüchtet. Für die Herstellung von LGS-Einkristallen ist es das Standardverfahren, da es eine Kristallzüchtung mit sehr wenigen Kristallfehlern (Punktdefekte, Versetzungen) und Verunreinigungen durch Fremdatome ermöglicht [84].

Bei dem Czochralski-Prozess handelt es sich um ein Verfahren der gerichteten Erstarrung eines Kristalls beim langsamen Ziehen aus seiner Schmelze. Ausgangspunkt ist ein kleiner Einkristall desselben Materials, der als Keim benutzt wird. Die Qualität dieses Keimlings bestimmt auch die Kristallqualität des gezogenen Einkristalls. Der Keim wird an einer Ziehstange befestigt und durch diese gekühlt. Bevor er in Kontakt mit der Schmelze gebracht

wird, muss er langsam auf eine Temperatur nahe seines Schmelzpunktes gebracht werden. An der Phasengrenze zwischen Keim und Schmelze stellt sich ein thermisches Gleichgewicht ein und der Kristall wird langsam aus der Schmelze gezogen. Bei korrekten und konstanten Prozessparametern (Temperatur der Schmelze, Kühlung durch die Ziehstange und Ziehgeschwindigkeit) wächst kontinuierlich Material am Keimkristall an und übernimmt dessen Kristallsymmetrie. Eine Rotation des Kristalls während des Züchtungsvorgangs gleicht Unsymmetrien im Temperaturfeld der Schmelze aus und sorgt für eine bessere Durchmischung der Schmelze. Typische Zieh- und Rotationsgeschwindigkeiten bei der Züchtung von LGS sind  $0,5\text{--}3\text{ mm h}^{-1}$  und  $5\text{--}40\text{ Umdrehungen min}^{-1}$ . [85, 86]

Die Grundlage der Schmelze bilden hochreine Pulver ( $\geq 99,99\%$ ) der binären Oxide  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Das Wachstum erfolgt unter Ar-Atmosphäre, der 2–3 Vol.-% Sauerstoff beigemischt sind. Die Beigabe von Sauerstoff reduziert die Verdampfung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und unterstützt gleichzeitig die Oxidation des aus dem Tiegelmaterial freigesetzten Iridiums. Abhängig vom Sauerstoffgehalt in der Wachstumskammer besitzen die gezüchteten Kristalle nachher eine Farbe von nahezu transparent über hellgelb bis zu einem dunklen orange. [85]

LGS-Einkristalle werden vornehmlich entlang ihrer Z-Achse gezogen. Die Z-Orientierung weist eine höhere Symmetrie auf als die X- oder Y-Richtung. Daher weisen diese Kristalle nach dem Wachstum häufig weniger Kristallfehler auf. Kristalle mit X- oder Y-orientierten Keimen neigen zu einem schiefen Wachstumsverhalten und tendieren zu einem Verlust ihrer Orientierung während des Wachstumsprozesses. [86]

## 5.2 Resonator und Elektroden

Die Resonatorrohlinge, die im Rahmen dieser Arbeit als planare Temperatursensoren und damit als Kernkomponente der TFC-Proben verwendet werden, stammen von der Firma SICCAS. Es handelt sich um Resonatoren im Y-Schnitt. Aus Gründen der Konformität und Vergleichbarkeit der einzelnen Proben untereinander, wird auf vorkonfektionierte Proben zurückgegriffen<sup>1</sup>. Die LGS-Resonatoren sind herstellerseitig bereits geleppt und poliert. Ihr Durchmesser beträgt 10,0 mm. Die Dicke variiert von 255  $\mu\text{m}$  bis 265  $\mu\text{m}$ , was einer Resonanzfrequenz von 5,15 Hz bis 5,25 Hz bei RT entspricht. Die Resonatoren besitzen eine leicht konvexe Form, so dass ihre Dicke am Rand um circa 3  $\mu\text{m}$  geringer als im zentralen Bereich ist.

### Elektrodenabscheidung mittels gepulster Laserablation

Um mittels eines Netzwerkanalysators Schwingungen in der Nähe der Resonanzfrequenz anregen zu können, werden die Resonatorrohlinge mit hochtemperaturstabilen Elektroden der Legierung Platin/Rhodium ( $\text{Pt}_{90}/\text{Rh}_{10}$ , im Folgenden PtRh) versehen. Schlüssellochförmige Elektroden werden hierbei mittels Schattenmasken auf beiden Seiten der Resonatorrohlinge mittels gepulster Laserablation (Pulsed Laser Deposition, PLD) aufgebracht. Ein Schema des Resonators als Querschnitt und in Aufsicht samt Bemaßungen ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Elektroden sind gegeneinander um  $180^\circ$  gedreht. Ihr Durchmesser beträgt 5 mm und ist damit ein guter Kompromiss aus ausreichender Flächengröße für die aufzubringende Aktivschicht und gleichzeitig deutlich kleiner als der Resonatordurchmesser. Ein gutes Energy-Trapping der Schwingungsamplitude ist somit gegeben [46]. Die Stegbreite beträgt 2 mm. Um eine gute thermische und mechanische Stabilität zu erzielen, werden Elektrodendicken von circa 200 nm bis 300 nm angestrebt.

Da Edelmetallschichten keine gute Haftung auf LGS aufweisen, wird zusätzlich eine dünne Schicht Titan (Ti) als Haftvermittler zwischen Resonator und Elektrode aufgebracht. Ti ist sehr sauerstoffaffin, weswegen es

---

<sup>1</sup>Prinzipiell können diese Proben auch selbst auf Maß gefertigt werden: Aussägen der Resonatorrohlinge aus einem Kristallblock mittels Ultraschallfräse; anschließendes Schleifen und Polieren (möglichst auf einer Planetenpoliermaschine).

direkt eine oxidische Bindung mit den Oberflächen-Sauerstoffatomen im LGS-Kristallgitter eingeht. In den folgenden Monolagen gehen diese zu reinem Titan über, welches an der gegenüberliegenden Grenzschicht mit den Edelmetallen der Elektrode eine intermetallische Bindung eingeht. Um eine Oxidation der abgeschiedenen Ti-Adhäsionsschicht zu verhindern, muss die PtRh-Schicht direkt aufgebracht werden, ohne zwischenzeitlichen Vakuumbruch. Die zur Verfügung stehende Abscheidekammer verfügt über ein Karussell, welches einen Target-Wechsel innerhalb von weniger als 10 s ermöglicht. Da die Abscheidungen bei einem Basisdruck der Vakuumkammer von  $1 \times 10^{-6}$  mbar oder niedriger stattfinden, ist diese Zeitspanne ausreichend kurz, so dass sich keine durchgängige Oxidschicht auf Grund von Reaktionen mit dem Restgas in der Abscheidekammer ausbildet<sup>2</sup>. Die Dicke dieser Ti-Adhäsionsschicht beträgt circa 10 nm.

Zur PLD-Abscheidung wird ein KrF-Excimer-Laser COMPEx 205, (LAMBDA PHYSICS, Deutschland) verwendet. Die emittierte Strahlung liegt im ultravioletten Bereich bei einer Wellenlänge von 248 nm. Die Pulslänge eines Einzelpulses beträgt 25 ns. Der austretende Strahl wird beim Auftreffen auf das PLD-Target bis auf eine Strahlfläche von circa  $1 \text{ mm}^2$  bis  $2 \text{ mm}^2$  fokussiert. Sowohl Target- als auch Substratkarussell verfügen über vakuumtaugliche Motoren, so dass beide während der Abscheidung rotieren. Dies erhöht die Homogenität der abgeschiedenen Schichten. Typische Abscheideparameter für die hier verwendeten Elektroden sind in Tabelle 5.1 angegeben. Sie resultieren in typischen Rauigkeiten der Elektrodenoberfläche nach der Abscheidung im Bereich von 5 nm bis 15 nm.

Elektroden dieser Art zeichnen sich durch eine hohe Einsatzbeständigkeit in sowohl reduzierenden, als auch oxidierenden Atmosphären und im Vakuum aus. Sie sind temperaturbeständig bis mindestens  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  bei Kurzzeitbelastung (wie in der Regel im Rahmen von TFC-Messungen) bzw. bis  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  für Langzeitanwendungen [87]. PtRh wird gegenüber reinem Pt bevorzugt verwendet, da es die Temperaturstabilität der Elektroden erhöht.

---

<sup>2</sup>Mittlere freie Weglänge bei  $1 \times 10^{-6}$  mbar:  $\approx 60 \text{ m}$ ; Abstand Target zu Substrat: circa 2 cm

Tabelle 5.1: Typische Abscheideparameter für PLD-Elektroden.

Material	Puls- energie [mJ]	Repetitions- rate [Hz]	Abscheide- dauer [min]	Schicht- dicke [nm]
Ti	200	10	2,5	5–10
Pt <sub>90</sub> Rh <sub>10</sub>	350	30	60	200–300

### Grundcharakterisierung der Resonatoren

Wie in Kapitel 4 bereits erläutert, dient der Resonator selbst als interne Referenz für die auftretenden Wärmemengen. Für eine genaue Quantifizierung der gemessenen Enthalpien ist es daher erforderlich, jeden Resonator möglichst exakt zu charakterisieren. (Temperaturabhängige) Materialeigenschaften, wie z. B. Dichte oder spezifische Wärmekapazität (vergleiche Abschnitt 5.1), werden für jede Resonatorcharge als konstant angenommen. Andere, geometrische Faktoren werden für jeden Resonator einzeln bestimmt. Da Resonator- und Elektrodendurchmesser  $2r$  bekannt sind, können aus den gemessenen Dicken  $d$  die jeweiligen Volumina  $V$  berechnet werden. Multiplikation mit den spezifischen Dichten  $\rho$  von PtRh ( $20,0 \text{ g cm}^{-2}$  [82]) und LGS ( $5,743 \text{ g cm}^{-2}$  [81, 88]) liefert die jeweiligen Massen  $m$ .

$$m_i = 2r_i d_i \rho_i = V_i \rho_i \quad i=\{\text{LGS; PtRh}\} \quad (5.1)$$

**Resonatordicke und Elektrodendicke:** Die Bestimmung der Resonator- und der Elektrodendicke ist bereits in Abschnitt 4.4 beschrieben.

**Resonanzfrequenz:** Um die Massenbeladung des Resonators exakt zu bestimmen wird die Sauerbrey-Gleichung angewandt (vergleiche Unterabschnitt 4.3.2). Hierfür muss die Resonanzfrequenz vor und nach Abscheidung der Aktivschicht(en) exakt bestimmt werden<sup>3</sup>. Dieses geschieht idealerweise im TFC-System selbst, um identische Bedingungen wie bei der späteren Messung zu gewährleisten (z. B. Zuleitungswiderstände).

<sup>3</sup>Dabei sollte auf identische Umgebungstemperaturen bei den Vorher-/Nachher-Messungen geachtet werden. Ist dies nicht realisierbar, so kann der während der TFC-Messung aufgenommene Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz zur nachträglichen Kompensation verwendet werden.

## 5.3 Thermodynamische Eigenschaften von Langasit

### Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität erfolgt in einem Gerät zur Simultanen Thermischen Analyse<sup>4</sup> STA 449 F3 JUPITER (NETZSCH GERÄTEBAU GMBH, Deutschland). Die Anlage ist mit einem Pt-Rohröfen (RT bis 1500 °C) und einem  $c_p$ -Probenhaltersystem ausgestattet. Die Messungen werden in PtRh-Tiegeln (Durchmesser: 6,0 mm; mit Deckel) in einem konstanten Inertgasstrom durchgeführt (Ar-Reinheit: 99,996 %; Spülgas 50 ml min<sup>-1</sup> + Schutzgas 20 ml min<sup>-1</sup>). Im Messbereich von 35 °C bis 1000 °C liegt eine konstante Heizrampe von 10 K min<sup>-1</sup> an. Vor und nach der Heizrampe werden isotherme Segmente von 25 min angefügt, über die sich Effekte wie Temperaturdrift und thermische Trägheit des Messgerätes kompensieren lassen. Die  $c_p$ -Bestimmung erfolgt im 3-Stufen-Modus gemäß [89] („Saphir-Methode“):

1. **Basiskurve (Basis):** Korrekturmessung mit leerem Tiegel; dient als Basislinienkorrektur für die folgenden Kurven
2. **Referenzkurve (Ref.):** Referenzmessung mit einem bekannten Standard (hier verwendet: Saphir)
3. **Messkurve (Probe):** Messung mit dem zu untersuchenden Probenmaterial

Um verlässliche Resultate zu erhalten, wird jeder Messschritt wiederholt bis mindestens drei aufeinanderfolgende Kurven keine signifikanten Abweichungen mehr zueinander in ihren DDK-Kurven zeigen<sup>5</sup>.

Anschließend wird der  $c_p$ -Wert für jeden aufgenommenen Temperaturwert aus den differentiellen Wärmeströmen  $\Phi_i$  und den möglichst exakt bestimmten Massen<sup>6</sup>  $m_i$  berechnet:

$$c_{p, \text{Probe}} = \frac{\Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Basis}}}{m_{\text{Probe}}} \frac{m_{\text{Ref.}}}{\Phi_{\text{Ref.}} - \Phi_{\text{Basis}}} c_{p, \text{Ref.}} \quad (5.2)$$

---

<sup>4</sup>Simultane Thermogravimetrie – Dynamische Differenzkalorimetrie (STA/TG-DSC)

<sup>5</sup>Für viele Materialien ist dieses Verfahren bei Schritt 3 auf Grund von Degradation des untersuchten Materials bei mehrfachem Aufheizen nicht mehr durchführbar. Damit würde eine Verfälschung der Messergebnisse einhergehen. LGS befindet sich bei 1000 °C in Inertgasatmosphäre immer noch in seinem Stabilitätsbereich; von Degradation ist daher nicht auszugehen.

<sup>6</sup>Für diese Arbeit wird eine Analysenwaage MS205DU (METTLER-TOLEDO GMBH, Schweiz) mit einer Auflösung von 10 µg verwendet.

Als Referenz wird ein Saphir-Einkristall (Durchmesser: 6,0 mm; Dicke: 250  $\mu\text{m}$ ; Masse: 21,72 mg; bezogen über NETZSCH GERÄTEBAU GMBH, Deutschland) verwendet. Die konkreten Wärmekapazitätswerte für die Saphirreferenz  $c_{p, \text{Ref.}}(T)$  werden [90] entnommen.

Es werden Proben aller drei Kristallzüchter vermessen:

1. **IKZ:** Probendurchmesser: 5,8 mm;  
Dicke: 330  $\mu\text{m}$ ;  
Masse: 55,76 mg
2. **SICCAS:** Probendurchmesser: 6,0 mm;  
Dicke: 260  $\mu\text{m}$ ;  
Masse: 41,52 mg
3. **FOMOS:** Probengröße: Bruchstück mit ca. 17  $\text{mm}^2$ ;  
Dicke: 250  $\mu\text{m}$ ;  
Masse: 23,49 mg

Alle Proben werden vor ihrer Verwendung planparallel geschliffen, so dass sie vollflächig auf dem Tiegelboden liegen. Ein direkter Wärmefluss von Kristall zu Tiegel und damit zum STA-System ist somit ermöglicht.

#### Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Langasit

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit erfolgt in einer Laser-Flash-Apparatur LFA 427 (NETZSCH GERÄTEBAU GMBH, Deutschland). Diese ist mit einem SiC-Ofen, einem Nd-YAG-Laser (maximale Pulsleistung: 25 J) und einem mit Flüssigstickstoff gekühltem InSb-Infrarotdetektor zur Pulsanalyse ausgestattet. Das verwendete Analysemodell ist „Strahlungs- und Pulskorrektur“ [91]. Die Messungen werden in einer durchströmenden Stickstoffatmosphäre ausgeführt ( $\text{N}_2$ -Reinheit: 99,999 %; Durchfluss: 80  $\text{ml min}^{-1}$ ).

Zwei planparallel geschliffene Proben vom IKZ werden charakterisiert (Y-Schnitt; Durchmesser: 10,0 mm; Dicke: 0,6 mm bzw. 0,9 mm). Vor der Messung werden die Proben beidseitig mit Graphitspray beschichtet, um die Einkopplung und Absorption des auftreffenden Laserlichts zu verbessern. Die Messungen erfolgen in 100 K-Schritten im Bereich von RT bis 700 °C. Beide Proben durchlaufen hierbei zwei separate Aufheizzyklen. Bei jedem

Temperaturschritt werden die Proben drei Mal<sup>7</sup> durch Laserpulse von 0,3 ms Pulslänge aufgeheizt. Die maximale Pulsleistung ist durch Anlegen einer Laserspannung von 460 V reduziert. Die direkt folgende thermische Relaxation wird detektiert und der Abfall mittels einer Exponentialfunktion angenähert. Aus Halbwertszeit  $t_{1/2}$  und Probendicke  $d$  wird die Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$  bestimmt [92, 93]:

$$\kappa = 0,1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (5.3)$$

---

<sup>7</sup>Bei 700 °C zeigen die Proben eine höhere Streuung untereinander. Um eine gesichertere Statistik betreiben zu können, werden hier sechs Pulse anstatt drei aufgenommen.



## 5.4 Aktivschichten

Eine Aufstellung der in dieser Arbeit verwendeten Aktivschichten ist in Tabelle 5.2 angegeben.

**Tabelle 5.2:** Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Aktivschichten: Bezeichnung, Abkürzung und chemische Formel.

Bezeichnung	Abkürzung	Stöchiometrie
<i>Reinstmetalle:</i>		
Zinn	Sn	—
Aluminium	Al	—
<i>Kathodenmaterialien:</i>		
Lithium-Mangan-Oxid	LMO	$\text{Li}_{1,064}\text{Mn}_{1,792}\text{O}_{4,144}$
Lithium-(Ni-Mn-Co)-Oxid	NMC_111	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_{2-\delta}$
Lithium-(Ni-Mn-Co)-Oxid	NMC_311	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_{2-\delta}$
Lithium-(Ni-Mn-Co-Al)-Oxid	NMCA	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_{2-\delta}$
Lithium-(Ni-Co-Al)-Oxid	NCA	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_{2-\delta}$
<i>Festkörperelektrolyt:</i>		
Lithium-Vanadium-Silikat	LVSO	$\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_{4-\delta}$
<i>Anodenmaterial:</i>		
Molybdädisulfid	MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub>

### Synthesen und Targetherstellung

**MoS<sub>2</sub>:** Molybdädisulfid wird mittels hydrothormaler Synthese hergestellt.

Genauere Informationen zur Syntheseroute von MoS<sub>2</sub> und den verwendeten Edukten (samt Reinheit und Herstellerangabe) finden sich in den Referenzen [19, 20]. Die durch diese Synthesen hergestellten Pulverproben werden mit Ethanol (Analysequalität) gemischt und in einer Hydraulikpresse bei 35 MPa zu einem PLD-Target kalt gepresst. Dieses wird anschließend in einem Rohrofen für 10 h bei 600 °C in reiner Argonatmosphäre gesintert.

**NCA:** Bei dem verwendeten NCA handelt es sich um ein kommerzielles Lithium-Multi-Metalloxid-Pulver (CS ENERGY MATERIALS GMBH, Deutschland), welches eine Stöchiometrie von  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$  aufweist. Dieses Pulver wird unter einer Inertgasatmosphäre in einer Handschuh-

box in einen Pressstempel eingefüllt, luftdicht versiegelt und anschließend außerhalb für circa 5 min bei 7 MPa hydraulisch kaltgepresst. Der Ausbau erfolgt wiederum innerhalb der Handschuhbox, ebenso wie der Einbau in das Schichtabscheidesystem und später in die TFC. Somit hat dieses Material niemals Kontakt zur Umgebungsatmosphäre.

**NMC und NMCA:** Verschiedene Lithium-(Ni-Mn-Co-Al)-Oxide, bei denen die Übergangsmetalle Ni, Mn, Co und Al wechselnde Stöchiometrien aufweisen, werden synthetisiert. Die Pulverproben werden im Selbstverbrennungsverfahren („self-combustion method“) an Luft hergestellt. Die verwendeten Edukte samt Reinheit und Herstellerangabe sowie vertiefende Informationen zur Methode sind [94] zu entnehmen. Für die kalorimetrischen Untersuchungen mittels TFC werden für diese Arbeit die folgenden drei stöchiometrischen Varianten ausgewählt:

- $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_{2-\delta}$  (NMC\_111)
- $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_{2-\delta}$  (NMC\_311)
- $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_{2-\delta}$  (NMCA)

Die drei verschiedenen Pulverproben werden ebenfalls mit Ethanol gemischt und bei 30 MPa für 30 s zu einem PLD-Target kalt gepresst. Sie werden direkt ohne vorherigen Sinterprozess zur Abscheidung der Aktivschichten verwendet. Von den beiden Ni-reichen Proben (NMC\_311 und NMCA) werden zusätzliche PLD-Targets hergestellt, die anschließend im Rohrofen gesintert werden (20 h bei 750 °C in 0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre).

**LVSO:** Lithium-Vanadium-Silikat (LVSO) wird aus den Pulverprodukten der ternären Verbindung Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; Reinheit: 99 %; verwendete Menge: 3,075 g) sowie den beiden binären Oxiden Vanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 99,2 %; 1,337 g) und Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ; 99,5 %; 0,589 g) in reinem Aceton (Analysequalität) angemischt<sup>8</sup>. Nach Trocknung über Nacht wird circa 1 g des vermischten Pulvers bei 25 MPa hydraulisch verpresst. Der anfänglich orangefarbene Pressling wird im Rohrofen auf 850 °C aufgeheizt und anschließend für 24 h an Normalluftatmosphäre gesintert. Hiernach weist er eine weißliche Färbung auf.

---

<sup>8</sup> Alle drei Edukte stammen von ALFA AESAR GMBH UND Co KG (Deutschland).

**Sn, Al, LMO:** Die Targets für Zinn (Sn), Aluminium (Al) und Lithium-Mangan-Oxid (LMO) sind gekaufte Materialien. Ihre Parameter sind Tabelle 5.3 zu entnehmen.

**Tabelle 5.3:** Parameter der gekauften Targets (Sn, Al, LMO) zur Schichtabscheidung.

Material	Art des Targets	Hersteller	Reinheit
Sn	Folie 25 mm × 25 mm Dicke: 2 mm	ALFA AESAR GMBH & Co KG (Deutschland)	99,9985 %
Al	Folie 25 mm × 25 mm Dicke: 2 mm	ALFA AESAR GMBH & Co KG (Deutschland)	99,9 %
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (LMO)	Magnetron-Sputtertarget Durchmesser: 3 Zoll	CERAC INC. (USA)	99,9 %

### Schichtabscheidung

Die Abscheidung erfolgt zumeist mittels gepulster Laserablation am oben beschriebenen PLD-System. Ausnahmen hiervon bilden die Proben mit Lithium-Mangan-Oxid sowie die Festkörper-Vollzellen, die bei Projektpartnern hergestellt und anschließend mittels TFC vermessen wurden. Die Abscheideparameter beider Probensets, LMO und Vollzellen, finden sich in Anhang A. Die Schichtdicken beider Proben werden *in situ* während den Abscheidungen über Schwingquarze bestimmt. Für die weiteren Batteriematerialien wird auf eine Schichtdickenbestimmung mittels Profilometrie oder vergleichbarer Technik verzichtet, um die empfindlichen Proben nicht unnötig der Umgebungsatmosphäre auszusetzen. Auf Grund von Erfahrungswerten mit vorangegangenen Referenzabscheidungen werden Parameter gewählt, die eine Schichtdicke von etwa 1 µm ergeben. Für die TFC-Messungen sind jedoch ohnehin nicht die Schichtdicken, sondern primär die Schichtmassen von Relevanz. Die Abscheideparameter aller verwendeten Proben sind im Anhang A in Tabelle A.1 aufgelistet.

**Reinstmetalle Zinn (Sn) und Aluminium (Al):** Für die Abscheidung der Reinstmetalle Zinn (Sn) und Aluminium (Al) wird dasselbe PLD-System

wie für die Elektroden benutzt. Die beidseitig abgeschiedenen Sn-Schichten weisen Dicken von  $(0,9+1,0) \mu\text{m}$  (Probe 1) bzw.  $(1,2+1,3) \mu\text{m}$  (Probe 2) auf. Dies entspricht Beladungen mit Massen von  $144 \mu\text{g}$  bzw.  $155 \mu\text{g}$ . Bei Al betragen die Schichtdicken  $(2,1+2,3) \mu\text{m}$ . Dies entspricht einer Masse von  $133 \mu\text{g}$ .

**Sputter-Desposition (LMO):** Die LMO-Schichten werden mittels RF-Magnetron-Sputterdeposition hergestellt und weisen eine Schichtdicke von circa  $1 \mu\text{m}$  je Seite auf. Die abgeschiedenen Schichten werden mittels ICP-OES<sup>9</sup> in Kombination mit CGHE<sup>10</sup> vermessen und weisen eine Stöchiometrie von  $\text{Li}_{1,064}\text{Mn}_{1,792}\text{O}_{4,144}$  auf. Röntgen-Reflektometriemessungen lassen auf eine Dichte von  $4,21 \text{ g cm}^{-3}$  schließen. Die entsprechenden Massen der beiden hergestellten TFC-Proben sind  $116 \mu\text{g}$  (für Messung in Luft) bzw.  $126 \mu\text{g}$  (für Messung in  $0,5 \% \text{ H}_2/\text{Ar}$ ). In denselben Sputter-Durchgängen werden parallel zu den TFC-Resonatoren Edelstahlsubstrate beschichtet (Durchmesser:  $12 \text{ mm}$ ; Dicke:  $0,5 \text{ mm}$ ; HASBERG-SCHNEIDER GMBH, Deutschland). Sie dienen als Referenzproben für die spätere Kristallstrukturbestimmung. Das Material 1.4301 (X5CrNi18-10) wird gewählt, da es in Vortests keine Anzeichen von Oxidation während des Ausheizens zeigte [95]. Zudem stammen diese Substrate aus derselben Charge wie die aus [95] und [96]; eine direkte Vergleichbarkeit mit den dort diskutierten LMO-Schichten ist somit ebenfalls möglich. Um identische Prozessbedingungen wie bei der TFC-Messung zu gewährleisten, werden die Referenzproben für  $0,5 \% \text{ H}_2/\text{Ar}$  im TFC-System unter identischen Atmosphärenbedingungen mit derselben Heizrate von  $1,25 \text{ K min}^{-1}$  auf  $450^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  und  $745^\circ\text{C}$  erhitzt. Um auch bei eventuellen metastabilen Zuständen die kristallographische Struktur möglichst einzufrieren, werden die Proben anschließend mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  abgekühlt. Da jedoch keine externe Kühlung vorhanden ist, verringert sich die Abkühlrate unterhalb von etwa  $200^\circ\text{C}$ . Die Referenzproben für die Charakterisierung an Luft werden im offenen System auf  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  ausgeheizt und nach jedem Aufheissschritt binnen  $5 \text{ min}$  auf nahe Raumtemperatur abgekühlt.

---

<sup>9</sup>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry; dt.: optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas

<sup>10</sup>Carrier-Gas Heat Extraction; dt.: Trägergas-Heißextraktion

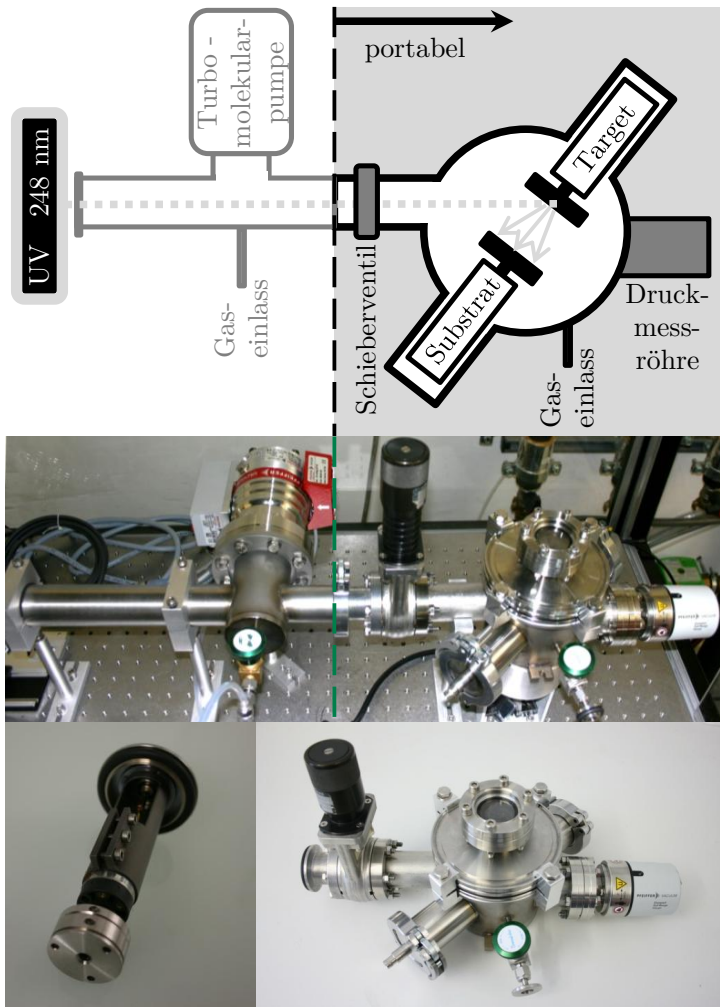
**Portable Kammer zur Laserablation (NMC(A), NCA, LVSO, MoS<sub>2</sub>):**

Die meisten Batteriematerialien reagieren äußerst empfindlich auf Bestandteile der Umgebungsluft, insbesondere Feuchtigkeit und Kohlenstoffdioxid. Gerade dünne Schichten zeigen auf Grund ihrer Geometrie besonders hohe Anfälligkeiten und könnten schnell komplett durchreagieren. Für die Abscheidung der luftempfindlichen Batteriematerialien wird der Laserstrahl daher auf ein alternatives PLD-Kammersystem umgelenkt, welches im Rahmen dieser Dissertation im speziellen Hinblick auf Li-Ionen-Batteriematerialien entwickelt wurde. Ein Schema sowie Fotos sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Der Aufbau besteht aus rostfreiem Edelstahl. Er ist zweiteilig und kann getrennt voneinander mit Gasen nach Anforderung belüftet werden. Im vorderen Teil, der fest installierten Abpumpzone, tritt der Laserstrahl in das System ein und wird durch eine Verrohrung in die eigentliche Abscheidekammer geführt. An diesem Bauteil ist eine Turbomolekularpumpe HiPACE 80 (PFEIFFER VACUUM GMBH, Deutschland) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe DUO 10 M (PFEIFFER VACUUM GMBH, Deutschland) angeschlossen. Abpumpzone und Abscheidekammer sind an einem Hochvakuum-Schieberventil voneinander abtrennbar. Die Abscheidekammer verfügt über jeweils eine Aufnahme für Target und Substrat, die während der Abscheidung rotieren. Diese kompakte Bauweise ermöglicht das Einbringen der kompletten Vakuumkammer in eine Handschuhbox. Targetmaterial und Substrat können darin unter schützender Inertgasatmosphäre montiert und unter dieser zum PLD-System transportiert werden. Die Abscheidung findet im Ultrahochvakuum statt (Basisdruck der Kammer:  $4 \times 10^{-7}$  mbar). Anschließend kann unter Vakuum zurück in die Handschuhbox eingeschleust werden oder es erfolgt zuvor eine Belüftung mit Schutzgas (in der Regel Ar).

Dieses Kammersystem wird zur Abscheidung der NMC(A)-, NCA-, LVSO- sowie MoS<sub>2</sub>-Proben genutzt. Die Deposition erfolgt bei allen Proben beidseitig auf den Resonatoren. Die abgeschiedenen Schichten sind durchweg amorph. Es wird davon ausgegangen, dass die Kationenverhältnisse von Targetmaterial und deponierten Schichten nahezu identisch sind. Lediglich ein leichter Sauerstoffverlust während der Abscheidung ist anzunehmen<sup>11</sup>.

---

<sup>11</sup>Dieser ist in Tabelle 5.2 durch ein  $-\delta$  angegeben.



**Abbildung 5.1:** Portable Vakuumkammer zur Laserablation.

*Oben:* Schema. Der grau hinterlegte Bereich ist an der eingezeichneten Linie vom restlichen Aufbau abtrennbar und durch das Schieberventil gegen Atmosphäre abgeschlossen.

*Mitte:* Fotografie des vollständigen Vakuumaufbaus auf dem Lasertisch: Fest installierte Abpumpzone mit Turbomekularpumpe (links) und angeschlossenes portables Kammer-system (rechts).

*Unten links:* Fotografie eines selbstarretierenden PLD-Probenhalters zum Einsatz in der Handschuhbox (für Resonatoren und gepresste Pulvertabletten geeignet).

*Unten rechts:* Fotografie der abgetrennten portablen PLD-Kammer.

Bei den NMC(A)-Proben variieren die Schichtdicken und damit auch die Schichtmassen, insbesondere bei den Abscheidungen von den nicht-gesinterten Targets. Diese sind deutlich poröser und weisen eine geringere Dichte auf. Die Laserablation führt somit zum einen zu deutlich höheren Sputterraten und zum anderen bilden sich schnell tiefe Riefen in den Targets, die die Depositionsraten auch während der Abscheidung auf Grund von Abschattungseffekten beeinflussen können. Die Schichtdicken liegen im Bereich von  $0,8 \mu\text{m}$  bis  $1,5 \mu\text{m}$ <sup>12</sup>. Dies resultiert in Schichtmassen von  $80 \mu\text{g}$  bis  $170 \mu\text{g}$ <sup>13</sup>. Zusätzlich werden für strukturbestimmende Messungen Referenzproben auf Edelstahl-1.4301-Substraten (Größe:  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ; Dicke:  $0,5 \text{ mm}$ ; ERICH BERR OHG, Deutschland) abgeschieden. Die Referenzproben werden im TFC-System unter zur TFC-Messung identischen Parametern auf  $385 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $525 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend werden die Proben möglichst schnell mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  abgekühlt (vgl. obigen Abschnitt zu LMO).

Die NCA-Probe weist eine Aktivschichtmasse von  $585 \mu\text{g}$  auf. Auf eine Schichtdickenbestimmung wird wegen der hohen Atmosphärensensitivität verzichtet; wird jedoch die Dichte des kommerziellen Pulvers ( $4,45 \text{ g cm}^{-3}$ ) zu Grunde gelegt, so entspricht diese Masse einer Dicke von circa  $6 \mu\text{m}$ <sup>14</sup>. Zusätzlich werden zwei Siliciumsubstrate (Orientierung: (100); p-Dotierung; CRYSTEC GMBH KRISTALLTECHNOLOGIE, Deutschland) unter gleichen Bedingungen beschichtet, um Strukturuntersuchungen mittels Röntgen-Diffraktometrie durchzuführen. LVSO und  $\text{MoS}_2$  hingegen sind atmosphärenstabil, weshalb neben der Massenbestimmung auch eine Schichtdickenmessung mittels Profilometrie umgesetzt werden kann. Die LVSO-Schichten sind  $2,7 \mu\text{m}$  und  $2,3 \mu\text{m}$  dick und haben eine Masse von  $290 \mu\text{g}$ . Die  $\text{MoS}_2$ -Schichten sind jeweils  $1 \mu\text{m}$  dick bei einer Masse von  $99 \mu\text{g}$ .

<sup>12</sup>Profilometrie wird nur an den Proben durchgeführt, die direkt danach auch an Luft vermessen werden. Bei den Proben für  $0,5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$  wird auf eine Schichtdickenbestimmung verzichtet, um die Ergebnisse nicht zu gefährden.

<sup>13</sup>Die Aktivschichtmasse ist immer die Gesamtmasse, aufsummiert über beide Resonatorseiten.

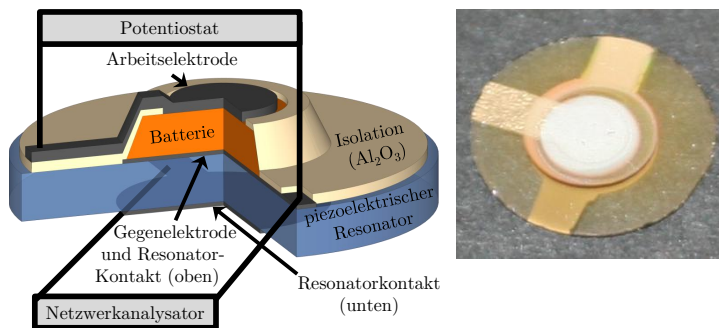
<sup>14</sup>Die NCA-Probe wird als einzige in dieser Arbeit nur einseitig mit dem Aktivmaterial beschichtet

**Elektrochemische Dünnschicht-Vollzelle:** Die elektrochemischen Vollzellen werden mittels Ionenstrahl-Sputterdeposition hergestellt und bestehen aus folgendem Schichtsystem:

- Cu (300 nm)
- Fe-dotiertes  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (85 nm)
- LiPON (1500 nm)
- Ag (300 nm)
- Pt

Die ersten drei Schichten werden in einem Sputter-Durchgang abgeschieden (Durchmesser: 4,8 mm). Danach wird für die Ag-Kathode sowie für die Pt-Abdeckschicht eine Schattenmaske mit kleinerem Durchmesser (4,2 mm) verwendet, um Kurzschlüsse oder Kriechströme über die Kanten der Dünnschichtbatterie zu unterbinden.

Die weiteren Kontaktierungen zur Realisierung der *In-situ*-TFC-Messungen werden mittels PLD aufgebracht. Abbildung 5.2 zeigt ein Querschnittsschema und eine Fotografie des Resonators mit aufgebrachtener Dünnschichtbatterie und Pt-Kontakten. Eine zentrale Kontaktierung der Ag-Kathode (Arbeitselektrode des Potentiostaten) ist nicht realisierbar, da dies eine Dämpfung der piezoelektrischen Schwingung nach sich zieht. Dies ließe keine *In-situ*-TFC-Messungen mehr zu. Eine Ableitung des Kontaktes zum Resonatorrand hin ist somit zwingend erforderlich – ohne



**Abbildung 5.2:** Festkörper-Dünnschichtbatterie. Links: Schematischer Querschnitt; Rechts: Fotografie



dabei Kurzschlüsse an den Rändern bzw. mit der Cu-Anode zu verursachen. Dies wird mit einem schlüssellochförmigen PtRh-Kontakt (Durchmesser: 4,8 mm) realisiert, der um  $90^\circ$  gegenüber den Resonatorelektroden verschoben ist. Die elektrische Isolierung im Bereich der Batteriefanken wird durch eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht (ca. 400 nm) sichergestellt. Um eine elektrische Kontaktierung der Kathode, sowie des oberen Resonatorkontaktes (gleichzeitig Gegenelektrode) sicherzustellen, erfolgt diese Abscheidung mittels einer inversen Schattenmaske (Durchmesser: 3,0 mm), die mit dem Abschattungssteg über dem oberen Resonatorkontakt platziert wird. Ein bei PLD-Abscheidungen von Oxiden gängiger Sauerstoffverlust  $\delta$  könnte jedoch zu einer partiellen Leitfähigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ -Schicht führen. Um dem entgegenzuwirken, erfolgt diese Abscheidung reaktiv in reinem Sauerstoff (Reinheit: 99,999 %). Der Basisdruck der Kammer vor der Abscheidung beträgt  $1 \times 10^{-6}$  mbar, der Arbeitsdruck des Sauerstoffs in der PLD-Kammer  $2 \times 10^{-1}$  mbar.

## 5.5 Dünnschichtkalorimetrie

TFC-Messungen können mit konstanten Temperaturrampen oder als isotherme Messungen durchgeführt werden. Ersteres entspricht dem Ansatz der klassischen DDK und ist geeignet um Materialdaten von dünnen Schichten zu evaluieren. Letzteres ist der Ansatz, um *In-situ*-Messungen an elektrochemischen Dünnschicht-Vollzellen durchzuführen. Um eine hohe Wiederholrate der Messungen zu realisieren, wird der NWA mit folgenden Parametern betrieben:

- Anzahl der Datenpunkte pro Spektrum: 400
- Bandweite: 1000 Hz (bei stärker verrauschten Spektren: Reduktion auf 400 Hz)
- Frequenzbereich des Übersichtsspektrums: 160 kHz
- Startbedingung der  $G_{\max}$ -Messung: 50 %  $G_{\max}$

Die Aufnahme der Impedanzspektren und der Temperaturen findet kontinuierlich statt, so dass bei diesen Einstellungen circa 35 Spektren pro Minute aufgenommen werden.

### Messungen mit konstanten Temperaturrampen

Standardheizraten liegen bei  $1 \text{ K min}^{-1}$ . Dies bedeutet eine Datendichte von 1 Spektrum pro 0,03 K. In dieser Arbeit werden alle Proben unter diesen Heizraten vermessen, mit Ausnahme der LMO-Schichten. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit Vorarbeiten unseres Projektpartners zu erzielen, wird eine leicht erhöhte Aufheiz- bzw. Abkühlrate von  $1,25 \text{ K min}^{-1}$  gewählt.

Alle Materialien werden in einer 0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre vermessen. Die leicht reduzierende Atmosphäre soll eine Oxidation mit Restsauerstoff im Messsystem verhindern. Hierfür wird das Dünnschichtkalorimeter innerhalb einer Handschuhbox mit Argon (Reinheit 99,996 %) gefüllt und die Proben auch in dieser Handschuhbox eingesetzt. Somit kommen die Proben auch vor der Messung nicht mit einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre in Kontakt. Die anschließende TFC-Messung findet unter einem konstanten Gassstrom von  $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  statt. Durch eine mittels Kapillare am Gasauslass angeschlossene und mit Silikonöl gefüllte Gaswaschflasche finden die TFC-Messungen unter konstantem Druck (nur leicht erhöht gegenüber dem Atmosphärendruck) statt. Die Materialien LMO und NMC(A) werden

zusätzlich an Umgebungsluft charakterisiert, um ihr Verhalten unter verschiedenen Atmosphären zu vergleichen. Für die Messungen in Umgebungsluft wird das Dünnschichtkalorimeter an Gasein- und -auslass nicht versiegelt, um so einen konstanten Druck während der Messung zu gewährleisten.

Alle Messungen starten bei Raumtemperatur. Die Reinstmetalle Sn und Al werden nur bis kurz über ihren jeweiligen Schmelzpunkt erhitzt und mehrfach um diesen herum zyklert. Die LMO-Schichten werden bis 774 °C (Luft) bzw. bis 768 °C (0,5 % H<sub>2</sub>/Ar) aufgeheizt. Die NMC(A)-Messungen der kaltgepressten Proben werden bis 860 °C, die der gesinterten Proben bis 820 °C durchgeführt. NCA und MoS<sub>2</sub> werden bis 500 °C bzw. 540 °C gemessen. Bei LVSO wird die Messung bei etwa 250 °C abgebrochen, da die Frequenzspektren einen Kontaktverlust vermuten lassen.

### **Isotherme Messungen an Festkörper-Dünnschichtbatterien**

Die Messungen werden zunächst bei RT und anschließend bei 50 °C in durchströmender Ar-Atmosphäre durchgeführt (Reinheit: 99,996 %; Durchfluss: 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Die RT schwankt im Verlauf der Messungen um circa ±1 K. Bei 50 °C gelingt es durch die in der Arbeitsgruppe entwickelte Regelsoftware des Rohrofens die Temperaturschwankungen auf ±0,05 K zu minimieren.

Für die TFC-Messungen werden im Wesentlichen die obigen Parameter angewandt. Einzige Ausnahme ist, dass die 3. Mode zur Detektion der kalorimetrischen Effekte verwendet wird, da deren Temperaturkoeffizient in diesem Messbereich größer ist als der der Grundmode.

Parallel dazu werden die Batteriezellen im CV-Modus zwischen 0,5 V und 4 V zyklert. Dabei werden die Scanraten zwischen 1 mV s<sup>-1</sup> und 20 mV s<sup>-1</sup> variiert. Langsame Scanraten ermöglichen die Aufnahme vieler Datenpunkte pro Spannungsintervall bei den parallelen TFC-Messungen und sind somit positiv für genaue kalorimetrische Messungen. Andererseits sind schnellere Raten förderlich für die Detektion der elektrochemischen Vorgänge in der Zelle, da die Höhe der (De-)Lithierungspeaks in erster Näherung mit der Quadratwurzel der Scanrate skaliert. Als Kompromiss wird bei den in Unterabschnitt 6.3.6 diskutierten Messungen eine Scanrate von 5 mV s<sup>-1</sup> angelegt. Ein kompletter Lade/Entladezyklus dauert daher 23,33 min bei zeitgleichen circa 700 Datenpunkten der *In-situ*-TFC-Messung.

## 5.6 Charakterisierung der Kristallstrukturen

### Röntgen-Diffraktometrie

Röntgen-Diffraktogramme an MoS<sub>2</sub> werden mit einem Pulverdiffraktometer D5005 (SIEMENS, Deutschland) aufgenommen. Dieses vertikale 4-Kreis-Goniometer mit Bragg-Brentano-Fokussierungsprinzip arbeitet mit einer Strichfokus-Optik (bestrahlte Fläche circa 4 mm × 12 mm) und ist dektektorseitig mit einem Szintillationszählrohr gekoppelt. Messungen werden im Step-Scan-Modus auf einem rotierenden Probenträger mit einer Schrittweite von 0,01° und einer Messzeit von 2 s pro Schritt (entspricht einer kompletten Probenrotation) durchgeführt.

Für die Messungen an den empfindlicheren Materialien (LMO, NMC(A), NCA) wird auf ein Diffraktometer PAD II (SEIFERT-SCINTAG, USA) der Projektpartner des KARLSRUHER INSTITUTS FÜR TECHNOLOGIE zurückgegriffen. Dieses arbeitet ebenfalls im Step-Scan-Modus unter Verwendung der Bragg-Brentano-Geometrie. Der Unterschied ist jedoch der angeschlossene Flächendetektor, der ein komplettes Diffraktogramm mit vergleichbarer Auflösung in unter 4 min aufnimmt. Da die Messungen nur an Luft durchgeführt werden können, minimiert dieses ungewollte Atmosphäreinflüsse. Beide Systeme verwenden Röntgenquellen mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda_{\text{XRD}} = 0,154 \text{ nm}$ ).

### Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren werden mit einem Mikro-Raman-System RM 1000 (RENISHAW PLC, USA) in Kombination mit einem Ar-Ionenlaser ( $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$ ; 23 mW Maximalleistung; SOLITON, Deutschland) aufgenommen. Die Spotgröße des Lasers beträgt 2  $\mu\text{m}$ . Die Bestrahlung mit Laserlicht kann zu einem Aufheizen der Proben führen. Um derartig induzierte, ungewollte Phasenumwandlungen während der Messung zu verhindern, wird die maximale Ausgangsleistung mittels eines Transmissionsfilters auf 10 % reduziert. Mehrere Raman-Spektren an verschiedenen Probenpositionen werden aufgenommen.

# Kapitel 6

## Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Thermodynamische Parameter von Langsit-Einkristallen

Das in Abschnitt 4.3 entwickelte Modell zur Datenauswertung berechnet die Wärmemenge einer Phasenumwandlung, indem der detektierte Frequenzsprung mit der Wärmeenergieaufnahme des Resonators im ungestörten Fall multipliziert wird. Letztere ist abhängig von der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$ . Für eine Quantifizierung der Enthalpien ist die präzise Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität und insbesondere ihrer Temperaturabhängigkeit  $c_p(T)$  ein entscheidender Parameter. Um die Beiträge der einzelnen Wärmeflüsse aus Unterabschnitt 4.3.1 abschätzen zu können, bedingt dies die Kenntnis der Temperaturleitfähigkeit  $\kappa(T)$  bzw. der aus ihr abgeleiteten Wärmeleitfähigkeit  $\lambda(T)$ .

#### Spezifische Wärmekapazität von Langsit

Abbildungen 6.1 bis 6.3 zeigen temperaturabhängige  $c_p$ -Kurven der untersuchten LGS-Einkristalle. Diese werden aus den DDK-Daten der STA-Messungen gemäß Gleichung 5.2 errechnet. Die Abbildungen zeigen die Einzelmessungen getrennt für jeden Kristallzüchter: IKZ (Abbildung 6.1), FOMOS (Abbildung 6.2) und SICCAS (Abbildung 6.3). Es werden jeweils vier bis fünf unabhängige<sup>1</sup> Messungen pro Kristall aufgenommen. Diese sind in grau eingezeichnet. Die schwarzen Kurven repräsentieren die aus den grauen Einzelkurven arithmetisch gemittelten  $c_p(T)$ -Verläufe.

---

<sup>1</sup>Unabhängig heißt, jeweils getrennte Sets von Basislinien und Saphirreferenzkurven für jede Einzelmessung.

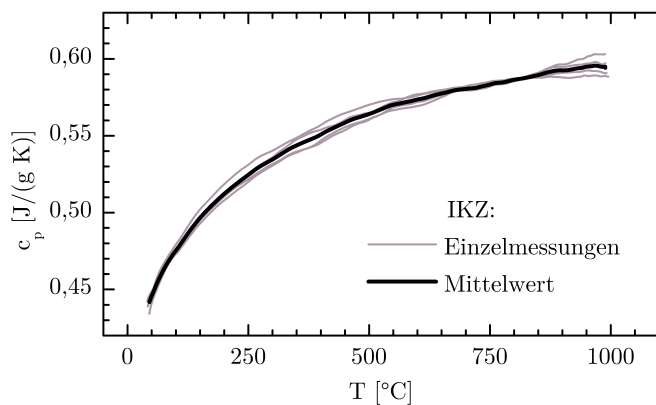


Abbildung 6.1: Übersicht der  $c_p$ -Einzelmessungen an LGS-Einkristallen vom IKZ.

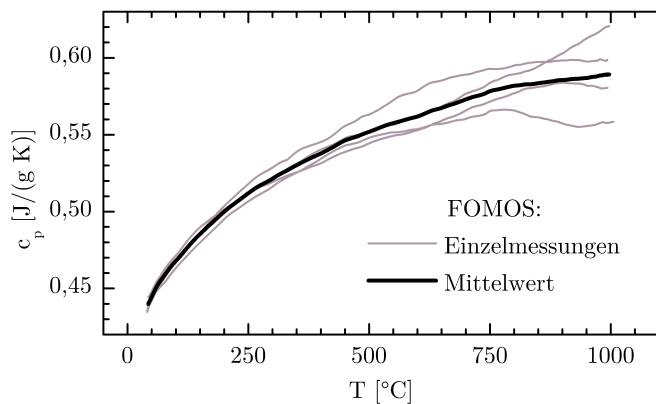


Abbildung 6.2: Übersicht der  $c_p$ -Einzelmessungen an LGS-Einkristallen von FOMOS.

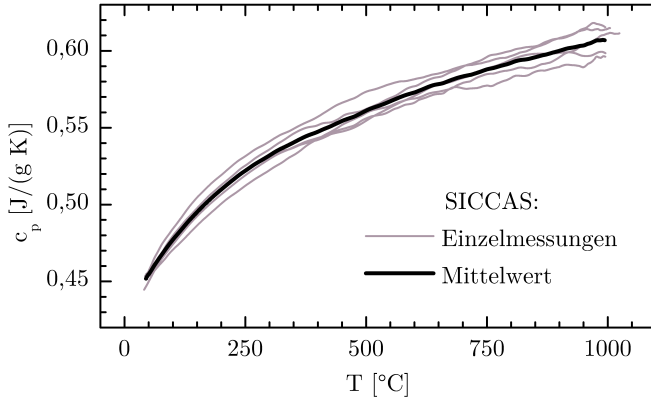


Abbildung 6.3: Übersicht der  $c_p$ -Einzelmessungen an LGS-Einkristallen von SICCAS.

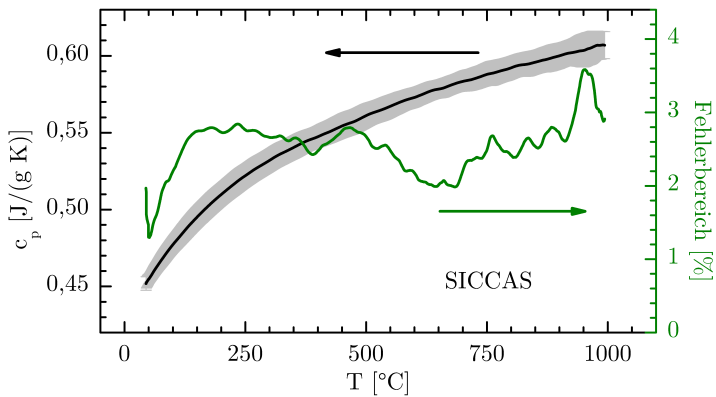


Abbildung 6.4: Gemittelte  $c_p$ -Kurve der LGS-Einkristalle von SICCAS (schwarze Kurve) mit der zugehörigen Standardabweichung (grau); letztere ist auf den jeweiligen Datenwert normiert, um so den prozentualen Fehlerbereich zu bestimmen (rechte Achse).

Auffällig ist, dass die Einzelmessungen beim FOMOS-Kristall stärker streuen als bei den Kristallen von IKZ und SICCAS, insbesondere im höheren Temperaturbereich ab etwa 500 °C. Dieses Verhalten lässt sich mit der Probengeometrie begründen. Bei der präzisen Reproduzierbarkeit von DDK- bzw. STA-Messungen – insbesondere wenn hiermit  $c_p$ -Daten ermittelt werden – ist es erforderlich, die Proben möglichst jedes Mal identisch und vor allem zentriert in den Tiegeln zu positionieren. Dieses ist bei den runden und auf Maß gefrästen IKZ- und SICCAS-Proben naturgemäß deutlich besser umsetzbar, als bei dem asymmetrischen Bruchstück des FOMOS-Kristalls. Bei einer asymmetrischen Probe kommen zudem kleinste Unebenheiten in der Tiegelbodendicke stärker zum Tragen, da die Probe ebendiesen nicht homogen bedeckt. Sind diese bedeckten Bereiche nicht absolut identisch von einer Messung zur anderen, so führt dieses zu einer erhöhten Streuung der Daten, die mit der Temperatur zunimmt.

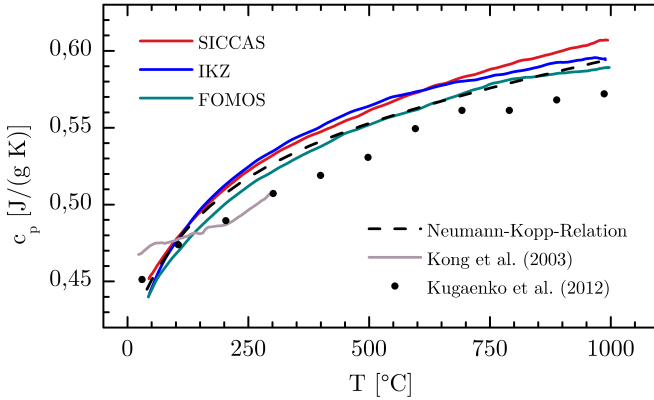
Abbildung 6.4 zeigt neben der gemittelten Datenkurve des LGS-Kristalls von SICCAS die zu jedem Datenpunkt gehörige Standardabweichung als Fehler  $\Delta c_p$  an (grau hinterlegter Bereich). Normiert man diesen auf den jeweils zugehörigen Datenwert, so erhält man die Messunsicherheit in Prozent. Da die Standardabweichung sowohl positive als auch negative Abweichungen berücksichtigt, ergibt sich ein Fehlertoleranzbereich, der doppelt so groß ist (rechte Achse).

$$\begin{aligned} \text{Fehlerbereich} &= 2 \times \text{Messunsicherheit} \\ &= 2 \times \frac{\text{Standardabweichung } (c_p(T^*))}{\text{Mittelwert } (c_p(T^*))} \end{aligned} \quad (6.1)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden bei den TFC-Messungen in der Regel SICCAS-Resonatoren verwendet. Daher wird der maximale Wert des Fehlerbereiches dieser LGS-Kristalle (3,6 %) als Größe der Unsicherheit bei der Verwendung der  $c_p$ -Daten für die Enthalpie-Datenauswertung angenommen (vergleiche Abschnitt 4.4).

Alle drei gemittelten  $c_p$ -Kurven sind in Abbildung 6.5 zusammengefasst. Zeigen SICCAS- und IKZ-Kristalle über große Teile des Temperaturbereichs fast gleichen Verlauf, so liegen die für FOMOS ermittelten Daten leicht niedriger. Die maximale Abweichung der Kurven untereinander beträgt 3,0 % und liegt somit innerhalb des zuvor bestimmten Fehlertoleranzbereiches.





**Abbildung 6.5:** Spezifische Wärmekapazität  $c_p(T)$  von LGS: Vergleich der gemittelten Materialdaten mit Literaturwerten [84, 97] sowie einer nach Neumann-Kopp-Relation berechneten Kurve.

Es lässt sich daher nicht mit Sicherheit feststellen, ob die beobachteten Unterschiede Folge von Messunsicherheiten sind oder unterschiedliche thermodynamische Parameter auf Grund der verschiedenen Kristallzüchtungen reflektieren.

**Vergleich mit Literaturdaten:** Neben den gemittelten Messkurven ist in Abbildung 6.5 eine nach der Neumann-Kopp-Relation berechnete Kurve dargestellt. Die hier verwendeten binären Oxiddaten für  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  (Quarz(h)) werden der Datenbank FACTSAGE 6.4 [98] entnommen. Die berechneten Werte (gestrichelte Kurve in Abbildung 6.5) stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den drei experimentellen Datenkurven überein. Über weite Bereiche sind sie fast deckungsgleich mit den Werten des FOMOS-Kristalls.

Soweit bekannt, finden sich in der Literatur drei Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von LGS [84, 97, 99]. Die Daten aus [84] und [97] sind in Abbildung 6.5 dargestellt und in guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit. Im Temperaturbereich über  $100\text{ °C}$  weisen beide leicht geringere Werte als die hier präsentierten Messdaten oder die Neumann-Kopp-Berechnung auf. Im Bereich von RT bis  $100\text{ °C}$  jedoch zeigt insbesondere [97] etwas höhere Wärmekapazitäten. Die in der dritten Litera-

turreferenz [99] veröffentlichten Werte übersteigen die dieser Arbeit und die der weiteren Literaturquellen im weiten Maße. Die präsentierten  $c_p$ -Werte reichen von  $0,63 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei RT bis zu  $0,90 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $180^\circ\text{C}$ . Daher wird [99] an dieser Stelle nicht näher diskutiert<sup>2</sup>. Betrachtet man typische Abweichungen bei der  $c_p$ -Analyse mittels STA bzw. DDK (vgl. Abschnitt 3.3), so zeigen [84] und [97] weitgehende Übereinstimmung sowohl untereinander als auch mit den Daten dieser Arbeit und der Neumann-Kopp-Relation.

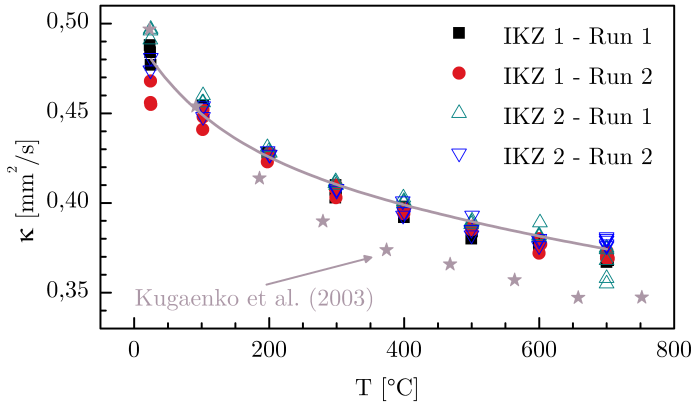
### Temperaturleitfähigkeit von Langasit

In Abbildung 6.6 sind die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten  $\kappa$  von zwei IKZ-Kristallen dargestellt, getrennt für die jeweils zwei Messdurchläufe. Für jeden Temperaturschritt werden 12 bis 24 Messwerte aufgenommen. Die maximale Streuung beträgt knapp 8 % und findet sich bei RT und  $700^\circ\text{C}$ . Bei den dazwischenliegenden Temperaturen ist die Streuung der Messdaten mit lediglich 3–4 % deutlich geringer. Die graue Kurve repräsentiert die Lage der Mittelwerte, errechnet an den einzelnen Temperaturschritten. Die ermittelten  $\kappa$ -Werte reichen von  $0,48 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei RT bis  $0,37 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $700^\circ\text{C}$ .

Sofern derzeit bekannt, existiert nur eine Literaturreferenz, in der Untersuchungen an Y-orientiertem LGS über einen weiten Temperaturbereich dargestellt sind [84]. Dort wird der Wert für  $\kappa$  von LGS in Y- und in Z-Richtung für Temperaturen zwischen RT und  $950^\circ\text{C}$  bestimmt. Bei RT wird ein  $\kappa$ -Wert von  $0,49 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  angegeben. Er ist damit nahezu identisch mit dem im Rahmen dieser Dissertation ermittelten Messwert. Bis  $750^\circ\text{C}$  sinkt  $\kappa$  auf  $0,35 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  ab. Der Datensatz in [84] zeigt folglich einen leicht höheren Abfall der thermischen Leitfähigkeit über der Temperatur. Davon unbeeinflusst befinden sich die Werte von [84] in guter Übereinstimmung mit den hier ermittelten experimentellen Daten.

---

<sup>2</sup>Es wird darauf verzichtet, die Daten aus [99] in Abbildung 6.5 darzustellen. Die angegebenen Werte lassen sich nicht innerhalb des präsentierten Wertebereichs darstellen. Eine Vergrößerung würde es jedoch nicht ermöglichen, die Unterschiede der anderen Kurven adäquat zu diskutieren.



**Abbildung 6.6:** Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$  von LGS in Abhängigkeit der Temperatur. Die Aufnahme der Werte erfolgte mittels LFA entlang der kristallographischen  $y$ -Richtung an zwei Kristallen vom IKZ (jeweils zwei Messdurchläufe). Die graue Kurve repräsentiert die Mittelwerte der einzelnen Messpunkte. Zusätzlich sind Literaturdaten aus [84] eingetragen. [100]

### Wärmeleitfähigkeit von Langsit

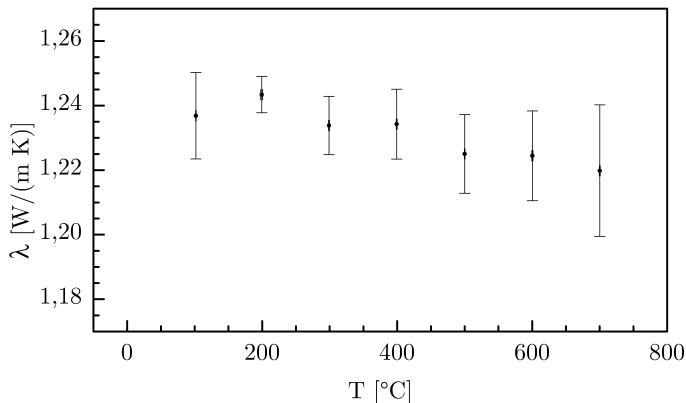
Die Bestimmung von  $\lambda$  erfolgt indirekt über die Messung der Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$ . Basierend auf den Daten der beiden vorhergehenden Abschnitte kann  $\lambda$  für LGS in  $Y$ -Richtung berechnet werden:

$$\lambda = \kappa \rho c_p \quad (6.2)$$

$\rho$  ist hierbei die spezifische Dichte des Materials. Für LGS wird sie [81]<sup>3</sup> entnommen und mit  $5,743 \text{ g cm}^{-3}$  angesetzt.

Die Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Fehlerbalken für  $\Delta\lambda$  repräsentieren die Standardabweichung der Einzelmessungen und variieren zwischen 0,5 % bis 1,7 % des gemittelten  $\lambda$ -Wertes. Die Fehler für  $\Delta T$  fallen sehr gering aus, so dass ihr Beitrag nicht weiter berücksichtigt wird.

<sup>3</sup>Bei Referenz [81] handelt es sich um ein Review-Paper, welches auf Basis einer Literaturrecherche den Wert von  $\rho_{\text{LGS}} = 5,743 \text{ g cm}^{-3}$  postuliert.



**Abbildung 6.7:** Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von LGS in Abhängigkeit der Temperatur. Dargestellt sind die Mittelwerte (berechnet aus den Einzelmessungen der Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$ ) sowie die hieraus resultierenden Standardabweichungen in  $T$  und  $\lambda$ .

Referenz [84] enthält ebenfalls Daten für  $\lambda$ . Diese zeigen einen stetigen Abfall von  $1,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf  $1,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  im Bereich von RT bis  $950^\circ\text{C}$ . Da sie auf den bereits bei der thermischen Leitfähigkeit diskutierten Daten beruhen, ist es nicht überraschend, dass auch diese Literaturreferenzdaten innerhalb des Fehlerbereiches der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten liegen.

Die Ergebnisse der Temperaturleitfähigkeitsuntersuchungen sowie Teile der Daten zur spezifischen Wärmekapazität sind in [100] diskutiert. Die Wärmeleitfähigkeitsdaten sind in [56] veröffentlicht.

## 6.2 Dünnschichtkalorimetrie – Funktionstest an Reinstmetallen

Bei der Dünnschichtkalorimetrie auf Basis piezoelektrischer Resonatoren handelt es sich um ein neu entwickeltes Messkonzept. Folglich ist es erforderlich, zunächst einen Funktionstest an bekannten Referenzmaterialien durchzuführen, um so den neuen Messaufbau zu kalibrieren.

Die Anforderungen an diese Materialien sind:

- Eine sehr hohe Materialreinheit, um eine gute Rückführung auf Literaturwerte zu gewährleisten.
- Die thermodynamischen Daten der gewählten Referenzmaterialien müssen sehr genau bekannt sein.
- Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit etablierten kalorimetrischen Methoden sollten Materialien verwendet werden, die gleichzeitig Standardkalibriermaterialien z. B. in der Dynamischen Differenzkalorimetrie sind.
- Die Materialien sollten so gewählt werden, dass ein großer Temperaturbereich des möglichen Anwendungsfensters abgedeckt wird.

Aus diesen Gründen werden die Reinstmetalle Zinn (Sn; Reinheit 99,9985%) und Aluminium (Al; Reinheit 99,9%) verwendet. Ein weiterer Grund für die Wahl dieser beiden Materialien ist, dass sowohl Zinn als auch Aluminium potentiell interessante Batteriematerialien sind. Zinn z. B. ist möglicherweise geeignet, um Graphit als Anodenmaterial zu ersetzen [101, 102, 103] oder um als Komponente in Konversionselektroden zu dienen [104]. Aluminium ist ein weiteres potentielles Anodenmaterial [105]. Derzeitig können in der Literatur Kapazitäten von  $1000 \text{ mA h g}^{-1}$  für Al-Dünnschichten gefunden werden [106]. Weiterhin ist Aluminium einer der meist verwendeten Stromkollektoren für positive Elektroden und folglich in verschiedensten Batterietypen präsent.

### 6.2.1 Zinn-Schichten

Um die Schmelzenthalpie von Sn zu bestimmen, werden zwei Resonatoren mit nahezu identischen Schichten versehen (Probe 1: 144  $\mu\text{g}$ ; Probe 2: 155  $\mu\text{g}$ ). Die Resonatoren werden fünf bzw. drei Aufheizzyklen unterzogen, um die Reproduzierbarkeit des Messsystems zu verifizieren. Hierbei gilt es Effekte zu bedenken, die die Reproduzierbarkeit einschränken würden. Dies sind z. B. eine Oxidation der Schicht oder ein starkes Abdampfen aus der flüssigen Phase. Um dies zu vermeiden, werden die Proben in 0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  gemessen, immer nur bis maximal 6 °C über ihren Schmelzpunkt erhitzt und direkt wieder bis zur Erstarrung abgekühlt. Mit dieser Vorgehensweise können Massenverluste weitgehend minimiert werden, wie Messungen des Resonators 1 im Mikrowaagemodus nach Abscheidung und nach fünf Heizrampen nachweisen. Der Massenverlust ist auch nach fünfmaligem Aufschmelzen vernachlässigbar und beträgt lediglich 0,3  $\mu\text{g}$  (entspricht 0,2 % der ursprünglich deponierten Masse).

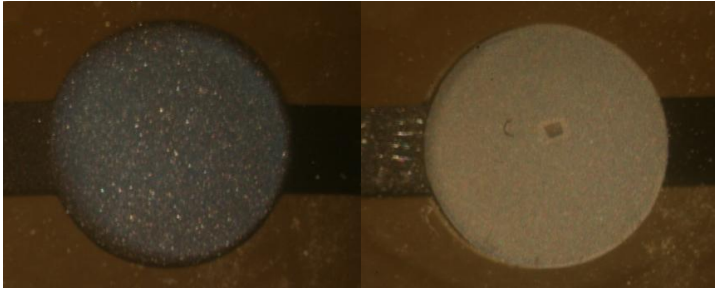
Der erste Aufheizzyklus zeigt bei beiden Resonatoren einige Unregelmäßigkeiten im Frequenzgang, die von Umstrukturierungen in der Schicht ausgehen können. Zinn zeigt nach der Deposition auf ungeheizten Substraten ein stark kolumnares Wachstum und somit eine hohe Schichtraugigkeit mit starken Verspannungen. Während des ersten Zyklus ist von einer Reorganisation der Schicht zum Abbau der mechanischen Verspannungen auszugehen. Nach dem ersten Aufschmelzen sollte sich beim Erstarren eine deutlich glattere und spannungsfreie Schicht einstellen. Diese These wird dadurch unterstützt, dass die Frequenzspektren nach dem ersten Aufschmelzen ein signifikant reduziertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zeigen. Die reduzierte Schichtraugigkeit ist auch bei Betrachtung durch ein Lichtmikroskop erkennbar. Abbildung 6.8 zeigt einen Vergleich eines mit Sn beschichteten Resonators vor und nach der TFC-Messung.

Zyklus 1 wird daher bei beiden Proben nicht zur Auswertung herangezogen. Die verbleibenden sechs Aufschmelzzyklen werden im Folgenden diskutiert. Abbildung 6.9 zeigt ein typisches TFC-Diagramm am Beispiel der Aufschmelzung 1–3<sup>4</sup>. Hier ist die Resonanzfrequenz  $f_R$  gegen die Temperatur in der Messkammer<sup>5</sup>  $T$  aufgetragen. Dargestellt sind auch die bereits

---

<sup>4</sup>Indizierung X–Y: Probe X – Y. Aufschmelzzyklus

<sup>5</sup>direkt an der Probe gemessen

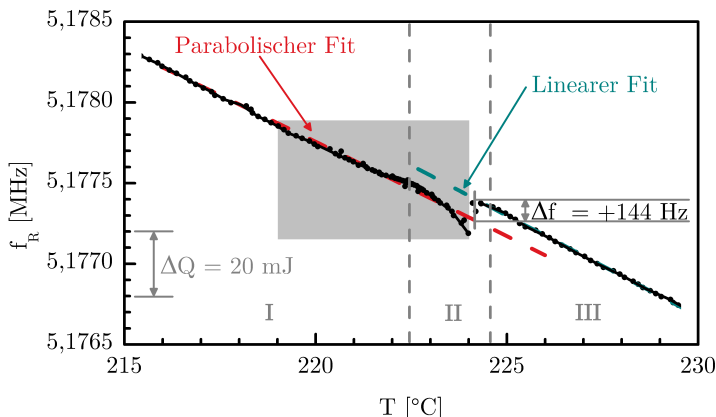


**Abbildung 6.8:** Fotografien der Sn-Proben vor (links) und nach (rechts) der TFC-Messung. Die Aufnahme erfolgte durch ein Lichtmikroskop.

in Abschnitt 4.3 angeführten Fits zur Bestimmung der Frequenzabweichung. Drei deutlich ausgeprägte Bereiche lassen sich unterscheiden:

- I: Parabolischer Abfall von  $f_R$  auf Grund des externen Heizprozesses
- II: Aufschmelzvorgang
- III: Weiteres Absinken von  $f_R$  nach Bildung von flüssigem Sn

Wie in Kapitel 4 beschrieben, lässt sich die Temperaturabhängigkeit eines ungestörten Resonators durch eine parabolische Funktion beschreiben. Um also den Frequenzgang aus Bereich I zu extrapolieren, wird eine solche Funktion im weiten Temperaturbereich von 150 °C bis 215 °C an die experimentellen Daten angefitet (gestrichelte Linie in Abbildung 6.9). Durch die Extrapolation bis über den Frequenzsprung in Bereich II hinaus, dient sie als Referenz für die Frequenzverschiebung  $\Delta f_{PU}$ . In Bereich III, der Phase nach dem Aufschmelzvorgang, wird der Frequenzgang durch eine lineare Funktion angenähert. Diese Näherung ist durch die Wahl eines vergleichsweise kleinen Fitbereiches von 225 °C bis 230 °C gerechtfertigt. Die flüssige Zinnschicht führt zu einer Dämpfung des Systems aus Resonator und Aktivschicht. Dies erschwert eine exakte Bestimmung der Resonanzfrequenz auf Grund eines erhöhten Signalrauschens und bedingt in manchen Fällen, dass kleine Variationen der Parameter des linearen Fits zu uneinheitlichen Resultaten führen. In diesen Fällen wird die parabolische Fitfunktion aus Bereich I bis in den aufgeschmolzenen Zustand extrapoliert und um einen angepassten Frequenzabstand  $\Delta f_{PU}$  angehoben. Damit wird eine Überein-



**Abbildung 6.9:** TFC-Diagramm in der Nähe des Schmelzpunktes von Sn. Die drei Phasen des Aufschmelzprozesses sind gekennzeichnet. Zudem sind die beiden Fitfunktionen zur Bestimmung der Enthalpie eingezeichnet. [67]

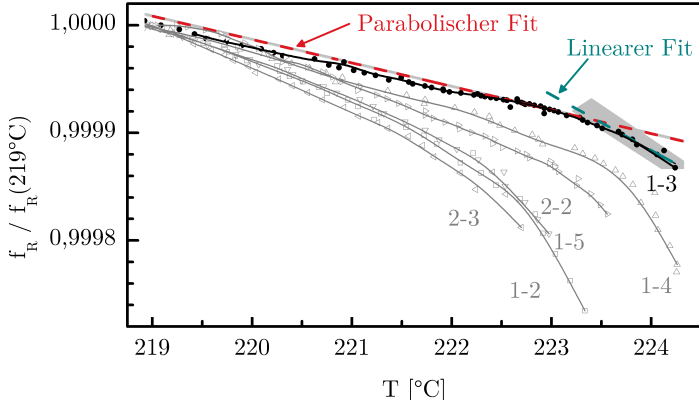
stimmung der frequenzverschobenen Fitparabel mit den experimentellen Datenpunkten aus Bereich III erzielt. Die erste Ableitung der parabolischen Fitfunktion an der Position des Frequenzsprunges liefert den Temperaturkoeffizienten des Resonators  $\alpha_T$  an der Phasenübergangstemperatur  $T_{PU}$ :

$$\alpha_T(T_{PU}) = \frac{d}{dT} f_{R, \text{parabolisch}}(T_{PU}) = 115 \text{ Hz K}^{-1} \quad (6.3)$$

Anschließend wird die zugehörige Temperaturverschiebung  $\Delta T_{PU}$  nach Gleichung 4.2 bestimmt und benutzt, um  $\Delta H$  gemäß der Gleichungen 4.3 bis 4.5 zu berechnen. Die berechneten Enthalpien der sechs ausgewerteten Messgraphen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Die Schmelztemperatur wird als Onset definiert, an der die Phasenumwandlung einsetzt. Sie wird bestimmt, indem der Schnittpunkt der oben bereits erläuterten parabolischen Fitfunktion mit einer in Bereich II gefitteten linearen Funktion errechnet wird. Für letztere wird der Messkurvenbereich herangezogen, in dem der Frequenzgang abfällt. Diese Fitfunktionen sind in Abbildung 6.10 am Beispiel der Messkurve 1–3 eingezeichnet. Abbildung 6.10 ist eine Vergrößerung des in Abbildung 6.9 grau hinterlegten Bereiches und zeigt alle sechs in dieser Arbeit untersuchten Aufschmelz-





**Abbildung 6.10:** TFC-Diagramm in der Nähe des Schmelzpunktes von Sn für verschiedene Messungen und Proben (Vergrößerung der grau schattierten Fläche aus Abbildung 6.9). Am Beispiel der Messkurve 1–3 sind die zur Bestimmung der Onset-Temperatur erforderlichen Fitfunktionen eingezeichnet. Die grauen Balken kennzeichnen hierbei die Messgenauigkeit. [67]

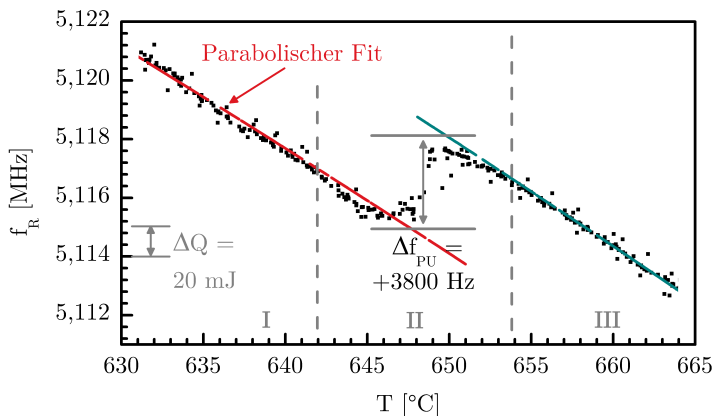
vorgänge<sup>6</sup>. Beide Fitfunktionen sind mit grauen Hinterlegungen ergänzt, die die jeweilige Fit-Unsicherheit repräsentieren. Im Falle der parabolischen Kurve liegt sie bei lediglich  $\pm 6$  Hz und ist somit selbst in dieser Vergrößerung nur schwer aufzulösen. Sie trägt somit nur zu einem geringen Teil zum Gesamtfehler bei der Enthalpiebestimmung bei. Der Unsicherheitsbereich des linearen Fits fällt demgegenüber deutlich größer aus, was vor allem an der deutlich geringeren Anzahl an Datenpunkten liegt, die für den Fit zur Verfügung stehen. Der Bereich der Unsicherheit, mit der der Schnittpunkt bestimmt werden kann, liegt demzufolge bei etwa  $\pm 0,5$  K. Die einzelnen, ermittelten Werte sind ebenfalls in Tabelle 6.1 angegeben.

Die Genauigkeit der Onset-Bestimmung ist vergleichbar mit der von DDK-Messungen. In [65] werden Round-Robin-Messungen an Indium-Proben diskutiert. Die über alle Messungen gemittelte Temperatur des Schmelzpunktes beträgt  $155,790$  °C bei einer Standardabweichung von  $\pm 0,488$  °C.

<sup>6</sup>Eine Normierung ist erforderlich, da die beiden verwendeten Resonatoren leicht unterschiedliche Dicken und somit auch Resonanzfrequenzen aufweisen. Die Normierung der Kurven auf die jeweilige Resonanzfrequenz bei  $219$  °C ermöglicht somit eine vergleichende Darstellung in einem Diagramm, ohne signifikanten Informationsverlust.

## 6.2.2 Aluminium-Schichten

Abbildung 6.11 zeigt das TFC-Diagramm rund um den ersten Aufschmelzvorgang des mit Al beschichteten Resonators. Deutlich zu erkennen sind wiederum die drei Bereiche des Prozesses (Einteilung: vgl. Messungen an Sn). In diesem Fall wird als Fitfunktion für den aufgeschmolzenen Bereich die um +3800 Hz verschobene Parabel des noch ungestörten Bereiches vor der Phasenumwandlung verwendet. Diese Frequenzänderung entspricht einer Wärmemenge  $\Delta Q$  von 270 mJ. Der Mittelwert der drei gemessenen Aufschmelzvorgänge korreliert mit dem Literaturwert der Al-Schmelzenthalpie von  $397 \text{ J g}^{-1}$ . Die ermittelten kalorimetrischen Daten aller drei Aufschmelzyklen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.



**Abbildung 6.11:** TFC-Diagramm in der Nähe des Schmelzpunktes von Al. Die drei Phasen des Aufschmelzprozesses sind gekennzeichnet und die Fitfunktionen zur Bestimmung der Enthalpie eingezeichnet. [70]

### 6.2.3 Literaturvergleich

Bei beiden in dieser Arbeit untersuchten und in der Literatur sehr genau dokumentierten Referenzmaterialien, Sn und Al, können mehrere Aufschmelzvorgänge reproduzierbar detektiert und mit dem in Abschnitt 4.3 vorgestellten Modell zur Datenauswertung evaluiert werden. Ihre Schmelzenthalpien dienen zur kalorimetrischen Kalibrierung der detektierten Wärmemengen. Bei Sn wird weiterhin die Festkörperreaktion des  $\beta$ - $\gamma$ -Übergangs detektiert. Gängige Konvention bei vergleichbaren kalorimetrischen Messmethoden (z. B. DDK) ist es, diesen nicht zu Kalibrierungszwecken zu nutzen, weshalb er auch nicht für das neue TFC-System herangezogen wird. Eine weitere Diskussion entfällt daher an dieser Stelle. Er zeigt jedoch auf, dass sowohl Fest-Fest- als auch Fest-Flüssig-Übergänge mittels TFC auflösbar sind.

In Tabelle 6.1 sind die kalorimetrischen Daten der einzelnen Aufschmelzungen für Sn und Al zusammengefasst (Onset-Temperaturen und Enthalpien). Weiterhin ist eine Übersicht über entsprechende in der Literatur veröffentlichte Daten aufgelistet.

**Schmelzenthalpien:** Das arithmetische Mittel der Sn-Schmelzenthalpien beträgt  $(59,2 \pm 5,6) \text{ J g}^{-1}$ . Der angegebene Fehler gibt die Standardabweichung der aus den TFC-Messungen errechneten Enthalpien um das Mittel an. Die Literaturübersicht spiegelt Werte im Bereich  $(59,9 \pm 0,8) \text{ J g}^{-1}$  wider. Die mittels TFC ermittelten Daten liegen folglich in sehr gutem Einklang mit der Literatur.

Der Mittelwert der bei den Al-Messungen detektierten endothermen Wärmemengen liegt bei 266 mJ und wird gemäß Literaturwerten mit  $397 \text{ J g}^{-1}$  korreliert. Die drei Einzelmessungen weisen hierbei eine Streuung um  $10,8 \text{ J g}^{-1}$  um das Mittel auf. Vom Absolutwert zwar höher als bei Sn, entspricht die Abweichung hier jedoch nur knapp 3 % des Messwertes. Die maximal 10 %ige Abweichung der einzelnen Enthalpien bei Sn liegen jedoch in einer Größenordnung, die selbst für etablierte und deutlich intensiver erforschte kalorimetrische Messsystem keine unübliche Unsicherheit darstellt [2].

**Tabelle 6.1:** Gemessene Temperaturen und Enthalpien der Aufschmelzungen von Sn- und Al-Dünnschichten sowie Literaturwerte.

Material	Proben- masse [ $\mu\text{g}$ ]	Phasen- umwandlung	Diese Arbeit		Literaturwerte	
			$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\Delta H$ [ $\text{J g}^{-1}$ ]	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\Delta H$ [ $\text{J g}^{-1}$ ]
Sn	Probe 1 144	2. Schmelzen	222,2	65,7	231,9	59,2 [82]
		3. Schmelzen	223,0	49,5	232	59,6 [107]
		4. Schmelzen	221,7	60,2	231,9	60,7 [108]
		5. Schmelzen	220,1	61,9	231,8	59,3 [109]
	Probe 2 155	2. Schmelzen	222,9	62,1	232,2	60,6 [110]
		3. Schmelzen	222,3	54,3		
	<b>Durchschnitt Fehler</b>			<b>222,0 <math>\pm 1,1</math></b>	<b>59,2 <math>\pm 5,6</math></b>	<b>231,9 <math>\pm 0,2</math></b>
Al	133	1. Schmelzen	644,3	403,3	660,3	397,0 [82]
		2. Schmelzen	643,9	403,3	660	397 [107]
		3. Schmelzen	644,4	384,5	660,3	395,5 [108]
	<b>Durchschnitt Fehler</b>			<b>644,2 <math>\pm 0,3</math></b>	<b>397,0 <math>\pm 10,8</math></b>	<b>660,2 <math>\pm 0,2</math></b>

**Onset-Temperaturen:** Die durchschnittliche Onset-Temperatur des Schmelzpunktes von Sn liegt bei  $222,0^{\circ}\text{C}$ . Sie lässt sich bei allen sechs Messungen reproduzierbar mit einer statistischen Abweichung von  $\pm 1,1\text{K}$  vom Mittelwert detektieren. Bei Al liegt die Streuung mit  $\pm 0,3\text{K}$  noch etwas niedriger. Der Mittelwert der gemessenen Schmelzpunkte beträgt  $644,2^{\circ}\text{C}$ . Zu den entsprechenden durchschnittlichen Literaturwerten ergeben sich dennoch Diskrepanzen von einigen Kelvin ( $T_{\text{Sn}}^{\text{Lit.}} = (231,9 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$  bzw.  $T_{\text{Al}}^{\text{Lit.}} = (660,2 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$ ). In Abbildung 6.10 kann die Fitgenauigkeit zur Onset-Bestimmung auf circa  $0,5\text{K}$  bestimmt werden. Addiert man hierzu die Unsicherheit in der Temperaturmessung von circa  $1,6\text{K}$  (vgl. Abschnitt 4.4), so ergibt sich eine totale Messunsicherheit für die Onset-Temperatur von  $\Delta T_{\text{Onset}} = 2,1\text{K}$ . Auch systematische Fehler sollten diesbezüglich betrachtet werden. Round-Robin-Tests an der magnetischen Phasenumwandlung von Ni bei circa  $360^{\circ}\text{C}$  resultieren beispielsweise in einer Genauigkeit von  $\pm 5\text{K}$  [111]. Ganz kann die Temperaturabweichung jedoch auch durch diese kumulierte Unsicherheit von  $\pm 7,1\text{K}$  nicht erklärt werden.

Allerdings sollte insbesondere beachtet werden, dass mit der TFC dünne Schichten anstatt von Volumenproben untersucht werden. Auf letzteren beruhen jedoch die Literaturwerte. Verschiedene Faktoren können somit diese Differenz verursachen: Bei Volumenproben können Oberflächeneffekte in der Regel vernachlässigt werden, bei dünnen Schichten ist das Verhältnis Oberfläche-zu-Volumen deutlich erhöht, so dass diese Vereinfachung hier nicht mehr gilt. Ein Dünnschichteffekt ist z. B. eine Agglomeration der Schicht, die bereits vor dem Schmelzpunkt einsetzt. Ein weiteres in der Literatur beschriebene Phänomen ist die Schmelzpunktniedrigung dünner Schichten im Vergleich zu Volumenproben. Dieser Effekt kann beispielsweise durch unterschiedliche Wechselwirkungen der Atome innerhalb einer Schicht verglichen mit denen an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat erklärt werden. [8]

Ein weiterer Aspekt, der nicht außer Acht gelassen werden darf, sind mögliche Verunreinigungen der Proben. Die verwendeten Targets besitzen zwar eine hochreine Qualität von 99,9985 % (Sn) bzw. 99,9 % (Al), jedoch können insbesondere bereits kleine metallische Verunreinigungen zu einer Legierungsbildung führen, die ein Absinken der Schmelztemperatur zur Folge hat. Im Falle von Al reicht eine Beigabe von 1,4 % Pt aus, um bei Volumenmaterialien die Schmelztemperatur von 660 °C auf 645 °C absinken zu lassen [112]. Diese könnte auch beispielsweise durch Grenzflächeninteraktionen der Dünnschichten mit den Elektroden hervorgerufen werden.

Die im vorstehenden Kapitel präsentierten Daten sind in [67], [70] sowie [113] veröffentlicht.

## 6.3 Materialien für Lithium-Ionen-Batterien

Sämtliche in den folgenden Kapiteln gezeigten Materialien werden als dünne Schichten auf LGS-Resonatoren untersucht. Primär sind hierbei die Messungen mittels Dünnschichtkalorimetrie. Sekundär werden Röntgen-Diffraktometrie und teilweise zusätzlich Raman-Spektroskopie angewandt, um die auftretenden Phasen zu identifizieren.

### 6.3.1 Lithium-Mangan-Oxid (LMO)

Das Kathodenmaterial Lithium-Mangan-Oxid (LMO) ist eines der etabliertesten Materialien für den Einsatz in Lithiumionenbatterien (LIB) [14, 96]. Es weist eine Vielzahl von Vorzügen auf: LMO ist ein nichttoxisches und kostengünstiges Material (Edukte und Herstellungsverfahren) mit geringem spezifischen Gewicht. Für den Einsatz in LIBs ist primär die monokline Lagenstruktur  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  geeignet, da diese Textur zum einen die meisten Li-Ionen in Bezug auf die Manganoxid-Masse binden kann und zum anderen schnelle (De-)Interkalationswege auf Grund der Lagenstruktur bietet. Es ist jedoch nicht die energetisch günstigste LMO-Formation. Diese ist der Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -basierte System weisen daher in der Regel eine limitierte Zyklenstabilität auf. Diese wird hervorgerufen durch Volumenexpansionen, z. B. von der Lagen- in die Spinellphase [104, 114, 115, 116, 117, 118].

Daher basieren derzeit die meisten kommerziellen LIB-Systeme mit LMO-Kathoden von vornherein auf dem Spinelltyp  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Ziel aktueller Forschung ist es daher, die Lagenstruktur zu stabilisieren sowie thermodynamische Stabilitätsbereiche zu identifizieren und charakterisieren.

#### Dünnschichtkalorimetrie an LMO

Die TFC-Diagramme in Abbildung 6.12 und Abbildung 6.16 zeigen den temperaturabhängigen Frequenzverlauf der TFC-Messungen von LMO in Luft bzw. in 0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . Die Positionen der Phasenumwandlungen sind markiert und in den folgenden Abbildungen vergrößert dargestellt.

Phasenübergänge werden unabhängig von der Atmosphäre nur während der Aufheizkurve detektiert. Während des Abkühlvorgangs zeigen die Resonanzfrequenzen einen glatten, streng monotonen Verlauf, der das Verhalten eines ungestörten LGS-Resonators widerspiegelt. Somit ist zumindest

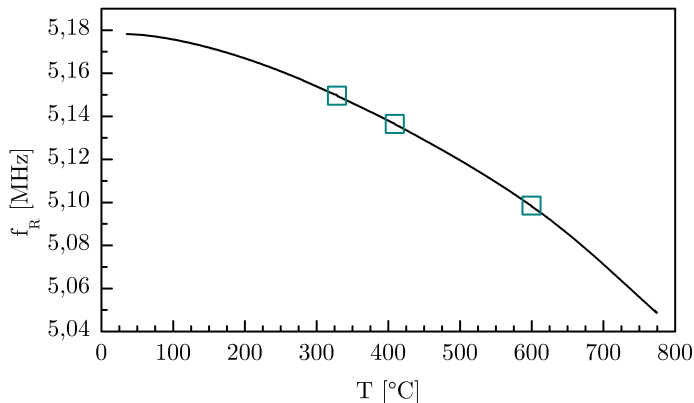
der jeweils letzte gemessene thermodynamische Effekt ein irreversibler Phasenübergang. Eine vergleichbare Schlussfolgerung kann für die vorherigen Phasenumwandlungen nicht getroffen werden, da die Temperatur bis zum Ende der Messung kontinuierlich erhöht wird.

**Messungen in Luft:** Die TFC-Messung in Luft weist drei Phasenübergänge bei 330 °C (Abbildung 6.13), 410 °C (Abbildung 6.14) und 600 °C (Abbildung 6.15) auf. Jede dieser drei Phasenumwandlungen startet mit einem Bereich, in dem die Resonanzfrequenz zu leicht höheren Frequenzen ansteigt<sup>7</sup>. Dieser Verlauf entspricht einem endothermen Verhalten der Probe. An diesen Prozess schließt sich direkt ein spontaner Frequenzabfall an. Dieser signalisiert eine Wärmemenge, die von der LMO-Schicht frei gesetzt und an den Resonator übertragen wird. Es handelt sich folglich um einen exothermen Prozess in der LMO-Schicht. Dieses Verhalten eines zweistufigen Phasenüberganges kann am ehesten mit dem Auftreten einer Aktivierungsenergie erklärt werden. Um die (Re-)Kristallisation zu initialisieren, müssen zunächst vorhandene Bindungsstrukturen gelöst werden. Dieser Prozess (Aktivierung) kostet das System Energie und spiegelt somit ein endothermes Verhalten wider. Nach der Aktivierung sind die Gitteratome der Schicht frei und können sich in einer energetisch günstigeren Struktur neu ordnen. Ist der Kristallisationszustand nach Vollendung der Phasenumwandlung energetisch günstiger, so wird die überschüssige Energie während der Phasenumwandlung freigesetzt. Dies zeigt sich in einem exothermen Verhalten; im konkreten Fall der TFC-Messungen in einem Frequenzsprung zu niedrigeren Frequenzen. Die Summe dieser beiden Prozesse ergibt die maximale während der Phasenumwandlung umgesetzte Energie. Beide (Teil-)Enthalpien sind in Tabelle 6.2 angegeben.

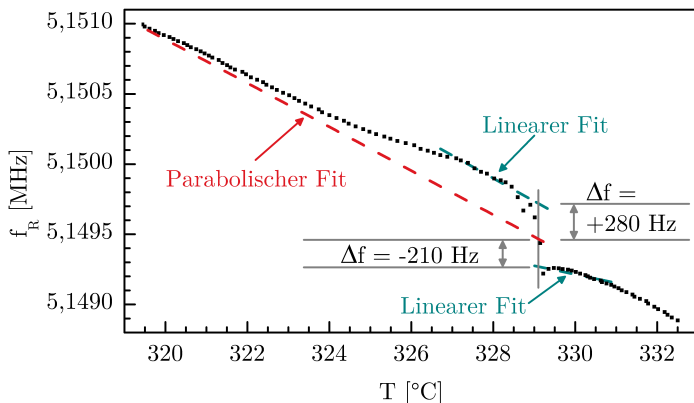
Phasenumwandlung (1) bei 330 °C (Abbildung 6.13) zeigt zunächst eine langsam voranschreitende Frequenzabweichung vom ungestörten Frequenzverlauf hin zu höheren Frequenzen. Dieser kontinuierlich verlaufende Effekt beginnt etwa 10 K vor der eigentlichen Phasenumwandlung und resultiert in einem maximalen Anstieg von +280 Hz. Um diese Abweichung graphisch zu verdeutlichen, ist der extrapolierte ungestörte Frequenzgang in Abbildung 6.13 als rot-gestrichelte Linie dargestellt (Fitbereich: 260 °C bis

---

<sup>7</sup> Abweichung vom erwarteten, extrapolierten Frequenzverlauf

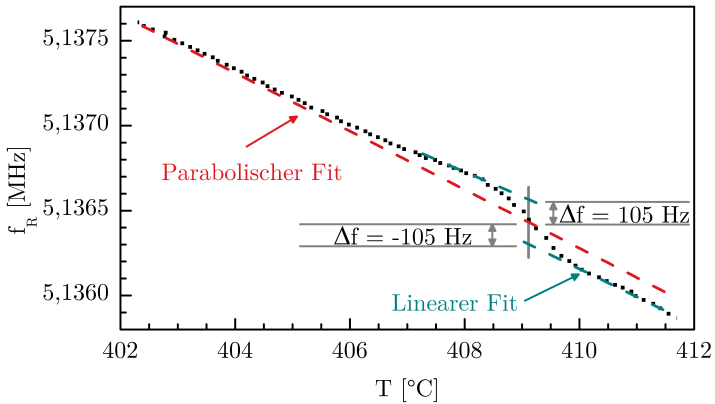


**Abbildung 6.12:** Übersicht des TFC-Diagramms für LMO während des kontinuierlichen Aufheizens in Umgebungsluft (RT bis 774 °C). Die Positionen der drei Phasenübergänge sind durch Quadrate markiert. Details werden in den Abbildungen 6.13 bis 6.15 gezeigt. [67]

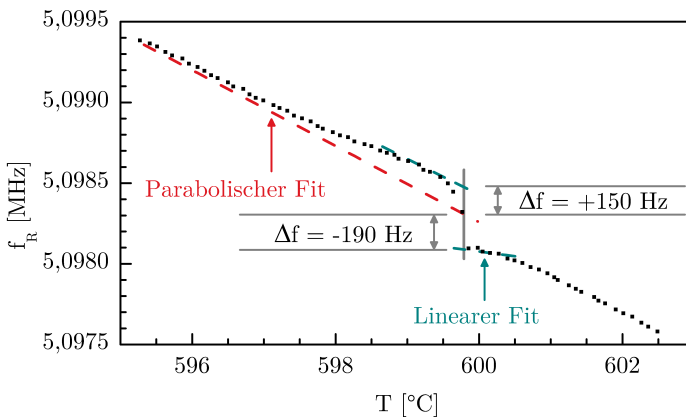


**Abbildung 6.13:** TFC-Diagramm in der Nähe des Kristallisationspunktes von LMO in Luft. Übergang von amorpher Schicht zur monoklinen Schichtstruktur  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (Steinsalzstruktur). [67]





**Abbildung 6.14:** TFC-Diagramm in der Nähe der 2. Phasenumwandlung von LMO in Luft. Übergang von der monoklinen Schichtstruktur  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (Steinsalzstruktur) in einen überstöchiometrischen Spinell  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ . [67]



**Abbildung 6.15:** TFC-Diagramm in der Nähe der 3. Phasenumwandlung von LMO in Luft. Übergang von einem überstöchiometrischen Spinell  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$  in einen stöchiometrischen kubischen Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . [67]

320 °C). Dies korreliert mit einer Aktivierungsenthalpie von umgerechnet  $67,2 \text{ J g}^{-1}$ . Anschließend findet sich ein schnell verlaufender Frequenzabfall von  $-210 \text{ Hz}$ , der einem exothermen Prozess mit einer Enthalpie von  $-50,2 \text{ J g}^{-1}$  entspricht. Direkt nach der Phasenumwandlung reduziert sich die Wärmemengenaufnahme des Resonators (gemessene Aufheizrate von  $0,95 \text{ K min}^{-1}$ ) im Vergleich zum ungestörten Bereich vor der Phasenumwandlung (Heizrate  $1,25 \text{ K min}^{-1}$ ). Diese Beobachtung bestätigt den Erklärungsansatz, dass es sich um einen exothermen Prozess handelt. Nach dessen Durchlaufen weist der Resonator zunächst eine leicht erhöhte Eigentemperatur im Vergleich zur Temperatur der ihn umgebenden Atmosphäre auf. Die reduzierte Wärmemengenaufnahme kennzeichnet dabei die Relaxation des Systems bestehend aus Resonator und Schicht, bei der es sich wieder der Temperatur der Ofenumgebung annähert. Die verringerte Wärmemengenaufnahme hält an, bis der Frequenzgang der Probe wieder auf den Verlauf des ungestörten Resonators zurückkehrt.

Für Phasenumwandlung (2) bei  $410 \text{ °C}$  (Abbildung 6.14) zeigen sich Frequenzabweichungen von  $+105 \text{ Hz}$  (Aktivierung) und  $-105 \text{ Hz}$  (exotherme Enthalpie). Auffällig ist, dass im Gegensatz zu den Phasenumwandlungen (1) und (3) der exotherme Anteil hier nicht sprunghaft, sondern ebenfalls langsamer und damit näher am thermodynamischen Gleichgewicht verläuft. Die zugehörigen Enthalpien berechnen sich zu  $+29,3 \text{ J g}^{-1}$  bzw.  $-29,3 \text{ J g}^{-1}$ .

Die Frequenzabweichungen bei Phasenumwandlung (3) bei  $600 \text{ °C}$  (Abbildung 6.15) sind höher, resultieren jedoch in geringfügig kleineren Enthalpien. Diese scheinbare Diskrepanz lässt durch den mit steigender Temperatur betragsmäßig größer werdenden Temperaturfaktor der Resonanzfrequenz erklären. Auch hier beginnt die Wärmeentwicklung mit einer Phase der Aktivierung (Frequenzanstieg um  $+150 \text{ Hz}$ ). Dies entspricht einer Aktivierungsenthalpie von  $+20,4 \text{ J g}^{-1}$ . Der folgende exotherme Frequenzabfall verläuft ähnlich schnell wie bei Phasenumwandlung (1) und beträgt  $-190 \text{ Hz}$  bzw.  $-26,2 \text{ J g}^{-1}$ .

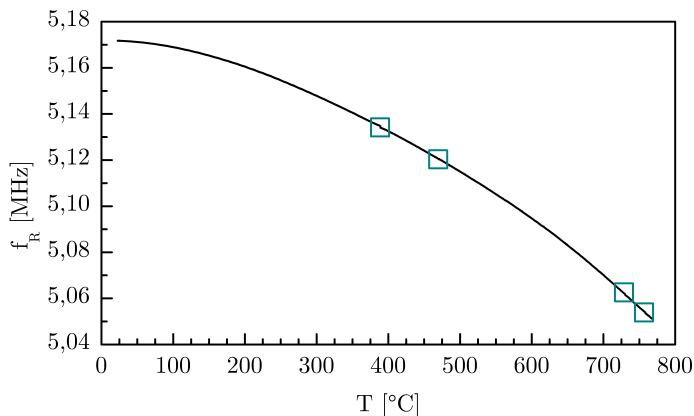
Eine Übersicht der einzelnen Phasenübergänge (Temperaturen und Enthalpien) ist in Tabelle 6.2 aufgelistet. Angegeben sind auch bereits die zugehörigen kristallographischen Strukturen, die im Rahmen der Strukturuntersuchungen (siehe Seite 108ff.) mittels XRD und Raman-Spektroskopie identifiziert werden.

**Tabelle 6.2:** Übersicht der Phasenumwandlungen von LMO in Luft und in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar. Angegeben sind die jeweilige kristallographische Ausgangs- und Endphase, Phasenübergangstemperatur  $T_{PU}$  und zugehörige Enthalpie  $\Delta H$ . In der Regel sind pro Phasenumwandlung zwei Enthalpiewerte angegeben. Der erste kennzeichnet die endotherme Aktivierungsenergie während der zweite den anschließenden Energieabfall unterhalb der extrapolierten Referenz angibt. Die Summe dieser beiden Enthalpien ergibt die gesamte während der Phasenumwandlung umgesetzte Energie.

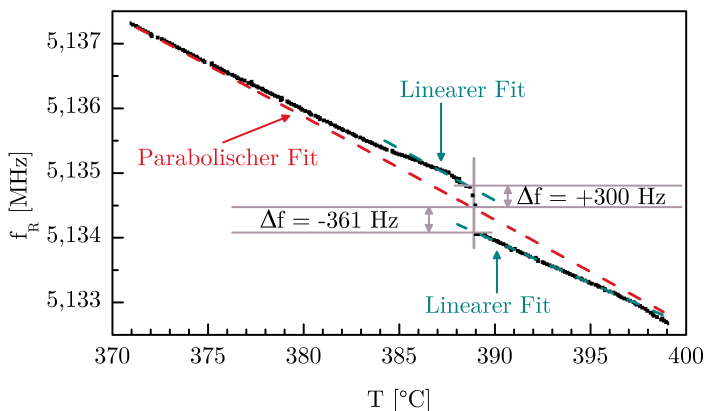
Phasenumwandlung	$T_{PU}$ [°C]	$\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> ]
<i>Luft:</i>		
amorph → Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	330	+67,2 / - 50,2
Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> → Li <sub>1,33</sub> Mn <sub>1,67</sub> O <sub>4</sub>	410	+29,3 / - 29,3
Li <sub>1,33</sub> Mn <sub>1,67</sub> O <sub>4</sub> → c-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	600	+20,4 / - 26,2
<i>0,5 % H<sub>2</sub>/Ar:</i>		
amorph → Li <sub>1,18</sub> Mn <sub>1,82</sub> O <sub>4</sub>	389	+99,7 / - 120,0
Li <sub>1,18</sub> Mn <sub>1,82</sub> O <sub>4</sub> → Li <sub>1,04</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4,2</sub>	471	+41,3
Li <sub>1,04</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4,2</sub> → (o-LiMnO <sub>2</sub> + m-LiMnO <sub>2</sub> + t-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	730	+22,2 / - 26,1
(o-LiMnO <sub>2</sub> + m-LiMnO <sub>2</sub> + t-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) → c-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	758	+27,0 / - 19,3

**Messungen in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar:** Die TFC-Messung in reduzierender Atmosphäre weist vier Phasenübergänge bei 389 °C (Abbildung 6.17), 471 °C (Abbildung 6.18), 730 °C (Abbildung 6.19) und 758 °C (Abbildung 6.20) auf.

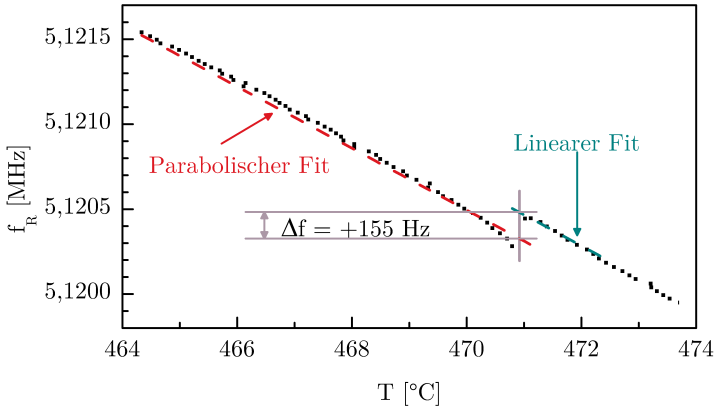
Die erste Phasenumwandlung bei 389 °C (Abbildung 6.17) ist ein Zweistufenprozess und ähnelt den bereits unter Luft beobachteten thermodynamischen Prozessen: Zunächst zeigt sich eine Frequenzabweichung von +300 Hz, die mit einer Aktivierungsenergie von +99,7 J g<sup>-1</sup> korreliert. Anschließend wird ein Frequenzabfall bis -361 Hz unterhalb des ungestörten Verlaufs gemessen. Dies entspricht einer exothermen Energie von -120,0 J g<sup>-1</sup>.



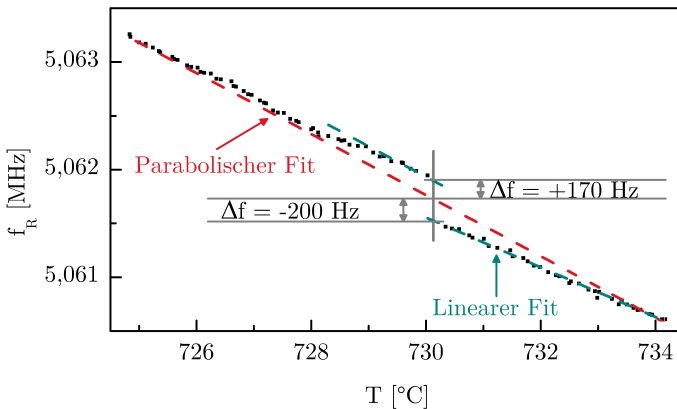
**Abbildung 6.16:** Übersicht des TFC-Diagramms für LMO während des kontinuierlichen Aufheizens in 0,5% H<sub>2</sub>/Ar-Atmosphäre (RT bis 768 °C). Die Positionen der vier Phasenübergänge sind durch Quadrate markiert. Details werden in den Abbildungen 6.17 bis 6.20 gezeigt. [71]



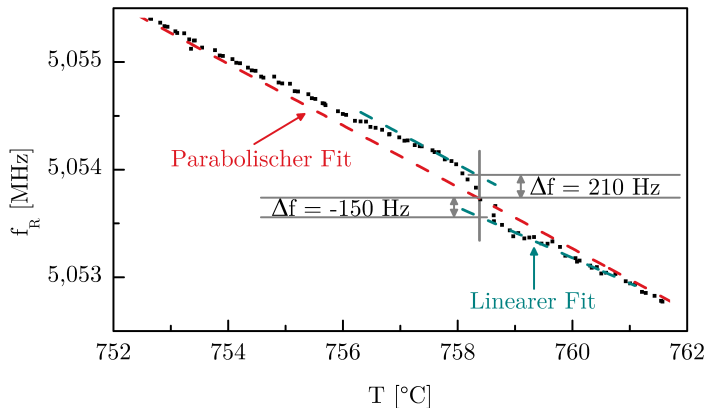
**Abbildung 6.17:** TFC-Diagramm von LMO in 0,5% H<sub>2</sub>/Ar in der Nähe des Kristallisationspunktes bei 389 °C. Übergang von amorpher Schicht zum überstöchiometrischen Spinell Li<sub>1,18</sub>Mn<sub>1,82</sub>O<sub>4</sub>. [71]



**Abbildung 6.18:** TFC-Diagramm von LMO in 0,5% H<sub>2</sub>/Ar in der Nähe der 2. Phasenumwandlung bei 471 °C. Übergang vom überstöchiometrischen Spinell Li<sub>1,18</sub>Mn<sub>1,82</sub>O<sub>4</sub> in einen sauerstoffreichen Spinell Li<sub>1,04</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4,2</sub>. [71]



**Abbildung 6.19:** TFC-Diagramm von LMO in 0,5% H<sub>2</sub>/Ar in der Nähe der 3. Phasenumwandlung bei 730 °C. Übergang vom sauerstoffreichen Spinell Li<sub>1,04</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4,2</sub> in ein Dreiphasengemisch bestehend aus orthorhombischem und monoklinem LiMnO<sub>2</sub> sowie tetragonalem Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. [71]



**Abbildung 6.20:** TFC-Diagramm von LMO in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar in der Nähe der 4. Phasenumwandlung bei 758 °C. Übergang vom Dreiphasengemisch (o-LiMnO<sub>2</sub>, m-LiMnO<sub>2</sub> und t-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) in einen stöchiometrischen kubischen Spinell LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. [71]

Abbildung 6.18 zeigt Phasenübergang (2) bei 471 °C. Im Gegensatz zu den anderen Phasenübergängen in LMO ist in diesem Fall ein rein endothermes Verhalten zu beobachten. Ein positiver Frequenzsprung von +155 Hz wird detektiert. Dieser entspricht einer Enthalpie von +41,3 J g<sup>-1</sup>.

Die Abbildungen 6.19 und 6.20 zeigen die Phasenübergänge Nummer (3) und (4). Beide sind wiederum Zweistufenprozesse und weisen einen ähnlichen Verlauf wie Phasenübergang (1) auf. Zunächst tritt ein endothermer Prozess auf (Frequenzanstieg um +170 Hz (3) bzw. +210 Hz (4)), der von einem exothermen Frequenzabfall gefolgt wird (-200 Hz (3) bzw. -150 Hz (4)). Die zugehörigen Enthalpien sind +22,2 J g<sup>-1</sup> und -26,1 J g<sup>-1</sup> für Phasenübergang (3) und +27,0 J g<sup>-1</sup> und -19,3 J g<sup>-1</sup> für Phasenübergang (4).

Eine Auflistung der Phasenübergangstemperaturen und zugehörigen Enthalpien findet sich ebenfalls in Tabelle 6.2.

### Strukturuntersuchungen an LMO

In diesem Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse der Röntgen-Diffraktometrie und der Raman-Spektroskopie der in Luft ausgeheizten Proben diskutiert. Anschließend folgen die Resultate für die in 0,5% H<sub>2</sub>/Ar ausgeheizten Schichten. Auf den Seiten 120ff. findet sich eine Zusammenfassung der Strukturuntersuchungen an LMO.

Da sowohl Langasit, als auch Platin/Rhodium keinerlei Phasenumwandlungen im betrachteten Temperaturbereich aufweisen, müssen die im vorangegangenen Abschnitt beobachteten thermodynamischen Effekte von der LMO-Dünnschicht ausgehen. Um dieses zu bestätigen und um die auftretenden Phasen zu identifizieren, sind Strukturuntersuchungen erforderlich. Raman-Spektroskopie und Röntgen-Diffraktometrie werden hierzu an den Resonatoren selbst sowie an Edelstahl-Referenzsubstraten durchgeführt.

Die folgende Diskussion der Röntgen-Diffraktogramme wird an LMO-Schichten auf Referenzsubstraten (Edelstahl 1.4301) geführt. Eine Zusammenstellung von berechneten Röntgen-Diffraktogrammen der am häufigsten vorkommenden Lithium-Mangan-Oxid-, Lithiumoxid- sowie Manganoxid-Phasen findet sich in [95]. Die Modellierung basiert auf Cu-K $\alpha$ -Strahlung und auf den Strukturformeln der INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (ICSD). Im Rahmen dieser Arbeit wurden primär folgende ICSD-Karten berücksichtigt:

- Kubischer Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) [119]
- Monokline Lagenstruktur  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  „Steinsalzstruktur“ (m- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) [120]
- Monokline Lagenstruktur  $\text{LiMnO}_2$  (m- $\text{LiMnO}_2$ ) [121]
- Orthorhombisches  $\text{LiMnO}_2$  (o- $\text{LiMnO}_2$ ) [122]
- Tetragonales  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (t- $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) [123]

In [95] wird auch das Verhalten der reinen Edelstahlsubstrate beim Ausheizen (bis 800 °C) diskutiert. Es kann demonstriert werden, dass sich diese Substrate<sup>8</sup> während des Ausheizvorganges nicht signifikant verändern. Insbesondere bilden sich keine zusätzlichen Metalloxid-Reflexe aus. Einzig eine Verringerung der Halbwertsbreite mit zunehmender Temperatur wird beobachtet. Dies ist vermutlich auf ein Wachstum der Kristallite zurückzuführen. Die drei im gemessenen 2 $\theta$ -Spektrum auftretenden Substratreflexe lassen sich Austenit-(111), Austenit-(220) und Martensit-(211) zuordnen [124, 125]. Im Abschnitt der Ergebnisdiskussion der Raman-Spektroskopie finden Messungen Verwendung, die sowohl auf Edelstahlreferenzen als auch an den Resonatoren selbst durchgeführt wurden.

<sup>8</sup>Hersteller und Präparationsroute sind identisch zu den in dieser Arbeit verwendeten Substraten.

**Röntgen-Diffraktometrie an in Luft ausgeheiztem LMO:** In Abbildung 6.21 sind die Diffraktogramme einer unbehandelten sowie dreier bei 400 °C, 500 °C bzw. 700 °C ausgeheizter Proben dargestellt. Das Diffraktogramm der thermisch unbehandelten Probe zeigt nur die Reflexe des Substrates, indiziert durch „S“. Reflexe des LMO sind nicht zu erkennen. Direkt nach der Abscheidung liegt die LMO-Schicht folglich in amorpher Form vor. Nach dem Ausheizen zeigt sich ein Reflex bei  $2\theta \approx 18,7^\circ$ , welcher signifikant für eine LMO-Struktur ist. Dieser Reflex nimmt mit zunehmender Ausheiztemperatur an Intensität und Schärfe (verringerte Halbwertsbreite) zu, was für eine Vergrößerung der Kristallite in der Schicht spricht. Basierend auf dem Auflösungsvermögen des verwendeten Röntgen-Diffraktometers, ist eine eindeutige Zuordnung zu einer LMO-Phase jedoch nicht möglich. Das Signal kann sowohl zu LMO in Steinsalzstruktur, dem (001)-Reflex der monoklinen Lagenstruktur  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  ( $18,69^\circ$  [126]), als auch zum (111)-Reflex des kubischen Spinells  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  ( $18,61^\circ$  [127]) gehören. Beide Reflexe sind die dominanten Reflexe für ihre jeweiligen LMO-Phasen, so dass eine Zuordnung über die weniger dominanten Reflexe erfolgen muss. Die Reflexe mit der jeweiligen zweithöchsten Intensität<sup>9</sup> können nicht zur Identifikation herangezogen werden, da diese durch den Austenit-(110)-Reflex des Substrates überdeckt werden.

In den Diffraktogrammen bei 400 °C und 500 °C tauchen bei  $2\theta \approx 36,5^\circ$ – $37,0^\circ$  und  $2\theta \approx 64,0^\circ$ – $64,5^\circ$  zwei zusätzlich Signalerhöhungen auf, die mit steigender Temperatur anwachsen. Diese stimmen recht gut mit den dritt- und viertintensivsten Reflexen sowohl von  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  als auch von  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  überein<sup>10</sup>. Jedoch sind sie derart verbreitert, dass der Interpretationsspielraum auch hier wiederum beide Optionen zulässt. Es hat jedoch den Anschein, dass bei Temperaturerhöhung eine leichte Verschiebung zu kleineren Winkeln gegeben ist. Dies spricht dafür, dass bei niedrigeren Auslagerungstemperaturen  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  bevorzugt wird, während sich bei höheren Temperaturen  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  ausbildet, was mit der Stöchiometrie der abgeschiedenen amorphen Schicht korreliert. Diese anscheinende Verschiebung ist jedoch nicht signifikant und kann auch einem Artefakt des Signalzu-Rausch-Verhältnisses geschuldet sein. Weitere Untersuchungen (z. B.

<sup>9</sup>  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ : Doppelreflex (20 – 2)/(131) bei  $44,60^\circ/44,76^\circ$  [126];  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ : (004) bei  $43,85^\circ$  [127]

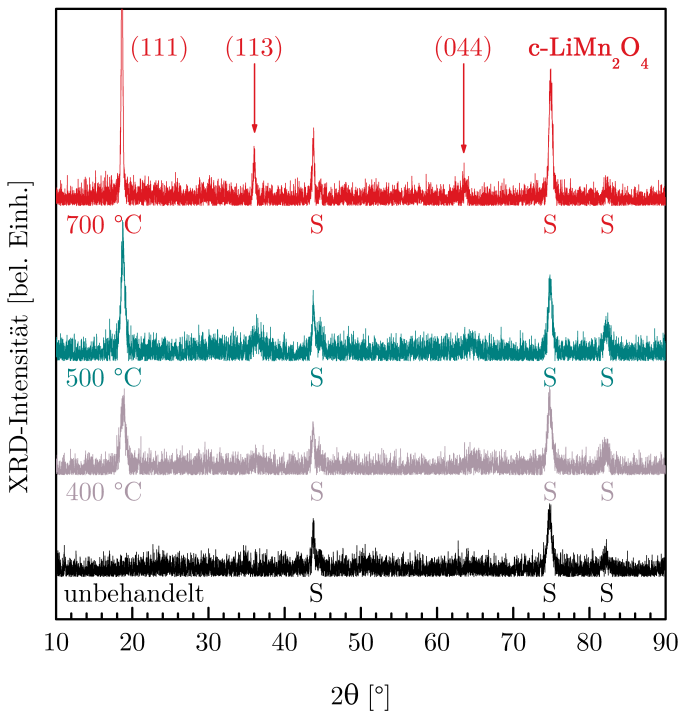
<sup>10</sup>  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ : (130) bei  $37,02^\circ$  bzw. (13 – 3) bei  $64,51^\circ$  [126];

$c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ : (222) bei  $36,07^\circ$  bzw. (044) bei  $63,75^\circ$  [127]



Raman-Spektroskopie) können hier Aufschluss geben. Die zugehörigen Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

Erhöht man die Auslagerungstemperatur auf 700 °C, so bilden sich die zuvor beschriebenen Signalerhöhungen zu scharfen Reflexen bei  $2\theta \approx 36,0^\circ$  bzw.  $2\theta \approx 63,6^\circ$  aus. Somit ergibt sich eine Zuordnung des Diffraktogramms zum kubischen Spinell  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ . Weitere LMO-Reflexe werden nicht beobachtet. Dieses ist ein Indiz für eine [111]-Texturierung der Schicht.



**Abbildung 6.21:** Röntgen-Diffraktometrie an in Luft ausgeheiztem LMO. Die vier dargestellten Diffraktogramme wurden direkt nach der Abscheidung (unbehandelt) bzw. nach Auslagerung bei 400 °C, 500 °C und 700 °C gemessen. Die Reflexe des Substrats (Edelstahl 1.4301) sind mit „S“ gekennzeichnet. Indiziert sind die Reflexe für die bei 700 °C ausgeheizte Probe, da hier eine eindeutige Zuordnung zum [111]-texturierten kubischen Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  gegeben ist. [67]

**Raman-Spektroskopie an in Luft ausgeheiztem LMO** An den vier im vorigen Abschnitt beschriebenen Proben wird zusätzlich Raman-Spektroskopie gemessen. Ebenfalls vermessen wird der beschichtete Resonator, der während der TFC-Messung bis auf 774 °C aufgeheizt wird. Die zugehörigen fünf Raman-Spektren im Wellenzahlbereich von 450 cm<sup>-1</sup> bis 700 cm<sup>-1</sup> sind in Abbildung 6.22 dargestellt.

Oberhalb von 700 °C wird während der TFC-Messung keine weitere Phasenumwandlung detektiert. Somit sollten sich der Resonator und die 700 °C-Edelstahlreferenz in derselben Phase befinden, zumal sie ähnlichen Aufheizprozeduren unterzogen werden. In Abbildung 6.22 sind diese beiden Kurven direkt übereinandergelegt und nahezu identisch. Diese Deckungsgleichheit demonstriert, dass das Phasenverhalten der LMO-Dünnschichten invariant vom verwendeten Substrat ist. Eine Übertragung der TFC-Ergebnisse auf vergleichbar hergestellte dünne Schichten ist somit gegeben. Ebenso wie der umgekehrte Fall, dass Referenzproben zur strukturellen Charakterisierung herangezogen werden können.

Die unbehandelte Probe zeigt keine signifikanten Raman-Banden. Dies beweist eine geringe oder gar fehlende Nahordnung der Atome. Dies untermauert die XRD-Ergebnisse einer amorphen Schicht. Die ausgeheizten Proben zeigen allesamt deutlich ausgeprägte A<sub>1g</sub>-Schwingungen. In der weiteren Diskussion sei primär diese Schwingungsbande diskutiert, da sie zum einen die am stärksten ausgeprägte Schwingung ist. Zum anderen reagiert ihre Wellenzahl sehr sensitiv auf Phasen- und insbesondere auch Stöchiometrievariation im LMO.

Bei 400 °C werden im betrachteten Wellenzahlbereich zwei Raman-Banden bei 493 cm<sup>-1</sup> und 612 cm<sup>-1</sup> detektiert. Ein Spektrum bestehend aus diesen beiden Schwingungsbanden spiegelt die Steinsalzstruktur des Lithium-Mangan-Oxids wider, die monokline Lagenstruktur Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> [128]. Auf der absteigenden Flanke der A<sub>1g</sub>-Bande findet sich etwa bei 653 cm<sup>-1</sup> eine Verbreiterung der Schulter, die auf einen weiteren kleineren Reflex hindeutet, der von der A<sub>1g</sub>-Bande überlagert wird. Eine Deutungsmöglichkeit hierfür ist, dass neben der dominierenden Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase noch eine weitere Manganoxid-Unterphase vorliegt. Das Vorhandensein dieser reinen Manganoxid-Phase gibt auch eine Auflösung der scheinbaren stöchiometrischen Diskrepanz zwischen der detektierten Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase und der

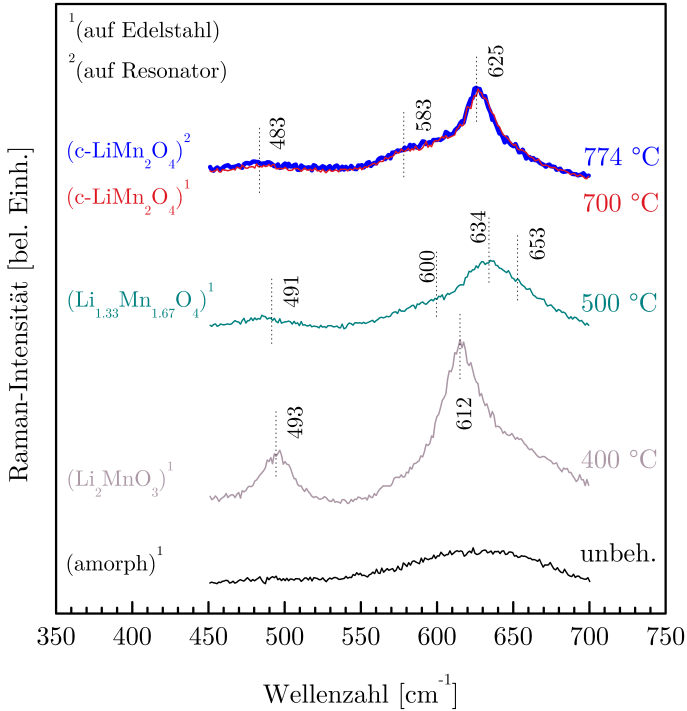


Abbildung 6.22: Raman-Spektroskopie an in Luft ausgeheiztem LMO. [67]

Stöchiometrie der unbehandelten amorphen Schicht  $\text{Li}_{1,064}\text{Mn}_{1,792}\text{O}_{4,144}$ .

Die Spektren bei 500 °C und 700 °C repräsentieren Grundstrukturen eines Spinells. Der  $A_{1g}$ -Schwingungszustand bei  $634\text{ cm}^{-1}$  in der bei 500 °C ausgeheizten Probe entspricht dem überstöchiometrischen Spinell  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ , welcher hohe Anteile an Lithium aufweist. Diese Interpretation ist konsistent mit den weniger stark ausgeprägten Schwingungspositionen bei  $491\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  [129]. Bei dieser Referenzprobe ist ebenfalls eine Flankenverbreiterung der  $A_{1g}$ -Schwingung bei  $653\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, jedoch weniger stark ausgeprägt als zuvor. Auch in diesem Fall zeigt sich die Theorie konsistent, dass es sich um eine Manganoxid-Unterphase handelt. Im Vergleich zur unbehandelten Schicht weist auch der überstöchiometrische Spinell einen Manganoxid-Mangel auf. Der stöchiometrische Unterschied ist jedoch geringer als bei  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

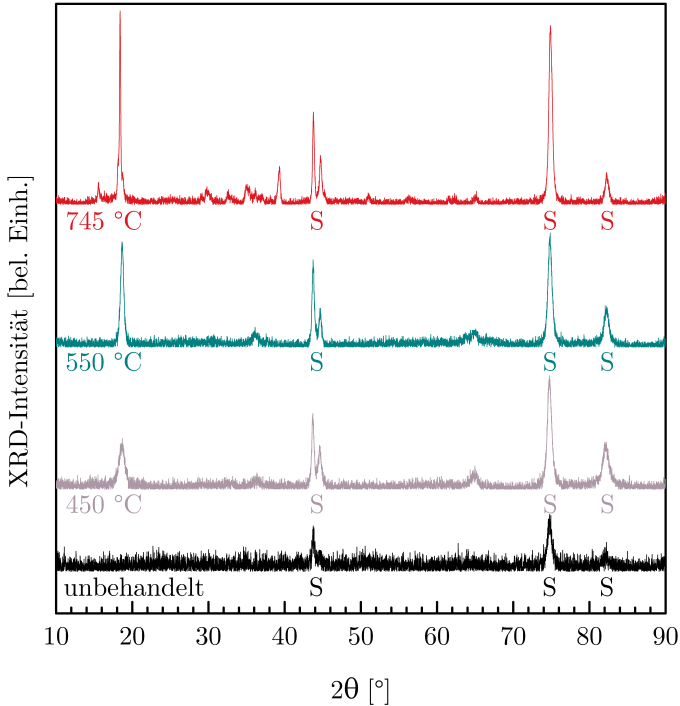
Bei 700 °C ist die  $A_{1g}$ -Schwingung zu  $625\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Diese Lage stimmt mit einem stöchiometrischen kubischen Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  überein. Darüber hinaus entspricht gemäß [129] eine Raman-Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen einem sich reduzierenden Li:Mn-Verhältnis. Dieses Verhalten spiegelt sich auch bei den beiden anderen Banden im Messbereich wider, den  $F_{2g}$ -Banden: Verschiebung der höheren Bande von  $600\text{ cm}^{-1}$  auf  $583\text{ cm}^{-1}$  und der unteren von  $491\text{ cm}^{-1}$  auf  $483\text{ cm}^{-1}$ .

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die Peaks mit steigender Auslagerungstemperatur deutlich messbar verschieben. Dies ist insbesondere an der  $A_{1g}$ -Bande im Bereich zwischen  $610\text{ cm}^{-1}$  bis  $640\text{ cm}^{-1}$  feststellbar. Primäre Triebkraft hierfür ist das sich verändernde Li:Mn-Verhältnis in den verschiedenen auftretenden LMO-Phasen. Obwohl scheinbar widersprüchlich zur Stöchiometrie, so ist die zwischenzeitliche Bildung von  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  durchaus üblich für Aufheizevorgänge in Atmosphären mit hohem  $p_{\text{O}_2}$ [130], z. B. in Umgebungsluft wie in der vorliegenden Messung.

**Röntgen-Diffraktometrie an in 0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ausgeheiztem LMO:** Die Röntgen-Diffraktogramme der bei 450 °C, 550 °C und 745 °C in 0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ausgeheizten LMO-Schichten auf Edelstahl-Referenzsubstraten, sowie das der zugehörigen unbehandelten Schicht sind in Abbildung 6.23 dargestellt.<sup>11</sup> Da die unter Umgebungssauerstoffpartialdruck (Luft) und unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck (0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) vermessenen LMO-Schichten einheitlich hergestellt werden, zeigt die unbehandelte Schicht auch hier erwartungsgemäß nur die Substratreflexe und somit den amorphen Schichtcharakter. Nach dem Ausheizen weisen die Schichten einen signifikanten LMO-Reflex bei  $2\theta \approx 18,7^\circ$  und somit nahezu an derselben Stelle wie bei den LMO-Proben an Luft auf (vgl. Seite 111). Wie zuvor ist auch hierbei eine eindeutige Zuordnung nicht ohne weiteres möglich: monoklines  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $18,70^\circ$ [126]) oder kubischer Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $18,61^\circ$ [127]).

---

<sup>11</sup>Ein Diffraktogramm, welches den Zustand nach der letzten Phasenumwandlung zeigt, ist nicht dargestellt. Dieser Schichtzustand wurde zunächst nur auf dem Resonator nach der TFC-Messung gemessen. Allerdings wiesen auch mehrfache Wiederholungen nur ein sehr schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf, so dass eine aussagekräftige Auswertung nicht möglich ist. Daher wurde an dieser Stelle darauf verzichtet, diese Kurve zusätzlich in Abbildung 6.23 darzustellen, zumal sich die Lage der Substratreflexe von Stahl und LGS deutlich unterscheiden. Auf das nachträgliche Anfertigen einer Referenzprobe wurde ebenfalls verzichtet, da sich zwischenzeitlich eine eindeutige Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie ergeben hatte (siehe folgender Abschnitt).



**Abbildung 6.23:** Röntgen-Diffraktometrie an in 0,5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ausgeheiztem LMO auf Edelstahl-Referenzsubstraten. Dargestellt sind die Diffraktogramme der unbehandelten sowie der bei 450 °C, 550 °C und 745 °C in 0,5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ausgeheizten Proben. Die Substratreflexe sind durch ein „S“ gekennzeichnet. [71]

Die Proben, die bis auf 450 °C bzw. 550 °C ausgeheizt wurden, zeigen zwei zusätzliche Reflexe bei  $2\theta \approx 36,4^\circ/36,1^\circ$  (450 °C/550 °C) und bei  $2\theta \approx 65,0^\circ/64,8^\circ$  (450 °C/550 °C). Diese sind jedoch ebenfalls zu schwach ausgeprägt, um sie eindeutig  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  oder  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  zuzuordnen zu können.

Das Diffraktogramm nach der Aufheizung auf 745 °C weist eine Vielzahl röntgenographischer Reflexe auf. Einerseits passen die meisten Reflexe recht genau zu den Phasen  $t\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ,  $o\text{-LiMnO}_2$  und dem Edelstahl des verwendeten Substrates. Dies bestätigt das Auftreten dieser Phasen. Andererseits zeigen mehrere andere Reflexe eine sehr hohe Übereinstimmung mit  $m\text{-LiMnO}_2$ . Insbesondere lassen sich die Reflexe (001), (20–2) und (111) zuzuordnen. Dies ist insofern bemerkenswert, als diese drei Reflexe gemäß den

Berechnungen aus [95] die am stärksten ausgebildeten der m-LiMnO<sub>2</sub>-Phase sind. Eine detaillierte Auflistung der detektierten Reflexpositionen sowie ihre Zuordnung zu den jeweiligen Phasen findet sich in Anhang B.

**Raman-Spektroskopie an in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar ausgeheiztem LMO:** Abbildung 6.24 zeigt die Raman-Spektren der LMO-Referenzproben auf Edelstahl sowie des LMO-beschichteten LGS-Resonators nach der TFC-Messung, jeweils in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar-Atmosphäre aufgeheizt. Die Resultate dieser Messungen bestätigen einerseits die Diskussion der XRD-Spektren und ermöglichen andererseits die Strukturen bei 450 °C und 550 °C detaillierter zu untersuchen. Die unbehandelte Probe zeigt erwartungsgemäß keine Raman-Banden, was ihren amorphen Charakter bestätigt. Für die bis 450 °C und 550 °C ausgeheizten Proben lassen sich Raman-Banden bei einer Wellenzahl von 626 cm<sup>-1</sup> bzw. 624 cm<sup>-1</sup> beobachten. Beides sind typische Werte für die A<sub>1g</sub>-Schwingung einer LMO-Spinellstruktur [129, 131]. Mit Ausnahme der am höchsten ausgeheizten LMO-Schicht auf dem Resonator zeigen alle anderen Proben zusätzliche Bänder im hohen Wellenzahlbereich (450 °C: 662 cm<sup>-1</sup>; 550 °C: 659 cm<sup>-1</sup>; 745 °C: 657 cm<sup>-1</sup>/660 cm<sup>-1</sup>). Diese Bänder gehören zu Streckschwingungen von frei gebundenen Manganoxiden innerhalb der LMO-Schichten, die in diesem Bereich die Raman-Spektren dominieren [132]. Der niedere Wellenzahlbereich variiert in Abhängigkeit der jeweiligen Kristallstöchiometrie. Vergleiche mit [129] und [132] legen nahe, dass es sich bei den hier beobachteten Schichten um nichtstöchiometrische Spinellkompositionen handelt. Um diese Behauptung zu belegen, werden die restlichen Raman-Signale im Wellenzahlbereich von 350 cm<sup>-1</sup> bis 600 cm<sup>-1</sup> mit einbezogen und mit Spektren aus der Literatur verglichen. Ausheizen bis 450 °C resultiert in einem Spektrum, welches sehr gut mit der Stöchiometrie eines Li-reichen, überstöchiometrischen Spinells (Li<sub>1,18</sub>Mn<sub>1,82</sub>O<sub>4</sub>) übereinstimmt [129]. Im Gegensatz hierzu kann das Spektrum bei 550 °C einem sauerstoffreichen Spinell (ähnlich zu Li<sub>1,04</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4,2</sub>) zugeordnet werden [132].

Das Spektrum, welches auf dem Resonator nach vollständiger Ausheizung aufgenommen wird, weist ebenfalls eine dominante A<sub>1g</sub>-Schwingungsbande bei 626 cm<sup>-1</sup> auf. Die beiden zusätzlichen Raman-Banden bei 483 cm<sup>-1</sup> und 581 cm<sup>-1</sup> (beides sind die F<sub>2g</sub>-Moden) zeigen das Vorhandensein eines stöchiometrischen kubischen Spinells LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> an [129].



che bei der Messung sauber zu trennen. In Abbildung 6.24 sind daher drei unterschiedliche Messungen für diese Probe aufgeführt: Je eine für einen Cluster jeder Art („hell“ und „dunkel“), sowie eine Messung einer Matrixstelle, die in etwa eine mittlere Helligkeit und ausreichende Größe aufweist, um nicht mit einem benachbarten Cluster zu interagieren („hell/dunkel“). Die zugehörigen Raman-Spektren unterscheiden sich signifikant.

Das Spektrum der hellen Region weist nur einen einzigen, dafür allerdings sehr stark verbreiterten Reflex im Wellenzahlbereich von etwa  $500\text{ cm}^{-1}$  bis  $700\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Verbreiterung lässt auf eine tendenziell ungeordnete Struktur schließen. Da somit keine einzelnen Banden identifizierbar sind, können folglich auch keine belastbaren Aussagen zu Bindungsverhalten und/oder Wechselwirkung der nächsten Nachbaratome getroffen werden.

Das Raman-Spektrum des dunklen Bereiches weist signifikante Banden bei  $411\text{ cm}^{-1}$ ,  $573\text{ cm}^{-1}$ ,  $605\text{ cm}^{-1}$  und  $660\text{ cm}^{-1}$  auf, sowie schwächere Signale bei  $375\text{ cm}^{-1}$  und  $482\text{ cm}^{-1}$ . Die dominierende Raman-Bande bei  $660\text{ cm}^{-1}$  kann mit hoher Sicherheit tetragonalem Manganoxid ( $t\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ) zugeordnet werden [132]. Die verbreiterten Reflexe bei ca.  $375\text{ cm}^{-1}$  und  $482\text{ cm}^{-1}$  unterstützen diese Vermutung und sind in guter Übereinstimmung mit den in [129] und [133] veröffentlichten Daten zu  $t\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Obgleich, die exakten Wellenzahlen dieser Reflexe können bei dem vorliegenden Raman-Spektrum nicht genau bestimmt werden, da sie sich nur wenig über das Hintergrundrauschen erheben. Das Signal bei  $482\text{ cm}^{-1}$  könnte jedoch ebenfalls der monoklinen  $\text{LiMnO}_2$ -Phase zugeordnet werden, was ein Hinweis auf eine Überlagerung mehrerer Strukturphasen ist. Die Reflexe bei  $605\text{ cm}^{-1}$ ,  $573\text{ cm}^{-1}$  und  $411\text{ cm}^{-1}$  erhärten diese Vermutung, da ihre Wellenzahlpositionen sich nicht mit  $t\text{-Mn}_3\text{O}_4$  in Einklang bringen lassen, wohl aber  $m\text{-LiMnO}_2$  zuordenbar sind. Hierbei muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die erste dieser drei Schwingungen zu etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist, wenn sie mit den Werten aus [132] für  $m\text{-LiMnO}_2$  verglichen wird. Diese Schwingungsbande weist in ihrer Lage eine höhere Übereinstimmung mit der orthorhombischen Strukturvariante des  $\text{LiMnO}_2$  auf. Die Unterscheidbarkeit der Spektren von  $m\text{-LiMnO}_2$  und  $o\text{-LiMnO}_2$  ist ob ihrer Ähnlichkeit zueinander ohnehin nicht trivial, da es sich um zwei nur geringfügig unterschiedliche Phasen handelt, die zudem noch eine identische Stöchiometrie aufweisen. Des Weiteren weist  $o\text{-LiMnO}_2$  Schwingungs-



banden bei  $409\text{ cm}^{-1}$ ,  $481\text{ cm}^{-1}$ ,  $598\text{ cm}^{-1}$  und  $658\text{ cm}^{-1}$  sowie weniger stark ausgeprägte bei  $460\text{ cm}^{-1}$ ,  $497\text{ cm}^{-1}$  und  $627\text{ cm}^{-1}$  auf [128]. Die drei schwächeren Banden sind in den vorliegenden Messdaten nicht zu identifizieren. Für die vier stärksten Banden finden sich in den Messdaten Entsprechungen mit maximal  $2\text{ cm}^{-1}$  Abweichungen. Allerdings sind diese gemessenen Reflexe nicht immer deutlich einzeln positioniert, sondern teilweise in den Flanken anderer Reflexe enthalten<sup>12</sup>. Eine genauere Betrachtung der detektierten Schwingungsbänder bei  $411\text{ cm}^{-1}$ ,  $482\text{ cm}^{-1}$ ,  $573\text{ cm}^{-1}$  und  $605\text{ cm}^{-1}$  zeigt, dass diese alle asymmetrische Flanken oder stark verbreiterte Profile aufweisen. In Anbetracht dieses komplexen Superpositionsbildes kann einerseits eine Abweichung von  $\leq 2\text{ cm}^{-1}$  als Übereinstimmung und Nachweis für die orthorhombische Phase gedeutet werden. Andererseits kennzeichnen die Asymmetrien zusätzliche Signale, die hierin enthalten sind. Da die Lage der Reflexionsschwerpunkte, wie oben bereits erwähnt, sehr stark mit den dominanten Reflexen von o-LiMnO<sub>2</sub> und t-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> übereinstimmt, wird geschlussfolgert, dass die Schicht aus hauptsächlich diesen beiden Phasen besteht mit einem geringeren Anteil aus m-LiMnO<sub>2</sub>, dessen Raman-Banden häufig in den Flanken der anderen Schwingungsreflexe eingebettet liegen.

Das Spektrum, welches an der hell/dunklen Matrixregion aufgenommen wird, enthält Beiträge beider homogenen Bereiche: Wie im Bereich des Spektrums „hell“ dominiert der stark verbreiterte, undefinierte Bandenreflex. Zusätzlich finden sich mehrere schwächere Signale auf diesem Untergrundspektrum, die LiMnO<sub>2</sub> zugeordnet werden können. In diesem Fall ist eine gute Übereinstimmung aller Reflexe mit der orthorhombischen Struktur gegeben, mit Ausnahme der Raman-Schwingung bei  $604\text{ cm}^{-1}$ , die zum Schwingungsprofil der monoklinen Phase gehört [134, 128]. Basierend auf den kombinierten Erkenntnissen dieser drei Raman-Spektren, wird für die Schicht bei  $745\text{ °C}$  auf eine strukturelle Komposition bestehend aus t-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und LiMnO<sub>2</sub> geschlossen. Für letztere kann nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob es sich hierbei um die monokline oder die orthorhombische Strukturphase handelt.

<sup>12</sup>Z. B. die Raman-Bande bei  $598\text{ cm}^{-1}$ , die in der aufsteigenden Flanke des Reflexes bei  $605\text{ cm}^{-1}$  (Hauptbande der monoklinen Phase) liegt.

**Zusammenfassung der Strukturuntersuchungen an LMO:** Die für LMO ermittelten Phasen und die Temperaturen, an denen sie wechseln, sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Die meisten Phasenbereiche sind Einphasenstrukturen. Sie sind mittels XRD und Raman-Spektroskopie eindeutig bestimmt. Eine Ausnahme bildet die Phasenregion mit einer Ausheiztemperatur zwischen 730 °C und 758 °C. Hier wird davon ausgegangen, dass sich eine Mehrphasen-Mischstruktur ausbildet als energetisch günstiger, metastabiler Übergangszustand auf dem Weg hin zum stabilen kubischen Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Die Kombination der XRD- und Raman-Resultate führt zu dem Schluss, dass diese Phase aus  $t\text{-Mn}_3\text{O}_4$  und Polymorphen von  $\text{LiMnO}_2$  besteht. Letztere sind eine Mischung aus orthorhombischer und monokliner Struktur, wobei das  $o\text{-LiMnO}_2$  zu dominieren scheint. Die Koexistenz beider Phasen mit dominierendem Beitrag der orthorhombischen Phase ist ein bekanntes Phänomen, welches durch Stapelfehler in  $o\text{-LiMnO}_2$  verursacht wird. Die Einbringung eines derartigen Fehlers in den Kristall führt zum Auftauchen einer monoklinen Zelle zwischen zwei Blöcken orthorhombischer Symmetrie [135].

Die TFC-Messungen an den LMO-Dünnschichten zeigen ein signifikant differenziertes Verhalten in Abhängigkeit der Atmosphäre, in der sie ausgeheizt werden:

1. LMO in Luft durchläuft nur drei Phasenumwandlungen (vier verschiedene Phasen im Bereich von RT bis knapp 800 °C), während in 0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  vier Übergänge gemessen werden (fünf Phasen).
2. In beiden Atmosphären ist der kubische Spinell  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  die erreichte stabile Endphase. Diese stimmt auch mit der Stöchiometrie der abgeschiedenen amorphen Schicht überein. Unterschiede bestehen jedoch in der Temperatur, die erforderlich ist, um diese Phase einzustellen: 600 °C in Luft ( $p_{\text{O}_2} \approx 21\%$ ) und 758 °C in 0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $p_{\text{O}_2} \leq 0,0001\%$ <sup>13</sup>). Die Vermutung, dass es sich hier um einen Effekt in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks handelt, wird durch die Ergebnisse

---

<sup>13</sup>Herstellerangabe bei RT. Bei höheren Temperaturen sinkt der  $p_{\text{O}_2}$ -Wert weiter ab, da der Restsauerstoff mit dem beigemischten  $\text{H}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert.

aus [136] gestützt. Dort wurden LMO-Dünnschichten vergleichbarer Anfangsstöchiometrie in reinem Ar-Gas (Reinheit: 99,996 %) ausgeheizt, um ebenfalls c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> einzustellen. Die erforderliche Temperatur liegt mit 700 °C ebenso zwischen den in dieser Arbeit ermittelten Phasenumwandlungstemperaturen wie auch der Sauerstoffpartialdruck ( $p_{\text{O}_2} \approx 0,0005\%$ <sup>13</sup>).

3. Ebenso ist das Einsetzen der Kristallisation der amorphen Schicht atmosphären- und damit vermutlich  $p_{\text{O}_2}$ -abhängig. In Luft setzt sie bereits bei 330 °C ein, während in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar eine Temperatur von 389 °C erreicht werden muss. Anders ausgedrückt, die amorphe Phase ist bei niedrigem  $p_{\text{O}_2}$  stabiler als an Luft.
4. Insbesondere die erste sich bildende Phase zeigt einen großen Unterschied auf. Während die LMO-Dünnschicht in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar direkt Spinelle ausbildet (auch wenn es zunächst zwei nichtstöchiometrische sind), kristallisiert in Luft zunächst eine nichtspinellartige Phase: die Steinsalzstruktur m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. Dies geschieht, obwohl die amorphe Phase eine Stöchiometrie von nahezu 1:2:4 aufweist, was einem Spinell entspricht. Dieser Prozess wird vermutlich von dem Vorhandensein zusätzlichen Sauerstoffs in der Messatmosphäre begünstigt. Diese Erklärung ist in Einklang mit Referenz [130]. Dort werden LMO-Pulverproben bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ausgeheizt. Bei hohem  $p_{\text{O}_2}$  wird eine Koexistenz der Phasen Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> und LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> beobachtet, während bei niedrigem  $p_{\text{O}_2}$  o-LiMnO<sub>2</sub> die stabilste LMO-Phase ist. Ebenfalls bilden sich bei niedrigem  $p_{\text{O}_2}$  nennenswerte Anteile an t-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aus. Diese Beobachtung kann mit den verschiedenen Valenzzuständen der Mn-Ionen in den Verbindungen erklärt werden. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> besteht aus Mn<sup>4+</sup>-Ionen und LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> weist ein Ionenverhältnis von Mn<sup>4+</sup>:Mn<sup>3+</sup> = 1 auf. Folgerichtig wird bei hohem  $p_{\text{O}_2}$  tetravalentes Mangan bevorzugt. Niedriger  $p_{\text{O}_2}$  resultiert in einer Tendenz zu trivalentem Mangan wie man es in LiMnO<sub>2</sub> findet und wie es in Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bevorzugt wird. Der in [130] beschriebene Effekt erklärt somit nicht nur die primäre Kristallisation von Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> in Luft, sondern auch das zwischenzeitliche Auftauchen der mehrkomponentigen Mischphasenstruktur in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar.

Die Ergebnisse der LMO-Messungen an Luft sind in [67] und [137] veröffentlicht. Die Ergebnisse zu den Messungen in reduzierender Atmosphäre, sowie ein Vergleich dieser beiden Messatmosphären findet sich in [71]. Eine Diskussion der Phasenübergangstemperaturen für die Ausbildung des kubischen Spinells  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  im Hinblick auf den Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre ist in [136] geführt.

### 6.3.2 Lithium-(Nickel-Cobalt-Aluminium)-Oxid (NCA)

NCA gehört, wie das zuvor betrachtete LMO, zu den etabliertesten, kommerziell erhältlichen Kathodenmaterialien am Markt der Li-Ionen-Batterien [14, 138, 139]. Unter den neueren Kathodenmaterialien zählt es zu den vielversprechendsten, um das derzeit noch vielfach verwendete  $\text{LiCoO}_2$  zu ersetzen. Dabei wird durch einen hohen Ni-Anteil sowohl die Sicherheit erhöht als auch der Anteil des teuren und toxischen Elementes Co reduziert [139].

Die aktuelle Forschung an NCA zielt auf ein optimiertes Verhältnis von Ni:Co:Al. Ni-reiche Verbindungen führen zu hohen spezifischen Kapazitäten der Kathode, während ein steigender Anteil an Co die Zyklenstabilität verbessert. Al hingegen erhöht das Zellpotential. Weiterhin reduziert Al sowohl die Dichte (und damit auch das Gesamtgewicht der Elektrode) als auch die aufzuwendenden Materialkosten. [14, 140, 141]

#### Dünnschichtkalorimetrie an NCA

Abbildung 6.25 zeigt den Phasenübergang eines mit  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_{2-\delta}$  (NCA) beschichteten Resonators bei  $455^\circ\text{C}$ . Ein exothermer Prozess mit absinkender Resonanzfrequenz wird detektiert. Er resultiert in einer maximalen Frequenzabweichung von  $-90\text{ Hz}$ . Die freigesetzte Enthalpie beträgt  $-4,8\text{ J g}^{-1}$ .

Bei dieser Probe zeigt sich kein schnell verlaufender Frequenzsprung wie bei den in LMO beobachteten exothermen Reaktionen. Dieses Verhalten wird durch die einseitige Beschichtung des Resonators begünstigt. Während der Phasenumwandlung der NCA-Schicht findet der erhöhte Wärmefluss zum Resonator nur von einer Seite statt, was eine scheinbare moderate Verzögerung verursacht. Nach Durchlaufen der Phasenumwandlung reduziert sich die Temperaturzunahme des Resonators auf circa  $0,77\text{ K min}^{-1}$ . Dieser Effekt wird durch den nun höheren Temperaturgradienten zwischen Resonator und umgebender Gasatmosphäre im sich kontinuierlich aufheizenden Ofensystem verursacht. Nach nicht einmal 5 min relaxiert die Aufheizrate zu den ursprünglichen Werten von ca.  $1\text{ K min}^{-1}$ .

Die NCA-Probe wird in zwei direkt aufeinander folgenden Zyklen von RT bis auf 500 °C aufgeheizt. Die TFC-Messung detektiert hierbei nur während des ersten Aufheizens die in Abbildung 6.25 gezeigte Phasenumwandlung. Abkühlkurve und wiederholte Aufheizung zeigen ungestörte Verläufe. Daher muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem beobachteten exothermen Prozess um eine irreversible Phasenumwandlung handelt.

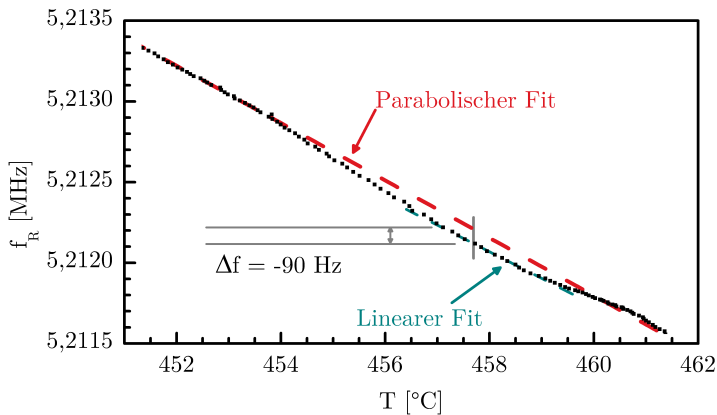
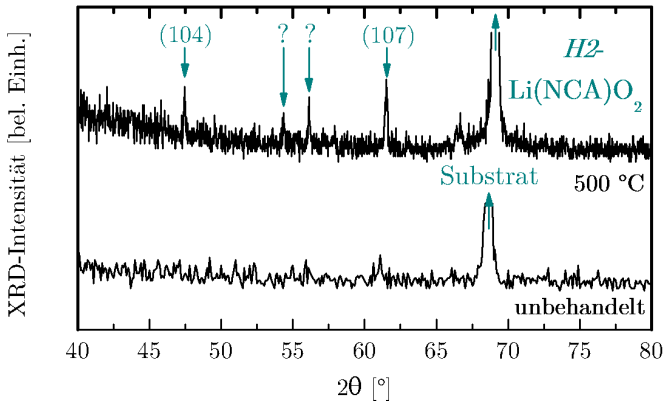


Abbildung 6.25: TFC-Diagramm in der unmittelbaren Umgebung des Kristallisationspunktes von NCA. [67]

### Strukturuntersuchungen an NCA

Die Strukturuntersuchungen werden mittels XRD an zwei identisch beschichteten Referenzproben durchgeführt. Eine Probe wird im unbehandelten Zustand, die andere nach dem Ausheizen bei 500 °C in 0,5% H<sub>2</sub>/Ar-Atmosphäre charakterisiert. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in Abbildung 6.26 dargestellt.

Die unbehandelte Probe zeigt nur Substratreflexe. Die NCA-Schicht ist nach der Abscheidung folglich amorph. Nach dem Ausheizen zeigen sich Reflexe, die der hexagonalen H<sub>2</sub>-Phase von NCA entsprechen [142]. Bei der beobachteten Phasenumwandlung handelt es sich daher um die Kristallisation der zunächst amorphen NCA-Schicht. Diese Erklärung ist in Einklang mit der Beobachtung, dass dieser Prozess irreversibel ist.



**Abbildung 6.26:** Röntgen-Diffraktometrie an NCA auf Si-Referenzsubstraten. Dargestellt sind die Diffraktogramme der unbehandelten sowie der bei 500 °C in 0,5% H<sub>2</sub>/Ar ausgeheizten Proben. [67]

Die Ergebnisse der TFC-Messungen und Strukturuntersuchungen an NCA werden in [67] diskutiert. Als Anwendungsbeispiel für die TFC sind sie zusätzlich in den Konferenzbeiträgen [70] und [113] erwähnt.

### 6.3.3 Lithium-Metall-Oxid-Schichten (Metall = {Ni, Mn, Co, Al})

NMC-Materialien sind etablierte und in modernen Energiespeichermedien weitreichend verbaute Kathoden, insbesondere im Bereich der Unterhaltungselektronik. Die großen Vorteile bei NMC liegen in einem geringen spezifischen Gewicht und einer relativ hohen Zyklenstabilität bei gleichzeitig verhältnismäßig kostengünstigen Herstellungsverfahren. In dieser Arbeit werden drei stöchiometrische Variationen auf ihre thermodynamische Stabilität hin untersucht:

1. **Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> (NMC\_111):** Da es recht stabil und bereits sehr gut erforscht ist, liegt der Applikationsfokus derzeit auf der stöchiometrischen Variante, in der die drei Übergangsmetalle Ni, Mn und Co gleich verteilt sind. Wie auch beim NCA geht der Optimierungsansatz in Richtung alternativer Zusammensetzungen der Übergangsmetalle und fokussiert insbesondere auf einer Reduktion des sehr teuren Materials Co. Ni-reiche Verbindungen ermöglichen zudem auf Grund höherer spezifischer Energiedichten und höherer spezifischer Leistung den Aufbau kleinerer Zellen bei gleicher Leistung.
2. **Li(Ni<sub>0,6</sub>Mn<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>)O<sub>2</sub> (NMC\_311):** Zu Vergleichszwecken wird die Ni-reiche Komposition NMC\_311 untersucht. Der Anteil des toxischsten und teuersten Materials Co ist deutlich reduziert. Von dem erhöhten Ni-Anteil wird sich zudem eine Steigerung der Batteriekapazität versprochen. Eine Herausforderung ist jedoch, dieselbe hohe strukturelle und thermische Stabilität von NMC\_111 beizubehalten.[143]
3. **Li(Ni<sub>0,6</sub>Mn<sub>0,2</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>)O<sub>2</sub> (NMCA):** Ein weiterer Ansatz zur Co-Reduktion ist der partielle Austausch durch Al. Basierend auf der NMC\_311-Variation werden hier weitere 5% des Co durch Al ersetzt. Diese partielle Reduktion soll die thermische Stabilität der Verbindung erhöhen [144]. Die Ähnlichkeit mit der im vorherigen Abschnitt untersuchten NCA-Struktur ist daher nicht zufällig gewählt, gilt NCA als Kathodenmaterial mit vergleichsweise hoher (Kalender-) Lebensdauer. Verglichen mit dem klassischen NCA werden beim NMCA 20% des Ni durch das leichtere und kostengünstigere Material Mn ersetzt. Gleichzeitig wird hiermit versucht, einige der positiven



Eigenschaften von Mn-basierten Kathodenmaterialien zu übertragen: Der gute Ionenfluss in LMO bewirkt einen geringeren Innenwiderstand. Damit sind höhere Entnahmeraten möglich, ohne die Kathode trotz der höheren Belastung zu schädigen. Gegenüber z. B. Co-dominierten Kathoden bleibt der Widerstand auch nach vielen Lade-/Entladezyklen niedrig, so dass bei Mn-basierten Systemen geringere Ansprüche an das Batteriemangement gestellt werden müssen, was einen zusätzlicher Kostenfaktor darstellt.

### Dünnschichtkalorimetrie an NMC(A)

TFC-Messungen an NMC(A)<sup>14</sup> werden jeweils in Luft und in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar durchgeführt. Von den beiden Ni-reichen Kompositionen, NMC\_311 und NMCA, werden zusätzlich gesinterte PLD-Targets hergestellt und deren abgesetzene Schichten ebenfalls vermessen<sup>15</sup>. NMC\_111 in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar zeigt vier Phasenumwandlungen, während die weiteren nichtgesinterten Proben jeweils drei Phasenübergänge aufweisen. Die Schichten der zuvor gesinterten Targets zeigen demgegenüber nur zwei bis drei Übergänge. Allerdings liegt der zuletzt gemessene Phasenübergang der nichtgesinterten Proben im Bereich 830 °C bis 850 °C. Die gesinterten Proben werden lediglich bis 820 °C vermessen. Somit kann vermutet werden, dass der „fehlende“ Übergang oberhalb des vermessenen Temperaturbereichs liegt. Die Abkühlkurven zeigen bei allen Proben keinerlei Phasenumwandlungen. Daher ist zumindest der jeweils letzte Phasenübergang ein irreversibler Prozess.

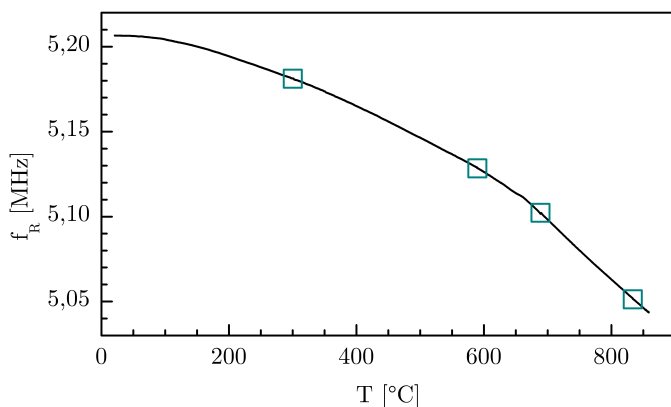
Exemplarisch sei an dieser Stelle die TFC-Messung von NMC\_111 in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar im Detail diskutiert. Die Ergebnisse der anderen Messreihen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Abbildung 6.27 zeigt den Übersichts-Frequenzverlauf während des Aufheizens. Die Positionen der vier Phasenumwandlungen sind durch Quadrate markiert. Die Effekte selbst sind jedoch in dieser Darstellung nicht erkennbar. Sie werden in den vergrößerten Bereichsdarstellungen der Abbildungen 6.28 bis 6.31 sichtbar. In diesen Grafiken sind auch die angewandten Datenfits mit eingezeichnet.

---

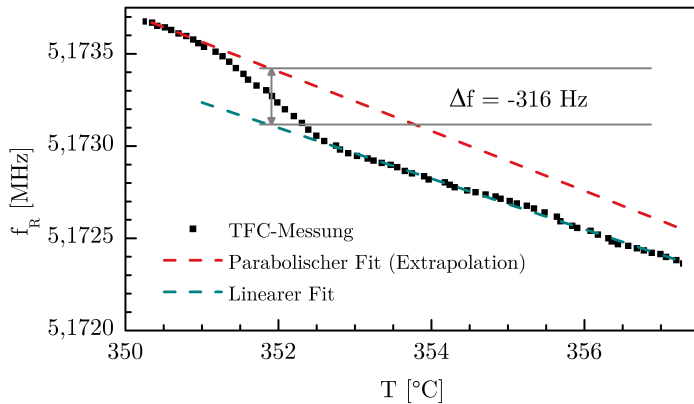
<sup>14</sup>NMC(A): Überbegriff für die drei im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien NMC\_111, NMC\_311 und NMCA.

<sup>15</sup>NMC\_311<sup>gesintert</sup> wird nur in Luft vermessen.

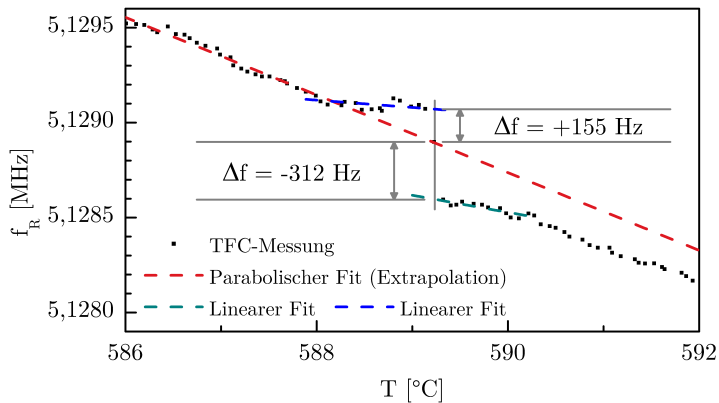
Die erste Phasenumwandlung tritt bei 351 °C auf (Abbildung 6.28). Der gemessene Frequenzabfall von  $-316$  Hz korreliert mit einer rein exothermen Reaktion mit  $-149,6 \text{ J g}^{-1}$ . Hiernach läuft das Messsignal wieder auf den ungestörten Frequenzgang zurück. Abbildung 6.29 zeigt die zweite Phasenumwandlung bei 589 °C. Sie beginnt mit einem endothermen Verhalten. Die anfängliche Frequenzabweichung von  $+155$  Hz entspricht dabei einer Aktivierungsenergie von  $+55,9 \text{ J g}^{-1}$ , die die direkt anschließende exotherme Reaktion triggert. Der Frequenzsprung von  $-312$  Hz entspricht einer freigesetzten Energie von  $-111,9 \text{ J g}^{-1}$ . Im Gegensatz hierzu verläuft die in Abbildung 6.30 gezeigte dritte Phasenumwandlung bei 689 °C rein endotherm mit einem Frequenzanstieg von  $+900$  Hz, der  $+155,9 \text{ J g}^{-1}$  entspricht. Die vierte und letzte Phasenumwandlung bei 833 °C ist wiederum ein zweistufiger Prozess (Abbildung 6.31). Er startet mit einer endothermen Aktivierung ( $+174 \text{ Hz} \hat{=} +34,2 \text{ J g}^{-1}$ ), eine exotherme Reaktion folgt ( $-253 \text{ Hz} \hat{=} -49,8 \text{ J g}^{-1}$ ).



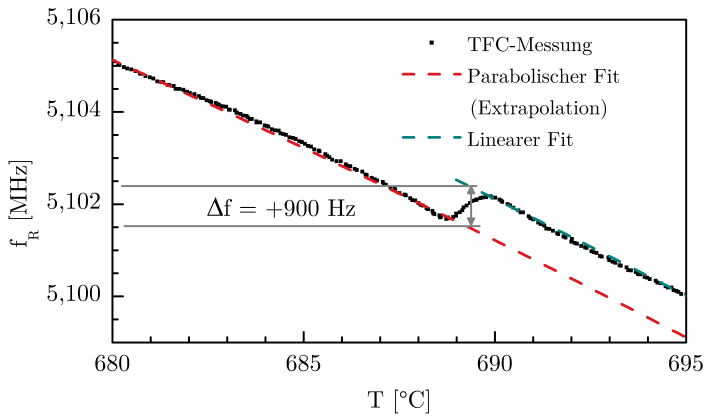
**Abbildung 6.27:** TFC-Übersichtsdiagramm des Ausheizens von NMC\_111 in 0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . Die Positionen der vier auftretenden Phasenumwandlungen sind markiert. [100]



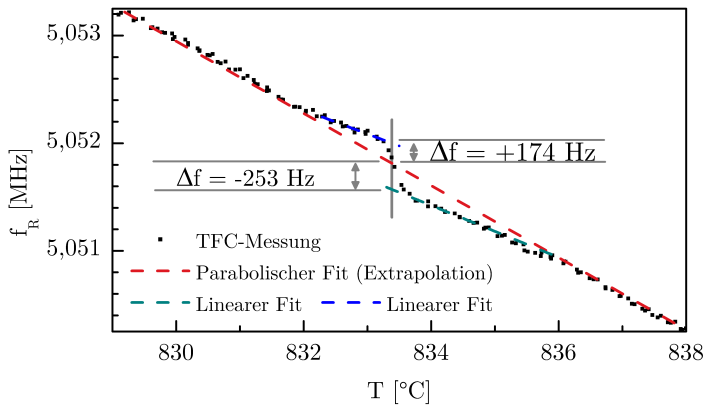
**Abbildung 6.28:** TFC-Diagramm in der Nähe der 1. Phasenumwandlung von NMC\_111 in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar bei 351 °C. [100]



**Abbildung 6.29:** TFC-Diagramm in der Nähe der 2. Phasenumwandlung von NMC\_111 in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar bei 589 °C. [100]



**Abbildung 6.30:** TFC-Diagramm in der Nähe der 3. Phasenumwandlung von NMC\_111 in 0,5% H<sub>2</sub>/Ar bei 689 °C. [100]



**Abbildung 6.31:** TFC-Diagramm in der Nähe der 4. Phasenumwandlung von NMC\_111 in 0,5% H<sub>2</sub>/Ar bei 833 °C. [100]

**Tabelle 6.3:** Übersicht über die Phasenumwandlungstemperaturen  $T_{PU}$  und zugehörigen Enthalpien  $\Delta H$  in NMC(A). Bei zwei Einträgen pro Temperatureintrag handelt es sich um einen zweistufigen Prozess. Hier ist zunächst die endotherme Aktivierungsenergie (obenstehend) und danach der exotherme Anteil (untenstehend) angegeben.

NMC_111		kalt gepresst				gesintert			
		NMC_311		NMCA		NMC_311		NMCA	
$T_{PU}$ [°C]	$\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> ]	$T_{PU}$ [°C]	$\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> ]	$T_{PU}$ [°C]	$\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> ]	$T_{PU}$ [°C]	$\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> ]	$T_{PU}$ [°C]	$\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> ]
<i>Luft:</i>									
246	+33,3 -116,7	280	+49,1 -55,0	326	+47,2	244	+62,0 -158,4	260	+183,6 -109,2
486	+114,5	425	+62,3	609	+42,1	317	+41,0 -51,9	314	+89,5 -77,3
793	+61,5	835	-30,7	848	+51,2 -69,3	n. v. (> 820 °C)		500	+144,6
<i>0,5 % H<sub>2</sub>/Ar:</i>									
351	-149,6	299	+106,8 -207,3	341	+66,8			313	+56,9 -42,0
589	+55,6 -111,9	442	+66,4 -215,6			n. v.		408	+33,5 -149,8
689	+155,9			707	+48,7				
833	+34,2 -49,8	848	+119,9 -250,8	840	-40,5			n. v. (> 820 °C)	

## Strukturuntersuchungen an NMC(A)

Strukturuntersuchungen mittels Raman-Spektroskopie zeigen bei allen unbehandelten Proben eine amorphe Phase. Die ausgeheizten Referenzproben auf Edelstahlsubstraten zeigen Raman-Banden, die der NMC-Struktur zuzuordnen sind [145]. Bei 385 °C sind diese Bänder stark verbreitert. Eine mögliche Erklärung ist eine Kationendurchmischung von Ni- und Li-Ionen in den Kristalluntergittern, die bei Ni-haltigen Li-Verbindungen häufig auftritt [145]. Den Erwartungen entsprechend sind diese Vibrationen für die Ni-reichen Verbindungen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Mit steigender Temperatur werden sie ausgeprägter und trennen sich deutlicher voneinander ab, so dass beide, die  $E_g$ - und die  $A_{1g}$ -Bande, Vibrationen zwischen Li und den einzelnen Metalloxiden zeigen<sup>16</sup>. Dieses Verhalten impliziert, dass bereits bei 385 °C eine, wenn auch ungeordnete, NMC(A)-Struktur existiert. Ordnung auf den Kationenuntergittern wird jedoch erst durch höheres Ausheizen erreicht.

Diese Erklärung wird durch XRD-Analysen gestützt. Hier wird der (003)-Reflex bei 18,5° nur für höhere Temperaturen detektiert. (003) ist ein Hauptreflex, der charakteristisch für eine geordnete Struktur ist [146].

Auf Basis der Strukturuntersuchungen besteht die Annahme, dass die jeweilige erste Phasenumwandlung die Formation des Sauerstoff-Untergitters anzeigt. Die Effekte bei höheren Temperaturen repräsentieren wahrscheinlich Ordnungsprozesse der Kationen untereinander wie der steigende (003)-Reflex andeutet. Im ungeordneten Zustand besetzen die Kationen Li, Ni, Mn, Co, Al die Li-Plätze in statistischer Verteilung. Dieser Effekt tritt insbesondere bei Ni-haltigen Verbindungen auf, da die Ionenradii der  $Li^+$ - (0,76 Å) und  $Ni^{2+}$ -Kationen (0,69 Å) sehr ähnlich zueinander sind [147]. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass Ni-reiche Verbindungen einen erhöhten Durchmischungsgrad aufweisen. Während der/des Ordnungsprozesse(s) diffundieren Li- und Übergangsmetallionen in energetisch favorisiertere Positionen und besetzen nach-und-nach ihre eigenen Plätze. Jedoch können die letztgenannten Ionen ihre statistisch verteilte Unordnung auf den Übergangsmetallplätzen beibehalten [148, 149].

---

<sup>16</sup>Aufspaltung in  $Li \leftrightarrow Ni-O$ ,  $Li \leftrightarrow Mn-O$ ,  $Li \leftrightarrow Co-O$  und ggf.  $Li \leftrightarrow Al-O$

### **Zusammenfassung: Thermische Stabilität**

In allen untersuchten NMC(A)-Schichten können mehrere Phasenübergänge detektiert werden. Zunächst setzt eine Kristallisation der amorphen Schicht ein. NMC\_311 kristallisiert in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen (299 °C) als NMCA (341 °C) oder das stöchiometrische NMC\_111 (351 °C). NMCA und NMC\_111 verhalten sich im Folgenden recht ähnlich, obwohl NMC\_111 eine zusätzliche Phasenumwandlung aufweist. In Luft erwiesen sich die amorphen Phasen der Ni-reichen Verbindungen (NMC\_311: 280 °C; NMCA: 326 °C) sogar stabiler als die stöchiometrische (246 °C). Im Vergleich der sehr ähnlichen Zusammensetzungen NMC\_311 und NMCA zeigt sich, dass neben der Kristallisation auch die folgenden Umordnungsprozesse bei NMCA zu höheren Temperaturen verschoben sind. Dies ist auf die Al-Beimischung und deren stabilisierende Wirkung auf die thermodynamischen Phasen rückführbar.

### **Vergleich mit gesinterten Proben**

Die gesinterten Proben zeigen allesamt eine geringere Stabilität der Phasen, was durch die durchweg niedrigeren (Re-)Kristallisationstemperaturen für vergleichbare Phasenumwandlungen reflektiert wird. Die stabilisierende Eigenschaft von Al kann hier nur anhand der Erstkristallisation in Luft vermutet werden (244 °C für NMC\_311<sup>gesintert</sup>; 260 °C für NMCA<sup>gesintert</sup>), da weitere Vergleichsmöglichkeiten nicht vorliegen<sup>17</sup>.

Die Ergebnisse der TFC-Messungen und Strukturuntersuchungen an NMC(A) sind in [100] diskutiert und veröffentlicht.

---

<sup>17</sup>Da die ersten Ergebnisse mit nichtgesinterten Proben eine höhere thermische Stabilität aufweisen und sich die derart hergestellten PLD-Targets auch nicht als instabiler während der Abscheidung erweisen, wird sich im Rahmen dieses Projektes auf die nichtgesinterten Proben fokussiert.

### 6.3.4 Lithium-Vanadium-Silikat (LVSO)

Ein Festkörperelektrolyt, der in reinen Festkörper-Dünnschichtzellen Verwendung finden kann, muss eine hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen, wenn möglich bereits direkt im abgeschiedenen (unbehandelten) Zustand und bei Raumtemperatur. Die meisten gut erforschten Festkörperelektrolyte sind jedoch polymerbasiert und weisen schlechte Leitfähigkeitseigenschaften bei RT auf. Bei nichtpolymerbasierten Festkörperelektrolyten basiert die Leitfähigkeit zumeist auf ihrer kristallinen Struktur. Nach der Abscheidung sind sie jedoch in aller Regel amorph und müssten erst nachgetempert werden. Ein Verfahren, dass bei der Herstellung von Dünnschichtbatterien die bereits aufgebrauchte Kathode bzw. Anode nachhaltig schädigen kann. Im Gegensatz hierzu weist LVSO eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit bei RT von  $1,0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  auf [150]. Weiterhin ist LVSO ein geeignetes Material um hochqualitative Schichten durch PLD-Abscheidung zu erhalten [151, 152, 153]. Somit erfüllt es die an einen Festkörperelektrolyten in einer Festkörper-Dünnschichtbatterie gestellten Anforderungen in ausreichendem Maße.

#### Dünnschichtkalorimetrie an LVSO

Direkt nach der Schichtabscheidung zeigt der Festkörperelektrolyt LVSO ( $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_{4-\delta}$ ) eine gute Haftung auf den PtRh-Elektroden. Die Schicht kann auch durch leichtes Ankratzen mit z. B. einer Pinzette nicht gelöst werden. Während der TFC-Messung wird bis circa  $220^\circ\text{C}$  keine Phasenumwandlung beobachtet (vgl. Abbildung 6.32). Ab dieser Temperatur setzt eine Degradation ein, die durch ein sich stark verschlechterndes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, kombiniert mit einer gestiegenen Dämpfung angezeigt wird. Als Konsequenz schlägt die automatische Frequenzverfolgung im weiteren Messverlauf fehl. Während der Abkühlkurve wird das Signal bei höheren Frequenzen wiedergefunden. Es bleibt jedoch stark verrauscht. Das Anfitten einer Kurve mit passendem Temperaturkoeffizienten<sup>18</sup> an die Abkühlkurve lässt auf eine Frequenzverschiebung von etwa  $+18 \text{ kHz}$  schließen. Eine Umrechnung gemäß Sauerbrey-Gleichung 4.8 ergibt einen Massenverlust von etwa  $75 \mu\text{g}$ ; dies entspricht circa 25 % der ursprünglich deponierten

<sup>18</sup>Dieser ist aus der Aufheizkurve bekannt.



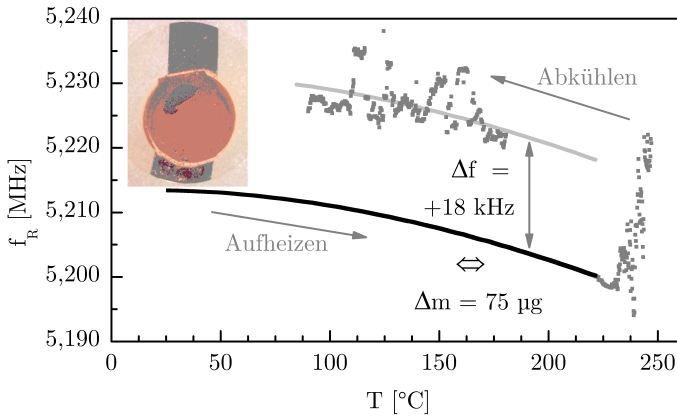


Abbildung 6.32: TFC-Diagramm der Messung an LVSO. [67]

LVSO-Schichtmasse. Eine genauere optische Inspektion des Resonators nach der TFC-Messung zeigt, dass das LVSO nicht länger an den Elektroden anhaftet. Die Schicht ist partiell abgelöst. Das Foto in Abbildung 6.32 zeigt den Resonator nach der Messung. Die abgelöste, aber immer noch mit dem Resonator verbundene, Schicht erklärt die gesteigerte Dämpfung des Systems sowie das verschlechterte Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Weitere Versuche, bei denen dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{MoS}_2$ -Schichten als Haftvermittler verwendet werden, führen ebenfalls zu einer Ablösung der LVSO-Schicht.

Abschließend lässt sich festhalten, dass LVSO bis circa  $220^\circ\text{C}$  keine Phasenumwandlungen zeigt. Bis zu dieser Temperatur ist die abgeschiedene Schicht stabil und LVSO somit ein geeigneter Festkörperelektrolyt in einer Dünnschichtbatterie.

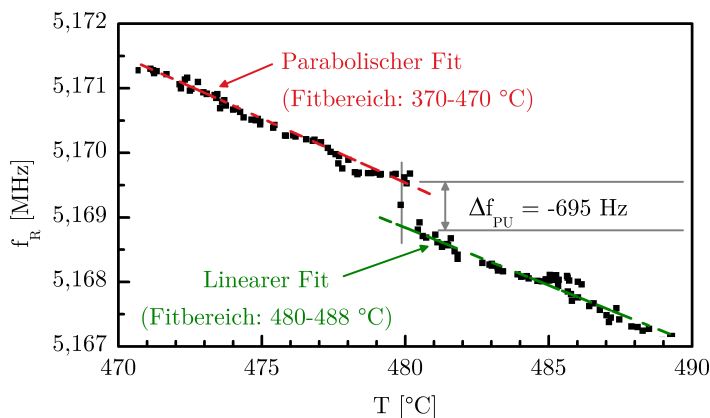
Die Ergebnisse der TFC-Untersuchungen am Festkörperelektrolyten LVSO sind in [67] veröffentlicht.

### 6.3.5 Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ )

$\text{MoS}_2$  ist ein vielversprechendes Elektrodenmaterial, insbesondere um das derzeit fast ausschließlich verwendete Graphit zu ersetzen. Hauptmerkmale sind u. a. eine hohe gravimetrische Kapazität (1. Zyklus:  $> 1000 \text{ mA h g}^{-1}$ ; 40. Zyklus:  $> 800 \text{ mA h g}^{-1}$  [154]), die damit rund dreifach höher als bei Graphit ist ( $372 \text{ mA h g}^{-1}$  [155, 156]). Gleichzeitig zeigt es eine vergleichsweise geringe Volumenexpansion von 6,4 % für Zyklisierung zwischen  $0 \leq x \leq 0,75$  in  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  [157]. Weiterhin zeigt  $\text{MoS}_2$  geringere Tendenzen zur Degradation, da es eine intrinsische Diffusionsbarriere gegen Wasser durch kleine Hohlräume in Nanoröhrchen ausbildet [158].

#### Dünnschichtkalorimetrie an $\text{MoS}_2$

Die TFC-Messung zeigt während des Aufheizvorgangs lediglich einen Phasenübergang bei  $480^\circ\text{C}$ . Er ist irreversibel, da die anschließende Abkühlkurve störungsfrei verläuft. Abbildung 6.33 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der TFC-Messung in der Nähe dieser Phasenumwandlung. Hier sind ebenfalls die angefitzten Kurven sowie die gewählten Fitbereiche eingezeichnet. Der determinierte Frequenzsprung von  $-695 \text{ Hz}$  entspricht einer exothermen Reaktion von  $-183,2 \text{ J g}^{-1}$ .



**Abbildung 6.33:** TFC-Messung von  $\text{MoS}_2$  in der unmittelbaren Umgebung des Kristallisationspunktes bei  $480^\circ\text{C}$ . [67]

### Strukturuntersuchungen an MoS<sub>2</sub>

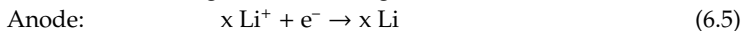
Da MoS<sub>2</sub> an Umgebungsatmosphäre stabil ist, können Röntgen-Diffraktogramme vor und nach der Messung direkt am Resonator durchgeführt werden, ohne die Schicht zu gefährden. Im thermisch unbehandelten Zustand zeigt sich die MoS<sub>2</sub>-Schicht amorph. Nach der TFC-Messung sind Reflexe im Diffraktogramm enthalten, die sich MoS<sub>2</sub> zuordnen lassen. Somit ist davon auszugehen, dass es sich bei der detektierten Phasenumwandlung um die Kristallisation der zuvor amorphen MoS<sub>2</sub>-Schicht handelt.

Die Ergebnisse der TFC-Messungen an MoS<sub>2</sub> sind in [67] und in [137] diskutiert. Als Anwendungsbeispiel für die TFC sind sie zusätzlich in den Konferenzbeiträgen [19] und [113] aufgeführt.

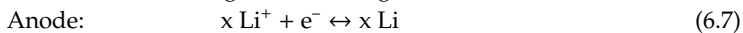
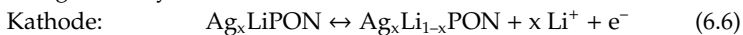
### 6.3.6 Dünnschichtkalorimetrie an Festkörper-Dünnschichtbatterien

Die in dieser Arbeit untersuchte Zelle enthält zwar keine klassischen Anoden- und Kathodenmaterialien, fungiert jedoch dennoch als sekundäre LIB. Das elektrische Potential, welches während des ersten Lithiierungszyklus angelegt wird, führt zur Bildung einer Reaktionsschicht an der Grenzfläche zwischen LiPON und Ag. Diese fungiert in den folgenden Zyklen als Kathode des Systems. Gleichzeitig scheidet sich auf der Gegenseite metallisches Li an der Cu-Gegenelektrode ab. Dieses bildet die Anode der galvanischen Zelle [159]. Nach [160] sind die zugehörigen Reaktionsschemata:

Für die Formierung:



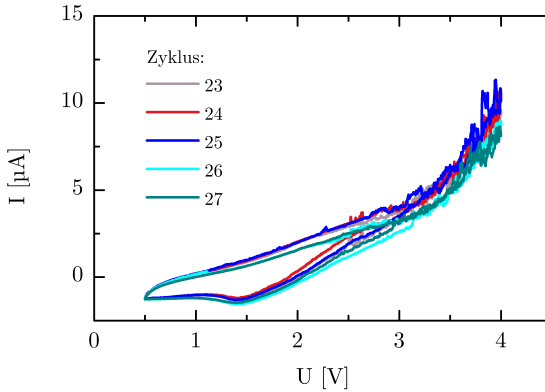
Für die folgenden Zyklen:



Die oben beschriebenen Reaktionsmechanismen finden während des Ladevorgangs bei etwa 2,65 V und während des Entladevorgangs bei etwa 1,4 V statt. Abbildung 6.34 zeigt fünf aufeinanderfolgende Zyklen bei 50 °C als CV-Diagramm. Auffällig ist, dass sämtliche Strom-Spannungs-Messkurven im Hochvoltbereich jenseits 2,5 V verrauscht sind. Fällt die Spannung bei der Entladung unter 2,5 V, so zeigen die Kurven wieder einen glatten Verlauf. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich bei höheren Spannungen mikroskopische Kurzschlusspfade (englisch: soft shorts) im Festkörperelektrolyten ausbilden. Dieses sind zumeist dendritische Li-Strukturen. Durch den kurzzeitig erhöhten Stromfluss im Kurzschluss heilen sie sich sofort wieder selbst aus [161]. Langfristig führt dies jedoch zur fortschreitenden Degradation des Systems. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass die Batteriezelle nur 32 Zyklen übersteht und danach ein ohmsches Verhalten zeigt. Mikrokurzschlüsse dieser Art wurden von den Projektpartnern der UNIVERSITÄT STUTT GART bei diesen und anderen LiPON-basierten Systemen mehrfach beobachtet<sup>19</sup>. Ob sich diese Beobachtungen auf den hier vorlie-

---

<sup>19</sup>Persönliche Mitteilung durch SUSANN NOWAK am 28. September 2016 während der MSE-Konferenz in Darmstadt.

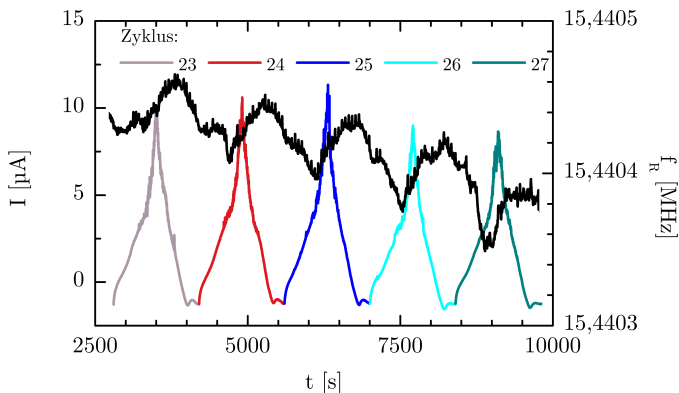


**Abbildung 6.34:** CV-Diagramm der Dünnschichtbatterie, Zyklen 23–27 bei 50 °C

genden Effekt übertragen lassen, ist derzeit noch unklar, so dass es sich derzeit um eine Hypothese handelt. Weitere Untersuchungen zur Klärung des Effekts sind erforderlich.

Die *In-situ*-TFC-Messungen während der Zyklisierung bei Raumtemperatur zeigen bei allen Zyklen den generellen Trend, dass die Resonanzfrequenz der 3. Mode während des Ladevorgangs um bis zu 200 Hz absinkt. Während des anschließenden Entladevorgangs steigt sie wieder an. Inwieweit dieser Effekt reversibel ist, lässt sich an Hand der RT-Daten nicht bewerten, da die Schwankungen der Umgebungstemperatur ( $\pm 1$  K) diesen Effekt überlagern. Die durch die schwankende RT auf den Resonator übertragenen Änderungen der Resonanzfrequenz liegen in derselben Größenordnung wie die Veränderungen während der *In-situ*-Kalorimetrie.

Die Messungen bei 50 °C weisen keine dementsprechenden Schwankungen der Umgebungstemperatur auf. Zeigt Abbildung 6.34 die CV-Messdaten in der „klassischen“ Darstellung als Stromstärke über Spannung, so sind dieselben Messdaten in Abbildung 6.35 über der Zeit dargestellt. Da der Spannungsverlauf linear ist, entspricht diese Darstellungen fünf Durchläufen von 0,5 V auf 4 V und jeweils wieder zurück. Zusätzlich ist die Veränderung der Resonanzfrequenz eingezeichnet (schwarze Kurve). Auch hier ist dasselbe Frequenzverhalten während der Zyklen zu beobachten wie bei RT. Jedoch zeigt sich ein zusätzlicher Trend: Die Resonanzfrequenz sinkt über den gesamten Messzeitraum kontinuierlich ab. Da der Temperaturkoeffizient der



**Abbildung 6.35:** *In-situ*-TFC-Messung während simultaner Zyklovoltammetrie (Zyklen 23–27 bei 50 °C).

3. Mode in diesem Temperaturbereich positiv ist, würde dies auf eine generelle Abkühlung des Systems hindeuten, sofern es sich um einen rein thermischen Effekt handelt. Falls dieser Frequenzabfall rein thermisch verursacht ist, so entspräche er einer Abkühlung um 1,7 K.

Abbildung 6.36 zeigt den 27. Zyklus vergrößert. Die Resonanzfrequenz sinkt während des Ladevorgangs zunächst stetig ab. Der Frequenzabfall nimmt hierbei im Bereich des Reaktionspeaks deutlich zu. Dies deutet auf eine endotherme Reaktion in der Anode hin. Der maximale Frequenzunterschied zum Anfang des Zyklus entspricht  $-60$  Hz. Rechnet man diesen Wert in eine Temperaturänderung des Systems um, so entspräche dies einer Abkühlung von etwa 1,2 K. Hiernach steigt die Resonanzfrequenz bis zum maximalen Ladezustand wieder um  $+40$  Hz an. Während der Entladekurve bleibt die Resonanzfrequenz nahezu konstant. Die Frequenzerhöhung im Hochvoltbereich kann auf eine Erwärmung der Zelle auf Grund der Joule’schen Wärme hindeuten. Dieser Effekt dominiert bei größeren Zellen oftmals das thermische Verhalten. Die hier verwendete Dünnschichtzelle besitzt demgegenüber nur eine sehr kleine Kapazität und wird zudem noch sehr langsam zyklert. Dies spricht dafür, dass der Effekt der Joule’schen Wärme hier nur relativ schwach ausgeprägt ist. Unter Vorbehalt, dass diese Frequenzänderung rein thermisch verursacht ist, entspräche sie einer Erwärmung um 0,8 K.

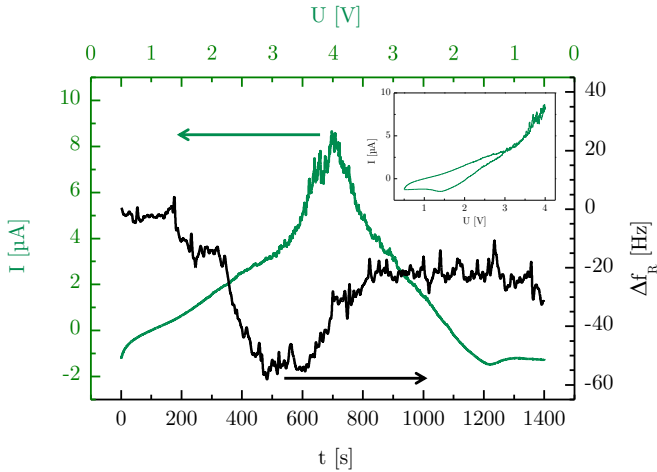


Abbildung 6.36: *In-situ*-TFC-Messung: Vergrößerung des 27. Zyklus.

Neben der Temperatur gibt es jedoch noch weitere Größen die Einfluss auf die Resonanzfrequenz haben können: Masse und Verspannungen. Der Einfluss der Masse kann negiert werden. Zwar ändern sich während der Lade-/Entladevorgänge die Massen von Kathode und Anode, die Gesamtmasse des Systems bleibt jedoch konstant. Bei einer reinen Festkörperbatterie sind die einzelnen Zellschichten so fest miteinander verbunden, dass der Resonator nur die Gesamtmasse des Systems registriert. Den Einfluss mechanischer Verspannungen ist hingegen wahrscheinlich. Die Einlagerung der Li-Ionen in den Elektroden führt zu Volumenexpansionen. Da die Batteriezelle nur einseitig auf den Resonator aufgebracht werden, kann dies in mechanischen Biegespannungen resultieren, die die Resonanzfrequenz beeinflussen. Um die Größe der Verspannungen und damit ihren Einfluss auf die Resonanzfrequenz abschätzen zu können, müsste zuvor das Ausmaß der Volumenexpansion ermittelt werden. Zum aktuellen Stand der Forschung können diese beiden Effekte, Temperaturänderung und mechanische Verspannungen in Dünnschichtbatterien, noch nicht vollständig voneinander getrennt werden.





# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation ist ein Hochtemperatur-Dünnschichtkalorimeter entwickelt, aufgebaut und getestet worden. Die präsentierten Messungen an den Referenzmaterialien sowie die Anwendungsbeispiele zeigen die Funktionsfähigkeit des neuentwickelten Messverfahrens. Das in dieser Arbeit entwickelte Messsystem ist das derzeit einzig bekannte Kalorimeter, welches geeignet ist, dünne Schichten bei Temperaturen über 500 °C zu charakterisieren. Die TFC birgt somit einen signifikanten Mehrwert für materialwissenschaftliche Analysen im Hochtemperaturbereich.

Grundlage des TFC-Systems sind hochtemperaturstabile, piezoelektrische Resonatoren aus Langasit, die im Messaufbau als planare Temperatursensoren fungieren. Zugleich dienen sie als Substrate für die zu untersuchenden Schichten. Temperaturveränderungen durch kalorische Vorgänge in den Schichten werden direkt an den Resonator übertragen und beeinflussen die Lage seiner Resonanzfrequenz. Die hierdurch hervorgerufenen Frequenzabweichungen werden in Enthalpien umgerechnet. Ein erstes Modell zur Datenanalyse wurde erfolgreich entwickelt und implementiert. Mit dem aufgebauten System lassen sich Messungen in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C umsetzen, die Phasenumwandlungen bis zu einer Auflösungsgrenze von etwa 1,2 mJ detektieren können.

Die *In-situ*-Dünnschichtkalorimetrie während der Ladung/Entladung einer Dünnschicht-Batterie wurde ebenfalls erfolgreich umgesetzt. Die Messungen an den Zellen rufen jedoch noch weiteren Forschungsbedarf hervor. Insbesondere der Einfluss mechanischer Verspannungen sollte genauer untersucht werden. Der qualitative Nachweis, dass die TFC geeignet ist, um

derartige Zellen zu untersuchen, ist in dieser Arbeit erfolgt.

Die Ergebnisse an den Batteriematerialien tragen dazu bei, diese Materialsysteme besser zu verstehen. In allen untersuchten Materialsystemen sind ein oder mehrere Phasenübergänge detektiert worden. Deren Abhängigkeiten, z. B. von der Atmosphäre, konnten aufgezeigt werden. In Kombination mit der Strukturanalyse sind somit umfassende Einblicke in deren thermodynamisches Verhalten gewonnen worden. Insbesondere die Raman-Messungen an LMO zeigen, dass das Verhalten der Schichten unabhängig davon ist, auf welchem Substrat sie ausgeheizt werden. Dieser Nachweis ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal für das TFC-System, da es die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Anwendungsbereiche gewährleistet. Für LMO, NCA und MoS<sub>2</sub> sind neben den Phasenübergängen auch die zugehörigen Strukturen bestimmt worden.

---

## Ausblick

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen wird das System weiterentwickelt. Eine systematische Quantifizierung der zeit- und temperaturabhängigen Prozesse der Wärmeübertragung im Messsystem erweitert das Modell der Datenanalyse. Derzeit wird in der Abteilung Hochtemperatur-Sensorik die Wärmeübertragung im Resonator sowie auf die übrigen Systemkomponenten (Gasatmosphäre, Halterung . . .) näher untersucht. Teile dieser Dissertation, die Bestimmung von Wärme- und Temperaturleitfähigkeit sowie der spezifischen Wärmekapazität von LGS (siehe Abschnitt 6.1), fließen dort als Parameter ein und unterstützen damit eine umfassendere Modellierung der thermischen Transportvorgänge.

Ein weiterer Ansatzpunkt zur Optimierung des Verfahrens ist das Sensorelement selbst. Zu Beginn dieser Arbeit war Langsit das einzige Material mit ausreichender Hochtemperaturstabilität, hinreichender Kenntnis der Materialdaten und adäquater Verfügbarkeit in Form von Resonatoren. Mittlerweile stellt CTGS eine vielversprechende Alternative dar [56, 162, 163]. Im Hochtemperaturbereich zeigt CTGS deutlich geringere mechanische Verluste und damit eine geringere Dämpfung [162]. CTGS im Y-Schnitt besitzt im Gegensatz zu LGS einen linearen Verlauf des Temperaturkoeffizienten von etwa  $-200 \text{ Hz K}^{-1}$  im gesamten Anwendungsfenster der TFC [163]. Dies ist vorteilhaft für TFC-Messungen nahe Raumtemperatur wie bei der *In-situ*-Kalorimetrie von Dünnschichtzellen.



# Anhang A

## Abscheideparameter der Aktivschichten

### PLD-Schichten

Alle Schichten werden an der TECHNISCHEM UNIVERSITÄT CLAUSTHAL in einer selbstgebauten portablen PLD-Abscheidekammer unter Verwendung eines KrF-Excimer-Lasers COMPEX 205 (LAMBDA PHYSICS, Deutschland) hergestellt. Die jeweiligen Abscheideparameter sind Tabelle A.1 zu entnehmen. Der Basisdruck in der Kammer vor der Abscheidung variiert zwischen  $3 \times 10^{-6}$  mbar und  $8 \times 10^{-6}$  mbar. Bei den NMC(A)-Schichten liegt er tendenziell etwas höher als bei den anderen Materialien.

**Tabelle A.1:** Abscheideparameter der PLD-Beschichtungen.

<b>Material</b>	<b>Energie [mJ]</b>	<b>Repetitionsrate [Hz]</b>	<b>Abscheidedauer [min]</b>
Sn	250	20	75
Al	300	30	150
NCA	200	10	70
NMC(A)	200	15	$60 \pm 5$
LVSO	200	10	25
MoS <sub>2</sub>	250	15	30

### Lithium-Mangan-Oxid

Die LMO-Schichten werden am KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE mit einer HF-Magnetron-Sputteranlage Z550 (LEYBOLD HERAEUS, Deutschland) unter Verwendung eines kommerziellen LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Targets (Reinheit: 99,9%; Hersteller: CERAC INC., USA) abgeschieden. Die Arbeitsatmosphäre ist reines Ar (Reinheit: 99,9999%) bei einem Druck von 4 Pa. Die am Target

angelegte Leistungsdichte beträgt  $2,2 \text{ W cm}^{-2}$ . Die Schichtabscheidung dauert circa 2 h pro Seite. Die jeweilige Abscheidedauer wird über einen eingebauten Schwingquarz zur Überwachung der Abscheiderate angepasst, der die Abscheidung bei Erreichen von  $1 \mu\text{m}$  Schichtdicke stoppt.

## Dünnschichtbatterie

Die Batterieschichten werden an der UNIVERSITÄT STUTTGART mittels Ionenstrahl-Sputterdeposition abgeschieden. Die Abscheidung findet in einer selbstgebauten Kammer unter Verwendung einer RF-Quelle (ROTH & RAU AG, Deutschland) statt. Der Ar-Ionenstrahl wird bei einem Ar-Druck von  $2 \times 10^{-4}$  mbar und einem Gasfluss von  $2,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  erzeugt. Nach der Ionisierung werden die Ar-Ionen mit 700 V beschleunigt und treffen unter einem Winkel von  $45^\circ$  auf das Target.

Für die Herstellung der metallischen Schichten werden kommerzielle Targets verwendet. Für die Elektrolytschichten wird ein  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Target hergestellt. Kommerzielles Pulver wird unter einem Druck von 10 t für 20 s gepresst. Anschließend wird es bei  $900^\circ\text{C}$  in Luft für 12 h gesintert. Das LiPON wird unter Verwendung dieses Targets reaktiv gesputtert, indem während der Abscheidung zusätzlich Stickstoff in die Kammer eingeleitet wird bis der Druck  $2 \times 10^{-4}$  mbar erreicht. Vor der Abscheidung beträgt der Basisdruck in der Kammer  $2 \times 10^{-7}$  mbar. Jedes Target wird vor der Abscheidung mindestens 15 min frei gesputtert, um die Oberfläche zu reinigen.

# Anhang B

## XRD-Reflexe von LMO

**Tabelle B.1:** Position der Röntgen-Diffraktometriereflexe von LMO auf Edelstahlsubstrat. Messung nach dem Ausheizen bei 745 °C in 0,5 % H<sub>2</sub>/Ar. Die Reflexe sind den einzelnen Phasen zugeordnet: orthorhombisches LiMnO<sub>2</sub> (o-LiMnO<sub>2</sub>), monoklines LiMnO<sub>2</sub> (m-LiMnO<sub>2</sub>), tetragonales Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (t-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und Substratphasen (γ: Austenit; α': Martensit). Die zugehörigen berechneten 2θ-Positionen sind angegeben (Berechnungen nach [95, 164]).

\*: Der (220)-Reflex von t-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kann nicht beobachtet werden, da er von der Doppelpeakstruktur des Edelstahls, γ-(111) und α'-(110), überdeckt wird.

XRD-Reflexpositionen [°] diese Arbeit	Literatur [95, 164]	Reflexe		
		o-LiMnO <sub>2</sub>	m-LiMnO <sub>2</sub>	t-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Edelstahl
15,5	15,39	(010)		
18,3	18,01			(010)
	18,30		(001)	
29,1	28,91			(112)
29,8			noch nicht bestimmt	
32,5	32,38			(103)
35,2	35,56	(011)		
36,1	36,08			(121)
	36,86	(120)		
	36,88		(110)	
38,1	38,09			(004)
	39,21		(20 - 2)	
39,3	39,29	(200)		
40,8	40,80	(111)		
43,8	43,73			γ-(111)
*	44,41			(220)
44,7	44,67			α'-(110)
	45,09	(021)		
45,2	45,14		(111)	
51,0	50,83			(105)
56,2	56,02			(033)
	61,32	(221)		
	61,55		(11 - 3)	
62,5	62,90	(310)		
	64,61			(040)
	64,97		(202)	
				α'-(200)
74,9	74,89			γ-(220)
82,3				α'-(211)





# Anhang C

## Abkürzungen und Formelzeichen

### Abkürzungen

BAW	Bulk Acoustic Wave (akustische Volumenwelle)
BNC	Bayonet–Neill–Concelman-Steckverbinder
BVD	Butterworth-van Dyke
CC	Constant Current
CGHE	Carrier-Gas Heat Extraction (Trägergas-Heißextraktion)
CV	Constant Voltage
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
IC	Integrated Circuit (Integrierter Schaltkreis)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (opt. Emissionsspektroskopie m. indukt. gekoppeltem Plasma)
LC	Linear Coefficient
LFA	Laser-Flash-Apparatur
LIB	Lithium-Ionen-Batterien
NWA	Netzwerkanalysator
OSL	Open-Short-Load
PLD	Pulsed Laser Deposition (gepulste Laserablation)
RF	Radio Frequency (Hochfrequenz)
RFID	Radio-Frequency Identification (Identifizierung mit Hilfe elektromagnetischer Wellen)
RT	Raumtemperatur
SAW	Surface Acoustic Wave (akustische Oberflächenwelle)
STA	Simultane Thermische Analyse
TFC	Thin-Film Calorimetry (Dünnschichtkalorimetrie)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TM-DDK	Temperatur-Modulierte Dynamische Differenzkalorimetrie
UV	Ultraviolettes Licht
XRD	Röntgen-Diffraktometrie

## Chemische Elemente und Verbindungen

Ag	Silber
Al	Aluminium
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
AlN	Aluminiumnitrit
Ar	Argon
Au	Gold
Bi	Bismut
c-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	kubischer Spinell LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Ca	Calcium
Co	Kobalt
CTGS	Ca <sub>3</sub> TaGa <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>14</sub>
Fe	Eisen
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Galliumoxid
GaPO <sub>4</sub>	Galliumorthophosphat
H	Wasserstoff
In	Indium
InSb	Indium-Antimon
Ir	Iridium
KrF	Krypton-Fluorid
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lanthanoxid
LGS	Langasit (La <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> SiO <sub>14</sub> )
Li	Lithium
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lithiumcarbonat
LiNbO <sub>3</sub>	Lithiumniobat
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Lithiumphosphat
LVSO	Lithium-Vanadium-Silikat (Li <sub>3,4</sub> V <sub>0,6</sub> Si <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub> )
m-LiMnO <sub>2</sub>	monoklines LiMnO <sub>2</sub>
Mn	Mangan
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Manganoxid
MoS <sub>2</sub>	Molybdändisulfid
N	Stickstoff
NCA	Li(Ni <sub>0,8</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> )O <sub>2</sub>
Nd	Neodym

---

Ni	Nickel
NMC_111	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$
NMC_311	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$
NMCA	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$
NMC(A)	Überbegriff für NMC_111, NMC_311 und NMCA
o-LiMnO <sub>2</sub>	orthorhombisches LiMnO <sub>2</sub>
O	Sauerstoff
P	Phosphor
Pt	Pt
PtRh	Platin <sub>90%</sub> Rhodium <sub>10%</sub>
PZT	Blei-Zirkon-Titanat
Rh	Rhodium
Si	Silicium
SiC	Siliciumcarbid
SiO <sub>2</sub>	Quarz
Sn	Zinn
t-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	tetragonales Manganoxid
Ta	Tantal
Ti	Titan
V	Vanadium
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vanadiumpentoxid
Zn	Zink

## Kristallzüchter

FOMOS	FOMOS Materials Moskau (Russland)
IKZ	Leibniz-Institut für Kristallzüchtung Berlin (Deutschland)
SICCAS	Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science (VR China)

## Formelzeichen

$A$	Fläche
$A_E$	effektive Elektrodenfläche
$A_R$	geometrische Elektrodenfläche
$B$	Suszeptanz (Blindleitwert)
$C$	Kapazität
$c_p$	spezifische Wärmekapazität
$d$	Dicke
$f$	Frequenz
$f_R$	Resonanzfrequenz
$\Delta f_{PU}$	Frequenzverschiebung während einer Phasenumwandlung
$G$	Konduktanz (Wirkleitwert)
$\Delta H$	Enthalpie
$L$	Induktivität
$m$	Masse
$p_{O_2}$	Sauerstoffpartialdruck
$q_{Res}$	Wärmekapazität des Resonators
$\Delta Q_{PU}$	Wärmemenge einer Phasenumwandlung
$R$	Ohmscher Widerstand
$r$	Radius
$T$	Temperatur
$\Delta T_{PU}$	Temperaturänderung während einer Phasenumwandlung
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
$V$	Volumen
$v$	Geschwindigkeit
$Y$	Admittanz
$Z$	Impedanz
$\alpha_T$	Temperaturkoeffizient
$\kappa$	Temperaturleitfähigkeit
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{Laser}$	Wellenlänge der Laserstrahlung
$\lambda_{XRD}$	Wellenlänge der Röntgen-Strahlung
$\Phi_i$	differentieller Wärmestrom
$\phi$	Phasenverschiebung
$\rho$	Dichte

## Literaturverzeichnis

- [1] S. M. Sarge, G. W. H. Höhne und W. F. Hemminger: *Calorimetry: Fundamentals, instrumentation and applications*. John Wiley & Sons Ltd., Hoboken NJ (USA) (2014).
- [2] W. F. Hemminger und H. K. Cammenga: *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer-Verlag, Berlin, 1. Auflage (1989).
- [3] M. Ohring: *Materials science of thin films – Deposition and structure*. Academic Press, San Diego, 2. Auflage (2002).
- [4] S. Franssila: *Introduction to microfabrication*. John Wiley & Sons Ltd., Hoboken NJ (USA), 2. Auflage (2010).
- [5] W. Fang und C.-Y. Lo: *On the thermal expansion coefficients of thin films*. Sensors and Actuators A: Physical, **84**, 310–314 (2000).
- [6] N. T. Gladkikh, R. Niedermayer und K. Spiegel: *Nachweis großer Schmelzpunkterniedrigung bei dünnen Metallschichten*. physica status solidi (b), **15**, 181–192 (1966).
- [7] N. T. Gladkikh, S. I. Bogatyrenko, A. P. Krysthal und R. Anton: *Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film systems*. Applied Surface Science, **219**, 338–346 (2003).
- [8] L. Wojtcak: *The melting point of thin films*. physica status solidi (b), **23**, K163–K166 (1967).
- [9] C. T. Campbell: *Transition metal oxides: Extra thermodynamic stability as thin films*. Physical Review Letters, **96**, 066106 (2006).
- [10] C. Michaelsen, K. Barmak und T. P. Weihs: *Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry*. Journal of Physics D: Applied Physics, **30**, 3167–3186 (1997).

- [11] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J.-C. Jumasc und J.-M. Tarascon: *Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, **17**, 3759–3772 (2007).
- [12] A. Patil, V. Patil, D. W. Shin, J. W. Choi, D. S. Paik und S. J. Yoon: *Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries*. Materials Research Bulletin, **43**, 1913–1942 (2008).
- [13] R. Sousa, J. F. Ribeiro, J. A. Sousa, L. M. Goncalves und J. H. Correia: *All-solid-state batteries: An overview for bio applications*. 2013 IEEE 3rd Portuguese Meeting in Bioengineering (ENBENG), 1–4 (2013).
- [14] M. S. Whittingham: *Lithium batteries and cathode materials*. Chemical Reviews, **104**, 4271–4301 (2004).
- [15] V. Palomares und T. Rojo: *Synthesis processes for Li-ion battery electrodes – from solid state reactions to solvothermal self-assembly methods*. In: I. Belharouak (Herausgeber), *Lithium Ion Battery – New Developments*, Kapitel 2. InTech, Rijeka (2012).
- [16] A. D. Robertson und P. G. Bruce: *Mechanism of electrochemical activity in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$* . Chemistry of Materials, **15**, 1984–1992 (2003).
- [17] T. Ohzuku und Y. Makimura: *Layered lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries*. Chemistry Letters, **30**, 744–745 (2001).
- [18] M. S. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij und N. A. Chernova: *Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries*. Journal of Materials Chemistry, **15**, 3362–3379 (2005).
- [19] D. Albrecht, H. Wulfmeier, S. Ivanov, A. Bund und H. Fritze: *Synthesis of different molybdenum disulfide nanostructures and their applicability in lithium ion batteries with ionic liquid electrolytes*. Materials Research Society Symposium Proceedings, **1496**, 1–6 (2013).
- [20] D. Albrecht, H. Wulfmeier, S. Ivanov, A. Bund und H. Fritze: *Electrochemical performance of ionic liquid-molybdenum disulfide Li-ion batteries*. Journal of Applied Electrochemistry, **43**, 559–565 (2013).

- [21] D. Pribat: *Alloy-based anode materials*. In: Z. Zhang und S. S. Zhang (Herausgeber), *Rechargeable batteries: Materials, technologies and new trends*, 189–230. Springer International Publishing Switzerland, Basel (2015).
- [22] J. Wu, W. Cai und G. Shang: *In-situ electrochemical AFM study of LiFePO<sub>4</sub> thin film in aqueous electrolyte*. *Nanoscale Research Letters*, **11**, 1–7 (2016).
- [23] A. W. van Herwaarden: *Overview of calorimeter chips for various applications*. *Thermochimica Acta*, **432**, 192–201 (2005).
- [24] S. L. Lai, G. Ramanath, L. H. Allen und P. Infante: *Heat capacity measurements of Sn nanostructures using a thin-film differential scanning calorimeter with 0.2 nJ sensitivity*. *Applied Physical Letters*, **70**, 43–45 (1997).
- [25] M. Zhang, M. Y. Efremov, F. Schiettekatte, E. A. Olson, A. T. Kwan, S. L. Lai, T. Wisleder, J. E. Greene und L. H. Allen: *Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements*. *Physical Review B*, **62**, 10548–10557 (2000).
- [26] M. Efremov, E. Olson, M. Zhang, S. Lai, F. Schiettekatte, Z. Zhang und L. Allen: *Thin-film differential scanning nanocalorimetry: Heat capacity analysis*. *Thermochimica Acta*, **412**, 13–23 (2004).
- [27] T. Weihs, T. Barbee und M. Wall: *Hardness, ductility, and thermal processing of Cu/Zr and Cu/Cu-Zr nanoscale multilayer foils*. *Acta Materialia*, **45**, 2307–2315 (1997).
- [28] T. Weihs, T. Barbee und M. Wall: *Phase transformations in Cu–Zr multilayers*. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **311**, 85–90 (1993).
- [29] E. Ma, L. Clevenger und C. Thompson: *Nucleation of an intermetallic at thin-film interfaces: VSi<sub>2</sub> contrasted with Al<sub>3</sub>Ni*. *Journal of Materials Research*, **7**, 1350–1355 (1992).
- [30] K. Barmak, C. Michaelsen und G. Lucadamo: *Reactive phase formation in sputter-deposited Ni/Al multilayer thin films*. *Journal of Materials Research*, **12**, 133–146 (1997).

- [31] K. R. Coffey, K. Barmak, D. A. Rudman und S. Foner: *Thin film reaction kinetics of niobium/aluminum multilayers*. Journal of Applied Physics, **72**, 1341–1349 (1992).
- [32] C. Michaelsen, G. Lucadamo und K. Barmak: *The early stages of solid-state reactions in Ni/Al multilayer films*. Journal of Applied Physics, **80**, 6689–6698 (1996).
- [33] T. Wagner, M. Massotunzar, M. Krbal und S. O. Kasap: *Photocalorimetric measurement of the heat flow during optically and thermally induced solid state reactions between Ag and As<sub>33</sub>S<sub>67</sub> thin films*. Thermochemica Acta, **432**, 241–245 (2005).
- [34] C. E. Porter und F. D. Blum: *Thermal characterization of PMMA thin films using modulated differential scanning calorimetry*. Macromolecules, **33**, 7016–7020 (2000).
- [35] F. Spaepen und C. V. Thompson: *Calorimetric studies of reactions in thin films and multilayers*. Applied surface Science, **38**, 1–12 (1989).
- [36] D. W. Denglinger, E. N. Abarra, K. Allen, P. W. Rooney, M. T. Messer, S. K. Watson und F. Hellman: *Thin film microcalorimeter for heat capacity measurement from 1.5 up to 800 K*. Review of Scientific Instruments, **65**, 946–959 (1994).
- [37] J. Lerchner, A. Wolf und G. Wolf: *Recent developments in integrated circuit calorimetry*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **57**, 241–251 (1999).
- [38] G. W. H. Höhne und W. Winter: *About models and methods to describe chip-calorimeters and determine sample properties from the measured signal*. Thermochemica Acta, **432**, 169–176 (2005).
- [39] A. A. Minakov, S. A. Adamovsky und C. Schick: *Non-adiabatic thin-film (chip) nanocalorimetry*. Thermochemia Acta, **432**, 177–185 (2005).
- [40] J. Lerchner, A. Wolf, G. Wolf, V. Baier, E. Kesseler, M. Nietzsche und M. Krügel: *A new micro-fluid chip calorimeter for biochemical applications*. Thermochemica Acta, **445**, 144–150 (2006).



- [41] J. Lerchner, R. Kirchner, J. Seidel, D. Waehlich und G. Wolf: *Determination of molar heats of absorption of enantiomers into thin chiral coatings by combined IC calorimetric and microgravimetric (QMB) measurements: I. IC calorimetric measurement of heats of absorption*. *Thermochimica Acta*, **415**, 27–34 (2004).
- [42] A. L. Smith, S. R. Mulligan, J. Tian, H. M. Shirazi und J. Riggs: *A mass/heat flow sensor combining shear mode resonators with thermoelectrics: principles and applications*. Proceedings of the 2003 IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition Jointly with the 17th European Frequency and Time Forum, 1062–1065 (2003).
- [43] A. L. Smith und H. M. Shirazi: *Principles of quartz crystal microbalance/heat conduction calorimetry: Measurement of the sorption enthalpy of hydrogen in palladium*. *Thermochimica Acta*, **432**, 202–211 (2005).
- [44] N. Miura, H. Minamoto, G. Sakai und N. Yamazoe: *New-type calorimetric gas sensor using temperature characteristics of piezoelectric quartz crystal fitted with noble metal catalyst film*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **5**, 211–217 (1991).
- [45] R. W. Cernosek, J. R. Bigbie, M. T. Anderson, J. H. Small und P. S. Sawyer: *High temperature hydrocarbon gas sensing with mesoporous SiO<sub>2</sub> thin films on TSM resonators*. Solid-State Sensor and Actuator Workshop (1998).
- [46] H. Fritze: *High-temperature bulk acoustic wave sensors*. *Measurement Science and Technology*, **22**, 012002–012030 (2011).
- [47] G. Sauerbrey: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und Mikrowagen*. *Zeitschrift für Physik*, **155**, 206–222 (1959).
- [48] H. Fritze, O. Schneider, H. Seh, H. L. Tuller und G. Borchardt: *High temperature bulk acoustic wave properties of langasite*. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **5**, 5207–5214 (2003).
- [49] R. Lucklum, C. Behling, R. W. Cernosek und S. J. Martin: *Determination of complex shear modulus with thickness shear mode resonators*. *Journal of Physics D – Applied Physics* **3**, **30**, 346–356 (1997).

- [50] J. Sauerwald, D. Richter, E. Ansorge, B. Schmidt und H. Fritze: *Langasite based miniaturized functional structures: Preparation, high-temperature properties and applications*. *physica status solidi (a)*, **208**, 390–403 (2011).
- [51] M. Schulz und H. Fritze: *Electromechanical properties of langasite resonators at elevated temperatures*. *Journal of Renewable Energy*, **33**, 336–341 (2008).
- [52] E. Philippot, A. Ibanez, A. Goiffon, M. Cochez, A. Zarka, B. Capelle, J. Schwartzel und J. Détaint: *A quartz-like material: gallium phosphate ( $\text{GaPO}_4$ ); crystal growth and characterization*. *Journal of Crystal Growth*, **130**, 195–208 (1993).
- [53] E. Philippot, A. Goiffon und A. Ibanez: *Comparative crystal habit study of quartz and  $\text{MPO}_4$  isomorphous compounds ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ )*. *Journal of Crystal Growth*, **160**, 268–278 (1996).
- [54] T. Kim, J. Kim, R. Dalmau, R. Schlessner, E. Preble und X. Jiang: *High-temperature electromechanical characterization of  $\text{AlN}$  single crystals*. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **62**, 1880–1887 (2015).
- [55] R. Fachberger, G. Bruckner, G. Knoll, R. Hauser, J. Biniash und L. Reindl: *Applicability of  $\text{LiNbO}_3$ , langasite and  $\text{GaPO}_4$  in high temperature SAW sensors operating at radio frequencies*. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, **51**, 1427–1431 (2004).
- [56] Y. Suhak, M. Schulz, H. Wulfmeier, W. L. Johnson, A. Sotnikov, H. Schmidt, S. Ganschow, D. Klimm und H. Fritze: *Langasite-type resonant sensors for harsh environments*. *MRS Advances*, **1**, 1513–1518 (2016).
- [57] J. Sauerwald, H. Fritze, E. Ansorge, S. Schimpf, S. Hirsch und B. Schmidt: *Electromechanical properties of langasite structures at high temperatures*. *International Workshop on Integrated Electroceramic Functional Structures, Berchtesgaden, Deutschland, 6.–8. Juni (2005)*.

- [58] H. Fritze, H. L. Tuller, G. Borchardt und T. Fukuda: *High-temperature properties of langasite*. Materials Research Society Symposium Proceedings, **604**, 65–71 (2000).
- [59] M. Schulz und H. Fritze: *Electromechanical properties of langasite resonators at elevated temperatures*. Journal of Renewable Energy, **33**, 336–341 (2008).
- [60] M. Schulz: *Untersuchung der Eigenschaften von Langasit für Hochtemperaturanwendungen*. Dissertation, Technische Universität Clausthal (2007).
- [61] B. Wilthan: *Uncertainty budget for high temperature heat flux DSCs*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **118**, 603–611 (2014).
- [62] H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. F. Hemminger, G. W. H. Höhne und S. M. Sarge: *The temperature calibration of scanning calorimeters. Part 2. Calibration substances*. Thermochemica Acta, **219**, 333–342 (1993).
- [63] S. M. Sarge, E. Gmelin, G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. F. Hemminger und W. Eysel: *The caloric calibration of dynamic calorimeters*. Thermochemica Acta, **247**, 129–168 (1994).
- [64] G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin und W. F. Hemminger: *The temperature calibration of scanning calorimeters*. Thermochemica Acta, **160**, 1–12 (1990).
- [65] S. M. Sarge: *Determination of characteristic temperatures with the scanning calorimeter*. Thermochemica Acta, **187**, 323–334 (1991).
- [66] J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubsky und P. Svoboda: *Application of Neumann-Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides*. Thermochemica Acta, **497**, 7–13 (2010).
- [67] H. Wulfmeier, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, S. Ulrich, A. Bund und H. Fritze: *High-temperature thin-film calorimetry: A newly developed method applied to lithium ion battery materials*. Journal of Material Science, **48**, 6585–6596 (2013).

- [68] M. Schulz, D. Richter, J. Sauerwald und H. Fritze: *Solid state sensors for selective gas detection at high temperatures – principles and challenges*. *Integrated Ferroelectrics*, **115**, 41–56 (2010).
- [69] D. Richter und H. Fritze: *Resonante Sensoren für die In-situ-Gasanalytik bei hohen Temperaturen*. *Chemie Ingenieur Technik*, **80**, 1831–1835 (2008).
- [70] H. Wulfmeier, D. Albrecht, H. Fritze, S. Ivanov und A. Bund: *Kalorimetrisches Messsystem auf Basis planarer Temperatursensoren für die Untersuchung dünner Schichten im Hochtemperaturbereich*. Tagungsband 17. GMA/ITG Fachtagung Sensoren und Messsysteme, 1–6 (2014).
- [71] H. Wulfmeier, D. Albrecht, J. Fischer, S. Ivanov, A. Bund und H. Fritze: *Thin-film calorimetry: Analytical tool for in-situ characterization of lithium ion batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, A727–A736 (2015).
- [72] *NIST ITS-90 Thermocouple Database, NIST Standard Reference Database 60, Version 2.0 (Web Version, <https://srdata.nist.gov/its90/main/> (1. Oktober 2016))*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD (USA) (2016).
- [73] *Deutsche Industrie-Norm DIN EN 60751*. Deutsches Institut für Normung (2009).
- [74] *Impedance measurement handbook – a guide to measurement technology and techniques*. Keysight Technologies, Santa Rosa CA (USA), 5. Auflage (2015).
- [75] J. Schröder, R. Borngräber, R. Lucklum und P. Hauptmann: *Network analysis based interface electronics for quartz crystal microbalance*. *Review of Scientific Instruments*, **72**, 2750–2755 (2001).
- [76] T. Schneider, S. Doerner, P. Hauptmann, H. Fritze und D. Richter: *Novel impedance interface for resonant high-temperature gas sensors*. *Sensors and Actuators B*, **111-112**, 187–192 (2005).
- [77] P. Linstrom und W. Mallard (Herausgeber): *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 (<http://webbook.nist.gov>,*

- (1. Oktober 2016)). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD (USA) (2016).
- [78] P. J. Ekeren, C. M. Holl und A. J. Witteveen: *A comparative test of differential scanning calorimeters*. Journal of Thermal Analysis, **49**, 1105–1114 (1997).
- [79] A. F. Lopeandía, L. I. Cerdó, M. T. Clavaguera-Mora, L. R. Arana, K. F. Jensen, F. J. M. noz und J. Rodríguez-Viejo: *Sensitive power compensated scanning calorimeter for analysis of phase transformations in small samples*. Review of Scientific Instruments, **76**, 065104 (2005).
- [80] B. E. Handy, S. B. Sharma, B. E. Spiewak und J. A. Dumesic: *A Tian-Calvet heat-flux microcalorimeter for measurement of differential heats of adsorption*. Measurement Science and Technology, **4**, 1350–1356 (1993).
- [81] J. A. Kosinski, R. A. Pastore, Jr., E. Bigler, M. Pereira da Cunha, D. C. Malocha und J. Detaint: *A review of langasite material constants from BAW and SAW data: Toward an improved data set*. In: *Proceedings of the 2001 IEEE International Frequency Control Symposium (Seattle, USA)*, 278–286 (2001).
- [82] D. R. Lide: *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, 84. Auflage (2003).
- [83] J. Czochralski: *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*. Zeitschrift für physikalische Chemie, **92**, 219–221 (1918).
- [84] O. Kugaenko, S. Uvarova, S. Krylov, B. Senatulin, V. Petrakov, O. Buzanov, V. Egorov und S. Sakharov: *Basic thermophysical parameters of langasite ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ ), langatate ( $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$ ), and catangasite ( $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ ) single crystals in a temperature range of 25 to 1000 °C*. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, **76**, 1258–1263 (2012).
- [85] S. Uda und O. Buzanov: *Growth of a 3'' langasite crystal with clear faceting*. Journal of Crystal Growth, **211**, 318–324 (2000).

- [86] J. Bohm, R. Heimann, M. Hengst, R. Roewer und J. Schindler: *Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure:  $La_3Ga_5SiO_{14}$  (LGS),  $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$  (LGN), and  $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$  (LGT): Part I*. Journal of Crystal Growth, **204**, 128–136 (1999).
- [87] D. Richter, S. Sakharov, E. Forsén, E. Mayer, L. Reindl und H. Fritze: *Thin film electrodes for high temperature surface acoustic wave devices*. Procedia Engineering, **25**, 168–171 (2011).
- [88] A. A. Kaminskii, B. V. Mill, G. G. Khodzhabagyan, A. F. Konstantinova, A. I. Okorochkov und I. M. Silvestrova: *Investigation of trigonal ( $La_{1-x}Nd_{2x}$ ) $Ga_3SiO_{14}$  crystals. I. Growth and optical Properties*. physica status solidi (a), **80**, 387–398 (1983).
- [89] *Deutsche Industrie-Norm DIN 51007*. Deutsches Institut für Normung (1994).
- [90] D. G. Archer: *Thermodynamic properties of synthetic sapphire ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ), standard reference material 720 and the effect of temperature-scale differences on thermodynamic properties*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, **22**, 1441–1453 (1993).
- [91] H. Mehling, G. Hautzinger, O. Nilsson, J. Fricke, R. Hofmann und O. Hahn: *Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model*. International Journal of Thermophysics, **19**, 941–949 (1998).
- [92] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler und G. L. Abbott: *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity*. Journal of Applied Physics, **32**, 1679–1684 (1961).
- [93] J. A. Cape und G. W. Lehman: *Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity*. Journal of Applied Physics, **34**, 1909–1913 (1963).
- [94] W. El Mofid, S. Ivanov, A. Konkin und A. Bund: *A high performance layered transition metal oxide cathode material obtained by simultaneous*

- aluminum and iron cationic substitution*. Journal of Power Sources, **268**, 414–422 (2014).
- [95] J. Fischer: *Entwicklung von Dünnschichtkathoden für Lithium-Ionen-Batterien durch nichtreaktives HF-Magnetronzerstäuben im ternären System Lithium–Mangan–Sauerstoff*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2014).
- [96] J. Fischer, C. Adelhelm, T. Bergfeldt, K. Chang, C. Ziebert, H. Leiste, M. Stüber, S. Ulrich, D. Music, B. Allstedt und H. J. Seifert: *Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li–Mn–O by r.f. magnetron sputtering*. Thin Solid Films, **528**, 217–223 (2013).
- [97] H. Kong, J. Wang, H. Zhang, X. Yin, S. Zhang, X. Cheng, L. Gao, X. Hu und M. Jiang: *Growth, properties and applications as an electropic Q-switch of langasite crystals*. Journal of Crystal Growth, **254**, 264–271 (2003).
- [98] *FactSage database 6.4*. Thermfact and GTT Technologies (Informer Technologies, Inc.).
- [99] Z. Wang, D. Yuan, L. Pan, X. Cheng, Y. Lv, X. Wang, S. Guo, X. Duan, J. Wang, D. Xu und M. Lv: *Crystal growth and thermal and optical properties of  $La_3Ga_5SiO_{14}$  single crystals*. Applied Physics A, **77**, 683–685 (2003).
- [100] H. Wulfmeier, A. Omelcenko, D. Albrecht, D. Klimm, W. El Mofid, M. Strafela, S. Ulrich, A. Bund und H. Fritze: *Thermal stability of materials for thin-film electrochemical cells investigated by thin-film calorimetry*. MRS Advances, **1**, 1043–1049 (2016).
- [101] R. A. Huggins: *Lithium alloy negative electrodes*. Journal of Power Sources, **18-19**, 13–17 (1999).
- [102] B. Scrosati: *Recent advances in lithium ion battery materials*. Electrochimica Acta, **45**, 2461–2466 (2000).
- [103] J. Hassoun und B. Scrosati: *A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery*. Angewandte Chemie, **122**, 2421–2424 (2010).

- [104] J.-M. Tarascon und M. Armand: *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. *Nature*, **414**, 359–367 (2001).
- [105] M. Au, S. McWhorter, H. Ajo, T. Adams, Y. Zhao und J. Gibbs: *Free standing aluminum nanostructures as anodes for Li-ion rechargeable batteries*. *Journal of Power Sources*, **195**, 3333–3337 (2010).
- [106] Y. Hamon, T. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat und D. M. Schleich: *Aluminum negative electrode in lithium ion batteries*. *Journal of Power Sources*, **97-98**, 185–187 (2001).
- [107] H. Kuchling: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, München, 20. Auflage (2011).
- [108] A. F. Hollemann und N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 102. Auflage (2007).
- [109] R. Ravelo und M. Baskes: *Equilibrium and thermodynamic properties of grey, white, and liquid tin*. *Physical Review Letters*, **79**, 2482–2485 (1997).
- [110] G. Wolf, H.-G. Schmidt und K. Bohmhammel: *Differential scanning calorimetry. A reliable method of enthalpy calibration*. *Thermochemica Acta*, **235**, 23–29 (1994).
- [111] B. Wilthan: *Status of the round robin tests*. Workshop, GEFTA thermo-physics working group (2013).
- [112] M. Hansen: *Constitution of binary alloys*. Metallurgy and Metallurgical Engineering Series. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 2. Auflage (1958).
- [113] H. Wulfmeier, D. Albrecht, S. Ivanov, A. Bund und H. Fritze: *Messsystem zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften dünner Schichten bei hohen Temperaturen*. Tagungsband Dresdner Sensor-Symposium, 34–39 (2013).
- [114] M. Wakihara: *Recent developments in lithium ion batteries*. *Materials Science and Engineering: R*, **33**, 109–134 (2001).



- [115] J. Vetter, M. Winter und M. Wohlfart-Mehrens: *Aging mechanisms*. In: J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand und B. Scrosati (Herausgeber), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources – Volume 5: Secondary batteries – Lithium rechargeable systems – Lithium-ion*, 393–403. Elsevier, Amsterdam, 1. Auflage (2009).
- [116] B. Xu, C. R. Fell, M. Chi und Y. S. Meng: *Identifying surface structural changes in layered Li-excess nickel manganese oxides in high voltage lithium ion batteries: A joint experimental and theoretical study*. *Energy and Environmental Science*, **4**, 2223–2233 (2011).
- [117] S. Hy, W. N. Su, J. M. Chen und B. J. Hwang: *X-ray absorption spectroscopic and Raman studies on  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries*. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 25242–25247 (2012).
- [118] G. Ceder und S. K. Mishra: *The stability of orthorhombic and monoclinic-layered  $\text{LiMnO}_2$* . *Electrochemical and Solid State Letters*, **2**, 550–552 (1999).
- [119] *pdf card number 53603*. ICSD database.
- [120] *pdf card number 166861*. ICSD database.
- [121] *pdf card number 81051*. ICSD database.
- [122] *pdf card number 82993*. ICSD database.
- [123] *pdf card number 68174*. ICSD database.
- [124] M. Leoni, P. Scardi, S. Rossi, L. Fedrizzi und Y. Massiani: *(Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress*. *Thin Solid Films*, **345**, 263–269 (1999).
- [125] A. K. De, D. C. Murdock, M. C. Mataya, J. G. Speer und D. K. Matlock: *Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction*. *Scripta Materialia*, **50**, 1445–1449 (2004).
- [126] *pdf card number 00-027-1252*. JCPDS database.
- [127] *pdf card number 00-035-0782*. JCPDS database.

- [128] C. M. Julien und M. Massot: *Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries III. Lithium manganese oxides*. Materials Science and Engineering: B, **100**, 69–78 (2003).
- [129] C. M. Julien und M. Massot: *Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel*. Materials Science and Engineering: B, **97**, 217–230 (2003).
- [130] Y. I. Jang und Y. M. Chiang: *Stability of the monoclinic and orthorhombic phases of  $\text{LiMnO}_2$  with temperature, oxygen partial pressure, and Al doping*. Solid State Ionics, **130**, 53–59 (2000).
- [131] C. M. Julien: *Lithium intercalated compounds: Charge transfer and related properties*. Materials Science and Engineering: R, **40**, 47–102 (2003).
- [132] C. M. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach und J. P. Pereira-Ramos: *Raman spectra of birnessite manganese dioxides*. Solid State Ionics, **159**, 345–356 (2003).
- [133] T. Gao, H. Fjellvåg und P. Norby: *A comparison study on Raman scattering properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{MnO}_2$* . Analytica Chimica Acta, **648**, 235–239 (2009).
- [134] L. Z. Zhao, Y. W. Chen und G. R. Wang: *Raman spectra study of orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$* . Solid State Ionics, **181**, 1399–1402 (2010).
- [135] L. Croguennec, P. Deniard, R. Brec und A. Lecerf: *Nature of the stacking faults in orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$* . Journal of Materials Chemistry, **7**, 511–516 (1997).
- [136] D. Albrecht, H. Wulfmeier und H. Fritze: *Preparation and characterization of  $c$ - $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition for lithium-ion batteries*. Energy Technology, **4**, 1558–1564 (2016).
- [137] H. Wulfmeier, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, R. Grieseler, P. Schaaf, S. Ulrich, A. Bund und H. Fritze: *Thin-film calorimetry – device development and application to lithium ion battery materials*. Materials Research Society Symposium Proceedings, **1496**, 1–6 (2013).

- [138] R. Kostecki und F. McLarnon: *Local-probe studies of degradation of composite  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathodes in high-power lithium-ion cells*. Electrochemical and Solid State Letters, **7**, A380–A383 (2004).
- [139] Y. K. Sun, S. T. Myung, B. C. Park, J. Prakash, I. Belharouak und K. Amine: *High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries*. Nature Materials, **8**, 320–324 (2009).
- [140] G. Ceder, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y. I. Jang und B. Huang: *Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first principles calculations*. Nature, **392**, 694–696 (1998).
- [141] M. Yoshio und H. Noguchi: *A review of positive electrode materials for lithium-ion batteries*. In: M. Yoshio, R. J. Brodd und A. Kozawa (Herausgeber), *Lithium-ion batteries: Science and technologies*, 9–48. Springer Publishing, New York (2009).
- [142] W.-S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen und X. Q. Yang: *A comparative study on structural changes of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  during first charge using in situ XRD*. Electrochemistry Communications, **8**, 1257–1262 (2006).
- [143] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon und Y.-K. Sun: *Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, **233**, 121–130 (2013).
- [144] L. Croguennec, J. Bains, J. Bréger, C. Tessier, P. Biensan, S. Lévassieur und C. Delmas: *Effect of aluminum substitution on the structure, electrochemical performance and thermal stability of  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20-z}\text{Al}_z)_{1-x}\text{O}_2$* . Journal of The Electrochemical Society, **158**, A664–A670 (2011).
- [145] X. Zhang, A. Mauger, Q. Lu, H. Groult, L. Perrigaud, F. Gendron und C. Julien: *Synthesis and characterization of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  by wet-chemical method*. Electrochimica Acta, **55**, 6440–6449 (2010).
- [146] H. Wang, Y. I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway und Y. M. Chiang: *TEM Study of electrochemical cycling induced damage and disorder in  $\text{LiCoO}_2$*

- cathodes for rechargeable lithium batteries*. Journal of The Electrochemical Society, **146**, 473–480 (1999).
- [147] R. D. Shannon: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, **32**, 751–767 (1976).
- [148] C. Fu, G. Li, D. Luo, Q. Li, J. Fan und L. Li: *Nickel-rich layered microspheres cathodes: Lithium/nickel disordering and electrochemical performance*. ACS Applied Materials & Interfaces, **6**, 15822–15831 (2014).
- [149] K.-S. Lee, S.-T. Myung, K. Amine, H. Yashiro und Y.-K. Sun: *Structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.1-0.3$ ) positive electrode materials for Li-ion batteries*. Journal of The Electrochemical Society, **154**, A971–A977 (2007).
- [150] H. Ohtsuka und J. Yamaki: *Preparation and electrical conductivity of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  thin films*. Japanese Journal of Applied Physics, **28**, 2264–2267 (1989).
- [151] N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, N. Sata und T. Hattori: *Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition*. Electrochemical Communications, **6**, 417–421 (2004).
- [152] J. Kawamura, N. Kuwata, K. Toribami, N. Sata, O. Kamishima und T. Hattori: *Preparation of amorphous lithium ion conductor thin films by pulsed laser deposition*. Solid State Ionics, **175**, 273–276 (2004).
- [153] N. Kuwata, R. Kumar, K. Toribami, T. Suzuki, T. Hattori und J. Kawamura: *Thin-film lithium ion batteries prepared only by pulsed laser deposition*. Solid State Ionics, **177**, 2827–2832 (2006).
- [154] C. Feng, J. Ma, H. Li, R. Zeng, Z. Guo und H. Liu: *Synthesis of molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) for lithium ion battery applications*. Material Research Bulletin, **44**, 1811–1815 (2009).
- [155] Y. Yamada, K. Usui, C. H. Chiang, K. Kikuchi, K. Furukawa und A. Yamada: *General observation of lithium intercalation into graphite in ethylene-carbonate-free superconcentrated electrolytes*. ACS Applied Materials & Interfaces, **6**, 10892–10899 (2014).

- [156] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee und G. Yushin: *Li-ion battery materials: Present and future*. *Materials Today*, **18**, 252–264 (2015).
- [157] A. Li, H. Liu, Z. Zhu, M. Huang und Y. Yang: *Formation energies of the lithium intercalations in MoS<sub>2</sub>*. *Journal of Material Science and Technology*, **22**, 40–44 (2006).
- [158] R. Dominiko, D. Arčon, A. Mrzel, A. Zorko, P. Cevc, P. Venturini, M. Gaberscek, M. Remskar und D. Mihailovic: *Dichalcogenide nanotube electrodes for Li-ion batteries*. *Advanced Materials*, **14**, 1531–1534 (2002).
- [159] S. Nowak, F. Berkemeier und G. Schmitz: *Ultra-thin LiPON films – fundamental properties and application in solid state thin film model batteries*. *Journal of Power Sources*, **275**, 144–150 (2015).
- [160] W.-Y. Liu, Z.-W. Fu und Q.-Z. Qin: *A lithium-free thin-film battery with an unexpected cathode layer*. *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, A8–A13 (2008).
- [161] W. Yourey, L. Weinstein, A. Halajko und G. Amatucci: *Pathways to enabling solid state electrolytically formed batteries: The solid electrolyte interphase*. *Electrochimica Acta*, **66**, 193–203 (2012).
- [162] M. Schulz, H. Fritze und W. L. Johnson: *High-temperature electromechanical properties of CTGS*. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1655** (2014).
- [163] W. L. Johnson, M. Schulz und H. Fritze: *High-temperature electroacoustic characterization of Y-cut and singly-rotated Ca<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> resonators*. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **61**, 1433–1441 (2014).
- [164] N. Arikan: *Li–Mn–O thin film cathodes for lithium-ion batteries utilizable for applications in biomedical engineering*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (2013).



# Abbildungsverzeichnis

3.1	Schwingungsmodi piezoelektrischer Resonatoren . . . . .	16
3.2	Schematische Darstellung der Amplitudenverteilung eines teilweise mit Elektroden beschichteten Dickenschwingers	19
3.3	Erweitertes Butterworth-van Dyke-Ersatzschaltbild . . . . .	20
3.4	Typisches Resonanzspektrum eines piezoelektrischen Scherschwingers . . . . .	23
3.5	Vergleich verschiedener piezoelektrischer Sensormaterialien .	24
3.6	Definition charakteristischer Temperaturen des Peaks einer DDK-Messung . . . . .	30
4.1	Resonanzfrequenzverlauf eines ungestörten Resonators . . . .	35
4.2	Schematischer Temperatur- und Resonanzfrequenzverlauf während einer TFC-Messung bei Auftreten einer Phasenumwandlung . . . . .	36
4.3	Schema eines LGS-Resonators mit Bemaßungen . . . . .	37
4.4	Zweiteilige Probenaufnahme aus Quarzglas für den beschichteten Resonator . . . . .	39
4.5	Dünnschichtkalorimeter: Schema und Foto des Messsystems .	40
4.6	Zweistufige Messprozedur bei TFC-Messungen: Übersichtsspektrum und $G_{\max}$ -Spektrum . . . . .	43
4.7	Schema eines idealisierten Frequenzverlaufes einer exothermen Phasenumwandlung während einer TFC-Messung . . . .	47
4.8	Wärmeflüsse innerhalb eines Resonators . . . . .	49
5.1	Portable Vakuumkammer zur Laserablation (Schema und Fotografien) . . . . .	76
5.2	Festkörper-Dünnschichtbatterie (Schema und Fotografie) . . .	78

6.1	Übersicht der $c_p$ -Einzelmessungen an LGS-Einkristallen vom IKZ . . . . .	84
6.2	Übersicht der $c_p$ -Einzelmessungen an LGS-Einkristallen von FOMOS . . . . .	84
6.3	Übersicht der $c_p$ -Einzelmessungen an LGS-Einkristallen von SICCAS . . . . .	85
6.4	Gemittelte $c_p$ -Kurve der LGS-Einkristalle von SICCAS . . . . .	85
6.5	Spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$ von LGS: Vergleich der gemittelten Materialdaten mit Literaturwerten und Berechnung	87
6.6	Temperaturleitfähigkeit $\kappa$ von LGS . . . . .	89
6.7	Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ von LGS . . . . .	90
6.8	Fotografien der Sn-Proben vor und nach der TFC-Messung . .	93
6.9	TFC-Diagramm in der Nähe des Schmelzpunktes von Sn, Bestimmung der Enthalpie . . . . .	94
6.10	TFC-Diagramm in der Nähe des Schmelzpunktes von Sn, Bestimmung der Onset-Temperatur . . . . .	95
6.11	TFC-Diagramm in der Nähe des Schmelzpunktes von Al . . .	96
6.12	TFC an LMO in Luft – Gesamtspektrum . . . . .	102
6.13	TFC an LMO in Luft – 1. Phasenübergang bei 330 °C . . . . .	102
6.14	TFC an LMO in Luft – 2. Phasenübergang bei 410 °C . . . . .	103
6.15	TFC an LMO in Luft – 3. Phasenübergang bei 600 °C . . . . .	103
6.16	TFC an LMO in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar – Gesamtspektrum . . . . .	106
6.17	TFC an LMO in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar – 1. Phasenübergang bei 389 °C .	106
6.18	TFC an LMO in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar – 2. Phasenübergang bei 471 °C .	107
6.19	TFC an LMO in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar – 3. Phasenübergang bei 730 °C .	107
6.20	TFC an LMO in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar – 4. Phasenübergang bei 758 °C .	108
6.21	Röntgen-Diffraktometrie an in Luft ausgeheiztem LMO . . . .	111
6.22	Raman-Spektroskopie an in Luft ausgeheiztem LMO . . . . .	113
6.23	Röntgen-Diffraktometrie an in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar ausgeheiztem LMO	115
6.24	Raman-Spektroskopie an in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar ausgeheiztem LMO .	117
6.25	TFC-Diagramm in der Nähe des Kristallisationspunktes von NCA . . . . .	124
6.26	Röntgen-Diffraktometrie an NCA . . . . .	125
6.27	TFC-Übersichtsdiagramm des Ausheizens von NMC_111 in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar . . . . .	128



---

6.28	TFC-Diagramm in der Nähe der 1. Phasenumwandlung von NMC_111 in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar bei 351 °C . . . . .	129
6.29	TFC-Diagramm in der Nähe der 2. Phasenumwandlung von NMC_111 in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar bei 589 °C . . . . .	129
6.30	TFC-Diagramm in der Nähe der 3. Phasenumwandlung von NMC_111 in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar bei 689 °C . . . . .	130
6.31	TFC-Diagramm in der Nähe der 4. Phasenumwandlung von NMC_111 in 0,5 % H <sub>2</sub> /Ar bei 833 °C . . . . .	130
6.32	TFC-Diagramm von LVSO . . . . .	135
6.33	TFC-Messung von MoS <sub>2</sub> in der unmittelbaren Umgebung des Kristallisationspunktes bei 480 °C . . . . .	136
6.34	CV-Diagramm der Dünnschichtbatterie . . . . .	139
6.35	<i>In-situ</i> -TFC-Messung während simultaner Zyklovoltammetrie	140
6.36	<i>In-situ</i> -TFC-Messung: Vergrößerung des 27. Zyklus . . . . .	141



# Tabellenverzeichnis

1.1	Kooperationen (Materialien und Partner) . . . . .	8
3.1	Übersicht verschiedener piezoelektrischer Materialien . . . . .	26
5.1	Typische Abscheideparameter für PLD-Elektroden . . . . .	67
5.2	Übersicht über die verwendeten Aktivschichten . . . . .	71
5.3	Parameter der gekauften Targets (Sn, Al, LMO) zur Schichtabscheidung . . . . .	73
6.1	Gemessene Temperaturen und Enthalpien der Aufschmelzungen von Sn- und Al-Dünnschichten sowie Literaturwerte . . . . .	98
6.2	Übersicht der Phasenumwandlungen von LMO in Luft und in 0,5% H <sub>2</sub> /Ar . . . . .	105
6.3	Übersicht über die Phasenumwandlungstemperaturen $T_{PU}$ und zugehörigen Enthalpien $\Delta H$ in NMC(A) . . . . .	131
A.1	Abscheideparameter der PLD-Beschichtungen . . . . .	147
B.1	Reflexe der XRD-Messung von LMO nach dem Ausheizen bei 745 °C in 0,5% H <sub>2</sub> /Ar . . . . .	149



# Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn PROF. DR. HOLGER FRITZE bedanken, dass er die Betreuung meiner Promotion übernommen hat und ich mit seiner Unterstützung an einem derart aktuellen und innovativen Thema forschen durfte. Die fachlichen Diskussionen mit ihm und seine Anregungen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich danke ihm auch für die vielfältige Unterstützung, die er mir am Beginn meines wissenschaftlichen Weges zukommen ließ.

Herrn PROF. DR. GUIDO SCHMITZ VOM INSTITUT FÜR MATERIALWISSENSCHAFT der UNIVERSITÄT STUTTGART danke ich für die Übernahme des Korrektors und die gelungene Kooperation im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms WeNDeLIB. Seiner Mitarbeiterin Frau SUSANN NOWAK danke ich für die Abscheidung der Dünnschichtbatterien und die vielen konstruktiven Gespräche zu dem Thema.

Das Schwerpunktprogramm WeNDeLIB war für mich eine positive Erfahrung, die ich nicht vergessen werde. Die vielfältigen und interdisziplinären Ansätze und Diskussionen haben meinen Blick auf die Wissenschaft erweitert. Die Kontakte, die ich knüpfen durfte, werden mich hoffentlich mein weiteres Leben lang begleiten. Für die angenehme Zusammenarbeit in den vergangenen sechs Jahren möchte ich mich daher bei allen Partnern aus dem Programm bedanken. Herrn PROF. DR. HANS JÜRGEN SEIFERT danke ich für die Koordination dieses Programmes.

Durch die Zusammenarbeit in diesem Programm erhielt ich Zugang zu verschiedenen interessanten Materialsystemen, die ich anschließend charakterisieren durfte. Großer Dank gilt daher Herrn DR. JULIAN FISCHER, Herrn MARC STRAFELA und Herrn PD DR. SVEN ULRICH VOM KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE für die Abscheidung der LMO-Schichten sowie für die Messungen mittels Raman-Spektroskopie und hochauflösender Röntgen-Diffraktometrie. Frau WASSIMA EL MOFID, Herrn DR. SVETLOZAR IVANOV und

Herrn PROF. DR. ANDREAS BUND VON DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT ILMENAU danke ich für die Synthesen der NMC(A)-Pulverproben.

Herrn DR. DETLEF KLIMM VOM LEIBNIZ-INSTITUT FÜR KRISTALLZÜCHTUNG BERLIN danke ich für die Durchführung der LFA-Messungen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der ARBEITSGRUPPE FÜR HOCHTEMPERATUR-SENSORIK für die Unterstützung, die Motivation und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, die dazu führte, dass man sich auch in Stresszeiten auf die Arbeit freute.

Meinem ehemaligen Bürokollegen Herrn DR. DENNY RICHTER danke ich für die vielen Ratschläge, die mir meine Anfangszeit sehr erleichtert haben. Die kleinen Tricks und Geheimnisse mancher Messgeräte, die er mir verriet, helfen mir bis heute.

Herrn ALEXANDER OMELCENKO, Herrn SEBASTIAN SCHRÖDER und Herrn DANIEL ALBRECHT danke ich für die enge Zusammenarbeit beim Aufbau der TFC und im WeNDeLIB-Programm. DANIEL führte für mich die Synthesen der MoS<sub>2</sub>-Pulver durch, die wir nach der Abscheidung gemeinsam charakterisierten. Mit ALEXANDER und SEBASTIAN verbrachte ich viele gemeinsame Stunden bei der Optimierung des Dünnschichtkalorimeters. Die intensiven Gespräche haben viel zum Verständnis der Messtechnik beigetragen. Beiden danke ich auch dafür, dass sie mir vor allem in der letzten Phase meiner Dissertation immer hilfreich zur Seite standen und gemeinsam mit mir offene Fragen diskutierten – gerne auch zu nicht üblichen Arbeitszeiten und außerhalb der Laborumgebung.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei der „guten Seele“ unserer Arbeitsgruppe, Frau KERSTIN JUR, die mich organisatorisch stets tatkräftig unterstützt hat und mir half manch bürokratisches Hindernis zu überwinden. Bedanken möchte ich mich auch bei unserer ehemaligen „guten Seele“ Frau INGRID NIETZEL. Die gemeinsamen Wochenendrückfahrten in unser beider Heimat Ostwestfalen sowie die lebhaften Gespräche waren stets ein schöner Ausklang einer Arbeitswoche bzw. ein angenehmer Start in eine neue Woche.

Danken möchte ich auch unseren technischen Mitarbeitern. Ohne die Präzision und auch Flexibilität bei der Umsetzung meiner Vorstellungen und Wünsche wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Viele Verbesserungen beruhen auf ihren fachlich fundierten Vorschlägen. Dem Leiter unserer

Elektronikwerkstatt, Herrn SASCHA JOBKE, sowie Herrn BERND WITTENBERG und seinen Mitarbeitern in der Feinmechanischen Werkstatt des INSTITUTS FÜR ENERGIEFORSCHUNG UND PHYSIKALISCHE TECHNOLOGIEN verdanke ich einen Großteil der mechanischen und elektrischen Komponenten in meinem Aufbau. Des Weiteren danke ich dem Glasapparatebaumeister des INSTITUTS FÜR ORGANISCHE CHEMIE, Herrn ROLAND ZAIN.

Herrn DR. JAN SAUERWALD danke ich nicht nur für eine langjährige Freundschaft, die auf unserer gemeinsamen Liebe zur Musik und zur Physik beruht. Durch sein fachlich kritisches Korrekturlesen meiner Arbeit trug er sehr zu einer verständlichen Darstellung meiner Forschungsergebnisse bei.

Den größten Dank habe ich mir bis zum Schluss aufgehoben. Er gilt meinen Eltern CHRISTA und HARTMUT WULFMEIER. Ich danke ihnen nicht nur für den Rückhalt während meiner Promotionszeit, sondern vor allem für die Unterstützung, die sie mir mein ganzes Leben geschenkt haben und ohne die ich niemals zu diesem Punkt in meinem Leben gelangt wäre. Danke.





# Wissenschaftliche Veröffentlichungen

## Zeitschriftenbeiträge

H. Wulfmeier, A. Omelcenko, D. Albrecht, D. Klimm, W. El Mofid, M. Strafela, S. Ulrich, A. Bund und H. Fritze: *Thermal stability of materials for thin-film electrochemical cells investigated by thin-film calorimetry*. MRS Advances, **1**, 1043–1049 (2016)

A. Omelcenko, H. Wulfmeier, D. Albrecht, W. El Mofid, S. Ivanov, A. Bund und H. Fritze: *Thin-film calorimetry: In-situ characterization of materials for lithium-ion batteries*. Journal of Materials Research (*eingereicht*)

D. Albrecht, H. Wulfmeier und H. Fritze: *Preparation and characterization of c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition for lithium-ion batteries*. Energy Technology, **4**, 1–8 (2016)

Y. Suhak, M. Schulz, H. Wulfmeier, W. L. Johnson, A. Sotnikov, H. Schmidt, S. Ganschow, D. Klimm und H. Fritze: *Langasite-type resonant sensors for harsh environments*. MRS Advances, **1**, 1513–1518 (2016)

H. Wulfmeier, D. Albrecht, J. Fischer, S. Ivanov, A. Bund, S. Ulrich und H. Fritze: *Thin-film calorimetry: Analytical tool für in-situ characterization of lithium ion batteries*. Journal of The Electrochemical Society, **162**, A727–A736 (2015)

S. Schröder, H. Wulfmeier und H. Fritze: *Dünnschichtkalorimetrie auf der Basis piezoelektrischer Langasit-Resonatoren: Einfluss der Schichtdicke auf die Bestimmung der Schmelzenthalpie von Zinn-Schichten*. In: Fortschritte in der Metallographie – Sonderbände der Praktischen Metallographie 47 (Herausgeber: E. Zschech und G. Schneider), DGM Inventum, 245–250 (2015)

H. Wulfmeier, D. Albrecht, H. Fritze, S. Ivanov und A. Bund: *Kalorimetrisches Messsystem auf Basis planarer Temperatursensoren für die Untersuchung dünner Schichten im Hochtemperaturbereich* Tagungsband 17. GMA/ITG Fachtagung Sensoren und Messsysteme, 1–6 (2014)

H. Wulfmeier, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, S. Ulrich, A. Bund und H. Fritze: *High-temperature thin-film calorimetry: A newly developed method applied to lithium ion battery materials*. Journal of Materials Science, **48**, 6585–6596 (2013)

H. Wulfmeier, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, R. Grieseler, P. Schaaf, S. Ulrich, A. Bund und H. Fritze: *Thin-film calorimetry – device development and application to lithium ion battery materials*. Materials Research Society Symposium Proceedings **1496**, 1–6 (2013)

H. Wulfmeier, D. Albrecht, H. Fritze, S. Ivanov und A. Bund: *Messsystem zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften dünner Schichten bei hohen Temperaturen*. Tagungsband 11. Dresdner Sensor Symposium, 34–39 (2013)

D. Albrecht, H. Wulfmeier, S. Ivanov, A. Bund und H. Fritze: *Electrochemical performance of ionic liquid–molybdenum disulfide Li-ion batteries*. Journal of Applied Electrochemistry, **43** (2013) 559–565

D. Albrecht, H. Wulfmeier, S. Ivanov, A. Bund und H. Fritze: *Synthesis of different molybdenum disulfide nanostructures and their applicability in lithium ion batteries with ionic liquid electrolytes*. Materials Research Society Symposium Proceedings **1496**, 1–6 (2013)

S. Ivanov, L. Cheng, H. Wulfmeier, D. Albrecht, H. Fritze und A. Bund: *Electrochemical behavior of anodically obtained titania nanotubes inorganic carbonate and ionic liquid based Li ion containing electrolytes*. Electrochimica Acta, **104**, 228–235 (2013)

S. Ivanov, H. Wulfmeier, D. Albrecht, R. Grieseler, P. Schaaf, H. Fritze und A. Bund: *Si-modified TiO<sub>2</sub> nanotubes obtained by electrochemical anodization – promising anode material for energy storage application*. In: Tagungsband zum Symposium „Anodisieren – vom Korrosionsschutz bis zur Nanotechnologie“ (Herausgeber: Fraunhofer IKTS, Dresden; A. Michaelis, M. Schneider), Fraunhofer Verlag, 92–97 (2012)

## Konferenzbeiträge

*In-situ thin-film calorimetry on thin-film all-solid-state electrochemical cells.* Materials Science and Engineering 2016, 27.–29. September, Darmstadt – Vortrag

*Thermal stability of materials for thin-film electrochemical cells investigated by thin-film calorimetry.* Materials Research Society Symposium 2015 Fall Meeting, 29. November – 4. Dezember, Boston (USA) – Posterpräsentation

*Dünnschichtkalorimetrie auf Basis piezoelektrischer Resonatoren: Ein neu entwickeltes Messsystem für die Untersuchung kalorimetrischer Eigenschaften dünner Schichten bis in den Hochtemperaturbereich.* Werkstoffwoche 2015 und 49. Metallographie-Tagung, 14.–18. September, Dresden – Vortrag

*Thermodynamic investigation of NMC-based cathode materials performed by thin-film calorimetry.* Materials Science and Engineering 2014, 23.–25. September, Darmstadt – Vortrag

*Thin-film calorimetry – novel analytical tool for in-situ characterization of lithium ion batteries.* 17th International Meeting on Lithium Ion Batteries 2014, 10.–14. Juni, Como/Cernobbio (Italien) – Posterpräsentation

*Kalorimetrisches Messsystem auf Basis planarer Temperatursensoren für die Untersuchung dünner Schichten im Hochtemperaturbereich.* 17. ITG/GMA-Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2014, 3.–4. Juni, Nürnberg – Vortrag

*Messsystem zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften dünner Schichten bei hohen Temperaturen.* 11. Dresdner Sensor-Symposium 2013, 9.–11. Dezember, Dresden – Vortrag

*Thin-film calorimetry: Method to determine thermodynamic properties of thin films at high temperatures.* European Materials Research Society Symposium 2013 Spring Meeting, 27.–31. Mai, Straßburg (Frankreich) – Posterpräsentation

*Thermodynamic properties of Li-ion battery materials determined by thin-film calorimetry.* EnMat II 2013, 12.–16. Mai, Karlsruhe – Vortrag

*Thin-film calorimetry based on piezoelectric resonators for characterization of battery materials.* Materials Science and Engineering 2012, 25.-27. September, Darmstadt – Vortrag

*Bulk acoustic wave resonator based micro calorimetric technique for detection of phase transitions.* EUROMAT 2011, 12.-15. September, Montpellier (Frankreich) – Vortrag

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Goslar, den 7. November 2016

Hendrik Wulfmeier



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Goslar, den 7. November 2016

Hendrik Wulfmeier