
Solid State Lithium Batterien mit organischen Kathoden

Herstellung und Charakterisierung von
Feststoff-Dünnschichtbatterien

Vom Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Ruben Precht
aus Darmstadt

Referent: Prof. Dr. W. Jaegermann
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn

Eingereicht am: 14.02.2017
Mündliche Prüfung am: 10.07.2017

Darmstadt 2017

D17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT





Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-65941

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/6594>

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) als organisches Modell-Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Feststoffbatterien untersucht.

Mit TCNQ, dem Feststoffelektrolyt LiPON und dem Elektrodenmaterial Lithiumcobaltoxid wird in einer Vakuumdepositionsanlage eine „All-Solid-State“-Modellzelle entwickelt. Mithilfe dieser Modellzelle werden dünne aufgedampfte TCNQ-Schichten elektrochemisch charakterisiert.

Mittels der oberflächensensitiven Photoelektronenspektroskopie (XPS/UPS) wurde in Modellexperimenten die Einlagerung von Lithium und Natrium in TCNQ durch schrittweises Aufdampfen auf eine TCNQ-Schicht nähergehend betrachtet. Daneben wurden die Einzelschichten und Grenzflächen der Halbzelle LiPON-TCNQ-Gold hinsichtlich chemischer und elektronischer Änderungen analysiert und das Banddiagramm einer vollständigen Modellzelle konstruiert.

In einem In-Situ-Experiment wurden elektrochemische Messungen und XPS kombiniert. Dabei wurde eine Dünnschichtbatterie innerhalb der XPS elektrochemisch zyklert und gleichzeitig die Änderungen in den XPS-Spektren des TCNQs beobachtet.

Abstract

In this thesis 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) is investigated as a model electrode material for all-solid-state Lithium ion batteries.

Under vacuum conditions TCNQ, the solid electrolyte material LiPON and Lithiumcobaltoxide were combined to an all-solid-state model cell. In these cells thin PVD-deposited films of TCNQ were characterized electrochemically.

The intercalation of Lithium and Sodium into TCNQ was performed in model experiments. Using surface sensitive photoelectron spectroscopy (XPS/UPS) the stepwise deposition of the alkali onto TCNQ was monitored. Furthermore XPS was used to characterize the layer materials and interfaces in a half-cell consisting of LiPON, TCNQ and gold for chemical and electronic changes. The results were assembled to construct a band diagram of a complete model cell.

Electrochemical measurements and XPS analysis were combined in a simultaneous in-situ experiment. Changes of the XPS-spectra were monitored depending on the state of electrochemical cycling.



Inhaltsübersicht

Inhaltsübersicht	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Abkürzungsverzeichnis	xi
I. Einleitung und Grundlagen	1
1 Einleitung, Struktur der Arbeit und Aufgabenstellung	1
2 Allgemeine Grundlagen	6
3 Experimentelle Grundlagen	23
4 Probenherstellung	40
II. Ergebnisse und Auswertung	50
5 Einlagerungsexperimente in TCNQ	50
6 Entwicklung einer Modellzelle mit TCNQ	83
7 PES-Untersuchung der Grenzflächen in TCNQ-Batterien	129
8 In-Situ-XPS einer Batterie beim Laden und Entladen	157
III. Zusammenfassung und Ausblick	167
9 Zusammenfassung der Ergebnisse	167
10 Resümee und Ausblick	173
11 Anhang	176
12 Veröffentlichungen	187
Literaturverzeichnis	l
Abbildungsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XX
Formelverzeichnis	XXI
Danksagung	XXII
Lebenslauf	XXIII
Eidesstattliche Erklärung	XXIV



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsübersicht	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Abkürzungsverzeichnis	xi
I. Einleitung und Grundlagen	1
1 Einleitung, Struktur der Arbeit und Aufgabenstellung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Struktur der Dissertation und Aufgabenstellung	3
2 Allgemeine Grundlagen	6
2.1 Funktionsweise von Batterien	6
2.2 Organische Halbleiter	14
2.3 Materialien	17
2.3.1 TCNQ	17
2.3.2 LiCoO ₂	19
2.3.3 Festkörperelektrolyt / LiPON	21
3 Experimentelle Grundlagen	23
3.1 Photoelektronenspektroskopie	23
3.1.1 Kalibrierung und Auswertung von XPS-Daten	28
3.1.2 Grenzflächenexperimente	29
3.1.3 PES an TCNQ	31
3.2 Elektrochemie (CV/CP) und Impedanz	32
3.2.1 Zyklovoltammetrie (CV)	32
3.2.2 Galvanostatisches Zyklieren mit Potentialbegrenzung (GCPL oder CP und dq/dE)	34
3.2.3 Impedanzspektroskopie	35
3.2.4 Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT)	37
3.3 Sonstige verwendete Geräte und Software	38

4	Probenherstellung	40
4.1	Daisy-BAT und Daisy-SOL	40
4.2	Substrate und Substratvorbereitung	41
4.3	Materialdepositionsverfahren und Parameter	42
4.3.1	PVD	42
4.3.2	Alkalimetall-Dispenser	42
4.3.3	Depositionsparameter	43
4.4	Zell-Konfigurationen.....	45
4.4.1	Swagelok-Zelle.....	45
4.4.2	Dünnschichtbatterien.....	46
II.	Ergebnisse und Auswertung	50
5	Einlagerungsexperimente in TCNQ	50
5.1	TCNQ ⁰ : XPS-Spektren, Struktur	50
5.2	Einlagerung von Lithium in TCNQ	53
5.2.1	Lokalisierung des Elektrons auf dem TCNQ ⁻ -Molekül	59
5.3	Einlagerung von Natrium in TCNQ	62
5.4	Vergleich der Interkalationsexperimente mit Natrium und Lithium in TCNQ	80
5.5	Diskussion der Einlagerungsexperimente	80
6	Entwicklung einer Modellzelle mit TCNQ	83
6.1	Swagelok-Zellen	84
6.1.1	Flüssigelektrolyt.....	84
6.1.2	Hybridzellen / TCNQ-Elektrode mit LiPON-Schutzschicht	86
6.1.3	Delaminations-/Adhäsionstest	89
6.2	Dünnschichtbatterien.....	90
6.2.1	Gesputterte LiAl-Gegenelektrode.....	91
6.2.2	LCO-Referenzzelle mit LiAl-Legierungsanode.....	93

6.2.3	LCO-Gegenelektrode	96
6.3	Vergleich der Gegenelektroden und der Kapazitäten	98
6.4	Elektrochemische Charakterisierung von TCNQ in (LCO LiPON TCNQ)-Modellzellen	100
6.4.1	Transferwiderstand	102
6.4.2	Redoxpotentiale von TCNQ.....	103
6.4.3	GITT	109
6.4.4	ASS mit unterschiedlichen TCNQ-Schichtdicken und Zyklenstabilität der Zellen	112
6.4.5	Entlade-/Lade-Effizienz in Abhängigkeit des aufgeprägten Stroms.....	117
6.4.6	Empirische Trends der TCNQ-Modellzellen und -Feststoffbatterien.....	117
6.5	Weitere Untersuchungen der Feststoffbatterien	119
6.5.1	SIMS-Messungen von Dünnschichtbatterien.....	119
6.5.2	Optimierung der Dünnschichtbatterien mit Chrom-Haftvermittler	121
6.5.3	Optische Veränderungen der TCNQ-Elektrode durch eingelagertes Lithium.....	123
6.5.4	EDX-Messungen von Auswüchsen auf einer zyklisierten Batterie	126
7	PES-Untersuchung der Grenzflächen in TCNQ-Batterien	129
7.1	Grenzfläche TCNQ auf Gold	130
7.2	Grenzfläche TCNQ auf LiPON	135
7.3	Grenzfläche SnO ₂ auf LiPON	142
7.4	Zusammenfassung der Grenzflächenexperimente.....	149
7.5	Diskussion der Banddiagramme	150
7.5.1	Potentialdifferenz aus dem Anderson-Diagramm	150
7.5.2	Mobilität des Lithiums in LiPON	151
7.5.3	Einfluss von Ionen und Elektronen auf die XPS-Spektren	153
7.5.4	Banddiagramm einer vollständigen Batteriezelle	155
8	In-Situ-XPS einer Batterie beim Laden und Entladen	157
III.	Zusammenfassung und Ausblick	167

9	Zusammenfassung der Ergebnisse	167
10	Resümee und Ausblick	173
11	Anhang	176
11.1	Normierungsfaktoren: ASF vs. ALSCOF	176
11.2	LiPON-H ₂ O-Test	177
11.3	Optimierung der Elektrodenhaftfestigkeit auf Glas durch Chrom-Goldkontakte.....	180
12	Veröffentlichungen	187
12.1	Publikationen	187
12.2	Konferenzbeiträge.....	188
	Literaturverzeichnis	I
	Abbildungsverzeichnis	XIII
	Tabellenverzeichnis	XX
	Formelverzeichnis	XXI
	Danksagung	XXII
	Lebenslauf	XXIII
	Eidesstattliche Erklärung	XXIV

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
Ag/AgCl	Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode
Al K α	Röntgenstrahlung mit der Energie von 1486,6 eV, spezifisch für Aluminium
ALSCOF	XPS-Normierungsfaktoren für Al K α -Röntgenstrahlung nach Scofield
ASF	Atomare Sensitivitätsfaktoren
ASS	All-solid state battery / synonym verwendet für Feststoffelektrolytbatterie
at%	Atomprozent
a. u.	Arbitrary unit, dt. willkürliche Einheit
CE	Counter electrode, dt. Gegenelektrode
CP	Chronopotentiometry, dt. Chronopotentiometrie
cps (c/s)	Counts per second, dt. Ereignisse pro Sekunde
CV	Cyclovoltammetry, dt. Zykovoltammetrie
CVD	Chemical vapor deposition, dt. Chemische Gasphasenabscheidung
D _{Li}	Diffusionskoeffizient für Lithium
Daisy-Bat	Darmstädter integriertes System für Batterieforschung
Daisy-Sol	Darmstädter intergriertes System für Solarzellenforschung
DMC	Dimethylcarbonat
E	Spannung / Potentialdifferenz
E _{bin}	Bindungsenergie
EC	Ethylencarbonat
E _{core/Kern}	Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
E _F	Fermi-Energie
Eff.	Effizienz, synonym verwendet für die Lade-/Entladeeffizienz
E _g / E _G	Bandlücke
E _{kin}	Kinetische Energie
EMF	Electromotive force, dt. Elektromotorische Kraft
E _{VAC}	Vakuumenergie
eV _{bb}	Bandverbiegung
FWHM	Full width half maximum, dt. Halbwertsbreite eines Peaks
GCPL	Galvanostatic cycling with potential limitation, dt. Galvanostatische Zyklisierung mit Potentialbegrenzung
GITT	Galvanostatic intermittent titration technique
He I/II	Ultraviolette Strahlung von Helium mit einer Energie von 21,2 eV (He I) bzw. 40,8 eV (He II)
hkl	Millersche Indizes
HOMO	Highest occupied molecular orbital, dt. höchstes besetztes Molekülorbital
h ν	Photonenenergie
I	Strom
I(x)	Intensität eines XPS-Peaks

Im(Z)	Imaginärteil der Impedanz Z
IR	Synonym verwendet für Überspannung
ITO	Indium-dotiertes Zinnoxid
LB	Leitungsband
LCO (HT/LT)	Lithiumcobaltoxid (high/low-temperature bzw. Hoch-/Tieftemperaturphase)
Li ⁺	Lithiumkation
LiPON	Lithiumphosphoroxinitrid
LP30	Flüssigelektrolyt mit (1:1) EC:DMC und LiPF ₆ als Salz
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital, dt. niedrigstes unbesetztes Molekül-orbital
MFPW / MFPL	Mean free path way / length, dt. Mittlere freie Weglänge
N.A.	Not available, dt. Keine Daten verfügbar
OCV	Open circuit voltage, dt. Offene Klemmspannung
PES	Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS)
PPV	Poly(p-phenylen-vinylen)
PVD	Physical vapor deposition, dt. Physikalische Gasphasenabscheidung
Re(Z)	Realteil der Impedanz
Ref	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radiofrequenz
RTIL	Room temperature ionic liquid, dt. Ionische Flüssigkeit
SEK	Sekundärelektronenkante
SHE	Standard hydrogen electrode, dt. Standard-Wasserstoff-Elektrode
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
STM	Scanning tunneling microscope, dt. Rastertunnelmikroskop
TCNQ ^{0/1-/2-/x-/alle}	Tetracyanoquinodimethan (neutral/1-fach, 2-fach, gemischt reduziert/reduziert/gesamtes Signal ohne Unterscheidung ob neutral oder reduziert)
U	Spannung
UHV	Ultra-high vacuum
UPS	Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie
VB/VBM, E _{VB}	Energieniveau des Valenzbandmaximums
WE	Working electrode, dt. Arbeitselektrode
WF	Work function, dt. Austrittsarbeit
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction, dt. Röntgenbeugung
Z	Impedanz einschließlich Re(Z) und Im(Z)
Φ	Elektrostatisches Potential einer Elektrode
ΔΦ	Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden
Φ _{spec/P}	Austrittsarbeit des Spektrometers bzw. der Probe, siehe WF
ω	Anregungsfrequenz
μ _{Li} ⁺	Chemisches Potential der Lithiumkationen

I. Einleitung und Grundlagen

1 Einleitung, Struktur der Arbeit und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Im Zuge der Energiewende in Deutschland und der Hinwendung zu erneuerbaren nicht-fossilen Energieträgern rücken Batterien zur kurzfristigen Speicherung von elektrischer Energie in den Fokus der Forscher. Mit hohen Energiedichten und Speicherkapazitäten bildet die Lithium-Ionen-Batterietechnologie¹, neben den klassischen kostengünstigen (z. B.) Blei-Säure-Batterien², einen Schwerpunkt bei der Speicherung der elektrischen Energie in Form von chemischer Energie.

Als Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien mit Flüssigelektrolyt und z. B. Polyvinylidenfluorid-Separatoren³ werden Lithium-Polymerbatterien verwendet. In diesen wird zur Abtrennung der Elektroden eine gelartige⁴ Polymermembran verbaut, die teilweise mit einem Flüssigelektrolyt getränkt ist⁵. Durch die Reduktion oder den Verzicht auf Flüssigelektrolyt wird die Gefahr verringert oder vermieden, dass beim Erwärmen der Batterie freier Flüssigelektrolyt verdampft und sich entzündet⁶. Der Gel-Elektrolyt stabilisiert die Batterie auch mechanisch, sodass kein festes Gehäuse notwendig ist und vielfältige Bauformen mit dünnen und leichten Verbundfolien möglich sind⁷. Durch das Fehlen eines festen Gehäuses sind diese Batterien aber mechanisch empfindlich. Im Bereich der Polymerbatterien gibt es vereinzelt „All-Polymer“-Batterien, in denen sowohl der Elektrolyt als auch beide Elektroden aus Polymermaterialien bestehen⁸. „Hybrid-Systeme“ werden im Forschungszentrum Jülich mit einer Kombination aus Superkondensator und Batterie erforscht⁹. Klassische Elektrodenmaterialien bestehen aus Kohlenstoff (Graphit), Lithiummischmetalloxiden z. B. mit Cobalt, Mangan, Nickel¹⁰ oder Lithiumeisenphosphat¹¹. Auf metallisches Lithium wird meist verzichtet, da sich im Betrieb der Batterie Lithiumdendriten ausbilden können, welche die Batterieelektroden miteinander in Kontakt bringen und so zu einem Kurzschluss führen können¹.

So wie in Computern schon seit vielen Jahren Batterien verbaut werden, sind z. B. auch die Chip- oder Implantattechnologie auf Batterien oder Akkumulatoren (Akkus) angewiesen. Dabei kommt es nicht immer darauf an, dass hohe Lade- und Entladeströme durch eine große Elektrodenfläche oder große Kapazitäten durch große Elektrodenvolumen erreicht werden, sondern vielmehr auf eine hohe Sicherheit und lange Lebensdauer der Batterie. Mit Hilfe der Dünnschichttechnologie können miniaturisierte Batterien oder Akkus realisiert werden. Aus den oben erwähnten Gründen der Sicher-

heit wird auf jeglichen Flüssigelektrolyt verzichtet und stattdessen ein Festkörperionenleiter verwendet. Ein Beispiel für einen solchen Festkörperelektrolyt ist Lithiumphosphoroxinitrid (LiPON)¹². Da diese „All-Solid-State-Batterien“ keinen entzündungsfähigen Flüssigelektrolyt enthalten, ist ein Verzicht auf metallische Lithiumanoden nicht mehr notwendig. In der Kathode kommen ähnliche Materialien zum Einsatz wie in Batterien mit Flüssigelektrolyt. All-Solid-State-Lithium-Batterien zeichnen sich durch hohe Energiedichten und eine erhöhte Betriebssicherheit ohne Auslaufen, Überhitzen und Brennen bzw. Explodieren des Elektrolytmaterials aus¹³. Die geringere ionische Leitfähigkeit von Feststoffelektrolyten im Vergleich zu Flüssigelektrolyten und der nicht immer unproblematische Transfer von Lithiumionen über Grenzflächen zweier fester Materialien führt zu einem erhöhten Innenwiderstand der All-Solid-State-Batterien. Durch Reduktion der Schichtdicke des Elektrolytmaterials auf wenige Mikrometer sollen All-Solid-State-Batterien einen ähnlich niedrigen Innenwiderstand wie Flüssigelektrolytbatterien erhalten, damit die Leistungsdichte (d. h. die Leistung pro Volumen oder Masse) nicht verringert wird¹³. Die Herstellung der dünnen Schichten erfolgt durch physikalische (PVD) oder chemische (CVD) Gasphasenabscheidung¹⁴.

All-Solid-State-Batterien sind an sich keine neue Technologie, denn vereinzelt lassen sie sich bereits als Halbleiter-Bauelement kaufen. Neben der Batterie bzw. dem Akku enthalten sie auch die zugehörige Ladeelektronik¹⁵. Aktuelle Forschungsbereiche liegen u. a.

- in der Erhöhung der Batteriekapazität und der (Entlade-)Ströme durch Abscheidung der Schichten auf 3D-strukturierten Substraten mit einer höheren Batterieelektrodenflächendichte pro Fläche des Bauelements¹⁴,
- im Ersatz des Lithiums, welches nur in wenigen Reservoirs in förderwürdigen Mengen vorliegt¹⁶ durch Natrium,
- in der Entwicklung und Erforschung alternativer, z. B. organischer Elektrodenmaterialien^{17,18}.

Ein oft genanntes Argument für die Verwendung organischer Materialien im Bereich elektronischer Bauteile ist die Möglichkeit, das Material auch auf flexible Substrate aufzubringen¹⁹. Ein Vorteil dieser Materialklasse ist, dass organische Materialien im Vergleich zu ähnlichen Elektrodenmaterialien eine geringere Masse haben. Dies führt z. B. zu hohen massespezifischen Kapazitäten von 240-340 mAh/g für chinoide Moleküle¹⁷, ein beachtlicher Wert im Vergleich zur spezifischen Kapazität von Lithiumcobaltoxid mit etwa 140 mAh/g¹¹. Ein wirtschaftlicher Vorteil liegt in der einfachen Prozessierbarkeit organischer Filme durch Spincoaten oder Drucken des Materials auf ein Substrat, ohne hohen technischen Aufwand bei moderaten Temperaturen¹⁹. Bei diesen Prozessen ist die Löslichkeit der Materialien zwar von Vorteil, sie muss allerdings bei der Wahl geeigneter Elektrolyte beachtet

werden. So muss in den Batterien auf jegliche Art flüssiger Komponenten verzichtet werden, die in der Lage sind, das organische Material zu lösen und so zu einer, in mehreren Lade-/Entladezyklen, schrittweisen Reduzierung der Kapazität der Batterie zu führen. Durch Verwendung eines organischen Materials in Dünnschichtbatterien mit Feststoffelektrolyt kommt dieser Nachteil nicht zum Tragen.

Diese Arbeit wurde in Kooperation mit der Firma Novalad GmbH durchgeführt. Die Ausrichtung der Arbeit erfolgte dabei weitgehend selbständig in der Arbeitsgruppe. Die durchgeführten Arbeiten dienten der Verifizierung der prinzipiellen Verwendbarkeit von organischen Elektroden in Feststoff-Dünnschichtbatterien und sollten auf die Anwendung spezieller organischer Materialien von Novalad als Batterie-Elektrodenmaterialien hinführen. Zum prinzipiellen Test von organischen Materialien wurde 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) ausgewählt, das den angestrebten Novalad-Materialien chemisch ähnlich sein soll und durch Verdampfen bei moderaten Temperaturen unter Vakuum leicht prozessierbar ist.

In den durchgeführten Experimenten wurde TCNQ in dünnen Schichten als organisches Kathodenmaterial untersucht. In der Literatur wurde TCNQ vereinzelt im Hinblick auf elektrochemische Aktivität und als Elektrodenmaterial beschrieben. Bond et al. und Khoo et al. untersuchten TCNQ mittels Zyklovoltammetrie in gelöstem Zustand²⁰ und als feste Kristallite, die in ein Trägersubstrat eingegeben wurden²¹. Mit der Nutzung von ionischen Flüssigkeiten entwickelten Hanyu et al.²² eine „Quasi-Feststoffbatterie“, die zumindest ohne organische Lösungsmittel auskommt und bei der die organischen Elektroden daher keine oder deutlich geringere Auflösungserscheinungen zeigen. Mit einem Kathodenkomposit aus TCNQ-Kristallen, Carbon Black und einem organischen Bindemittel, einem Separator aus Silica (der mit einer ionischen Flüssigkeit durchsetzt wurde) mit einer Polyethylenoxid(PEO)-Membran und einer Lithiummetallanode konnten spezifische Kapazitäten von bis zu 263 mAh/g erreicht werden. Dem Verzicht auf organische Lösungsmittel ist es vermutlich zu verdanken, dass nach etwa 100 Lade-/Entladezyklen noch Kapazitäten von etwa 200 mAh/g erzielt werden konnten.

1.2 Struktur der Dissertation und Aufgabenstellung

Nach der Einleitung (Kapitel 1) werden die für diese Arbeit wichtigsten theoretischen Grundlagen und eingesetzten Materialien (Kapitel 2) erläutert. In Kapitel 3 werden die experimentellen Grundlagen der verschiedenen Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Kapitel 4 beschreibt die Vakuum-

depositionsanlagen sowie die Verfahren zur Herstellung der Proben in zwei verschiedenen Zell-Konfigurationen.

Anschließend folgen die Ergebnisse und Auswertungen in drei Teile gegliedert:

Um die Funktionsfähigkeit von TCNQ als Einlagerungsmaterial und die grundlegenden Vorgänge in Lithiumionen-Batterien mit TCNQ-/organischer Kathode zu untersuchen, wurden Experimente zur Einlagerung von Alkali-Metallen in TCNQ durchgeführt (Kapitel 5). Mit den Einlagerungsexperimenten kann der Entlade-Prozess einer TCNQ-Kathode nachgestellt und es können chemische sowie elektrochemische Veränderungen des organischen Materials beobachtet werden.

Zur Analyse des allgemeinen elektrochemischen Verhaltens von TCNQ wurden Modellzellen mit Flüssig- und Feststoffelektrolyt hergestellt (Kapitel 6.1 und 6.2). Durch die Verwendung eines Feststoffelektrolyts in den Testzellen wird die Problematik der Löslichkeit des organischen Materials in flüssigen Komponenten umgangen. Da TCNQ selbst kein Lithium enthält, musste zunächst eine geeignete lithiumhaltige Gegenelektrode gefunden werden. Sowohl metallisches Lithium als auch eine Lithium-Aluminium-Legierung brachten keine zufriedenstellenden Resultate. Daher wurde die in der Arbeitsgruppe bereits etablierte Halbzelle aus Lithiumcobaltoxid (LCO) und Lithiumphosphoroxinitrid (LiPON), welche vergleichsweise wenig reaktiv ist, in Kombination mit der organischen Halbzelle genutzt. Diese Modellzellen wurden anschließend zur elektrochemischen Untersuchung des TCNQs verwendet (Kapitel 6.3 und 6.4). Dabei wurden die allgemein bekannten elektrochemischen Methoden, wie Lade-/Entladekurven (GCPL), galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT), Zyklovoltammetrie (CV) und Impedanz angewendet. Mit den Untersuchungen sollen Aussagen u. a. bezüglich der Redoxpotentiale und der Kapazität von dünnen TCNQ-Schichten, der Effizienz der Ein- und Auslagerung von Lithium aus organischen Elektroden und der Reversibilität von TCNQ-Testzellen über mehrere Lade-/Entladezyklen hinweg getroffen werden.

In Kapitel 6.5 sind nicht-elektrochemische SIMS, REM und EDX-Untersuchungen zusammengefasst.

Mithilfe der Untersuchung von Modell-Grenzflächen aus den Test-Zellen mit der oberflächensensitiven Photoelektronenspektroskopie (PES) (Kapitel 7) können Grenzphasen identifiziert, Banddiagramme bestimmt sowie der Innenwiderstand und die Spannung einer Batterie abgeschätzt werden.

In Kapitel 8 werden die PES-Analyse einer TCNQ-Elektrode und die elektrochemische Zyklierung einer TCNQ-Testzelle in einem In-Situ-Experiment kombiniert.

Die Ergebnisse werden zum Schluss in der Zusammenfassung (Kapitel 9) kapitelübergreifend dargestellt. Im abschließenden Kapitel *Resümee und Ausblick* (Kapitel 10) wird eine komprimierte Form der

Zusammenfassung gegeben sowie einige Optimierungsmöglichkeiten für weitergehende Experimente vorgestellt.

Der Anhang in Kapitel 11 enthält drei Unterkapitel mit weiteren interessanten und vertiefenden Aspekten für diese Arbeit.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Funktionsweise von Batterien

In der vorliegenden Arbeit wurden sekundäre (wiederaufladbare) elektrochemische Zellen untersucht. Batterien (primäre elektrochemische Zellen) zeichnen sich dadurch aus, dass elektrische Energie in Form von chemischer Energie gespeichert und bei Bedarf wieder in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Während primäre elektrochemische Zellen im Gebrauch nur einmal entladen werden, können sekundäre elektrochemische Zellen (Akkumulatoren) erneut geladen werden. Die Speicherdauer für die chemische Energie umfasst je nach Anwendungsbereich einen Zeitraum von Stunden bis zu einigen Monaten²³. Die Lebensdauer z. B. eines Lithium-Ionen-Akkus kann mehrere 1000 Lade-/Entladezyklen²⁴ betragen.

Aufgrund des gleichen physikalischen Hintergrunds der Entladung in primären und sekundären elektrochemischen Zellen und zur Vereinfachung im Text werden, entgegen dem allgemein üblichen Sprachgebrauch, die beiden genannten Arten von elektrochemischen Zellen im Folgenden als Batterien bezeichnet. Weiter wird in der Verwendung des Begriffs „Batterie“ von einem einzelnen Batterieelement ausgegangen und nicht von einer Parallel- oder Serienschaltung mehrerer Einzelzellen zu Batterieblöcken.

Batterien bestehen aus zwei Elektroden (Anode und Kathode) mit metallischen Stromableitern und einem trennenden ausschließlich ionisch leitfähigen Elektrolyten. Die Begrifflichkeiten „Anode“ und „Kathode“ sind genau genommen über die Art der Lithium(-Ionen)-Reaktion im Wirtsgitter der jeweiligen Elektrode bestimmt. Wird Lithium zu Lithiumkationen oxidiert, wird die entsprechende Elektrode als Anode bezeichnet. In der Gegenelektrode/Kathode werden die Lithiumkationen reduziert²⁵. Im nachfolgenden Text sind Anode und Kathode für den Entladeprozess definiert. Beim Laden der Batterien drehen sich formal die Bezeichnungen von Anode und Kathode um. Lediglich der Plus- und Minuspol einer Batterie ändert sich nicht.

Potential in einer Halbzelle

Eine Einheit aus einer Elektrode in Kontakt zu Elektrolytmaterial wird als Halbzelle bezeichnet. In einer Halbzelle können an der Grenzfläche zwischen dem Elektrodenmaterial und dem Elektrolyt sowohl Oxidations- als auch Reduktionsreaktionen (Redoxreaktionen) ablaufen, wodurch die Stöchio-

metrie in den Elektroden sich verändert. Die Richtung der Redoxreaktion hängt davon ab, ob die Batterie geladen oder entladen wird (siehe Abb. 1).

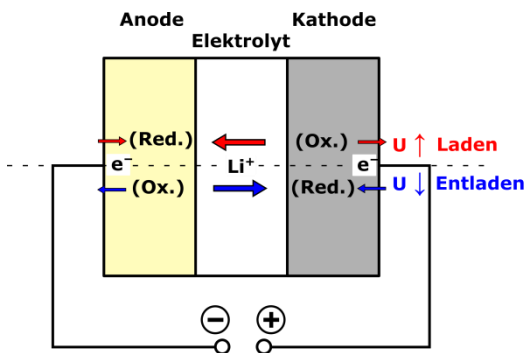


Abb. 1: Elektronen- und Ionentransfer in einer Batterie beim Laden und Entladen. Neben der Spannung variiert auch die Stöchiometrie x in den Elektroden.

Lithiumkationen (Li^+) haben im Elektrodenmaterial und im Elektrolyt meist unterschiedliche chemische Potentiale μ_{Li}^+ . Durch das Bestreben, ein möglichst niedriges chemisches Potential zu erreichen, diffundieren Li^+ -Ionen durch die Grenzfläche. Mit der Verschiebung von Kationen baut sich an der Grenzfläche ein elektrisches Feld auf, das der Diffusionsrichtung entgegen wirkt. Ein Gleichgewicht entsteht, wenn die chemische Diffusion und die elektrische Drift sich (betragsmäßig) aufheben²⁶. In der Elektrode stellt sich ein bestimmtes elektrisches Potential $\Delta\Phi$ ein. Dieses Potential $\Delta\Phi$ wird durch die Nernst-Gleichung²⁷ in Formel 1 beschrieben (mit $\Delta\Phi_0$ als Standardpotential, R : molare Gaskonstante, T : Temperatur, z : Anzahl der in der Redoxreaktion übertragenen Elektronen und F : Faraday-Konstante). Je nach Literaturquelle wird das Potential durch Φ oder E bezeichnet (siehe auch Formel 2).

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1)$$

Sofern die Batterie nicht betrieben wird, ist das elektrochemische Potential der Li^+ -Ionen in der Elektrode und im Elektrolyten konstant (siehe Abb. 3).

Messtechnisch ist nur die Bestimmung einer Potentialdifferenz möglich, d.h. das Potential der zu untersuchenden „Arbeitselektrode“ (engl. working electrode, WE) wird in einer Zwei-Elektrodenanordnung, welche in dieser Arbeit verwendet wurde, auf eine „Gegenelektrode“ (engl. counter electrode, CE) oder in einer Drei-Elektrodenanordnung auf eine Referenzelektrode (engl. reference electrode, RE) bezogen. Der Unterschied zwischen einer Zwei-Elektroden- und Drei-Elektrodenanordnung wird in einem der nachfolgenden Abschnitte näher erläutert.

Potentialdifferenz zweier Halbzellen

In Anknüpfung an den oberen Abschnitt wird zunächst die offene Zellspannung einer Batterie, mit geöffneten Kontakten und ohne angeschlossenen Verbraucher, betrachtet.

Das Anodenmaterial zeichnet sich durch ein kleines negatives chemisches Potential für Lithium²⁸ und eine niedrige Austrittsarbeit (engl. work function, WF) aus. Das Kathodenmaterial hingegen hat ein großes negatives chemisches Potential für Lithium und eine höhere Austrittsarbeit (vgl. Abb. 2). Die Differenz der Austrittsarbeiten in Anode und Kathode wird als elektromotorische Kraft (engl. electromotive force, EMF) bezeichnet.

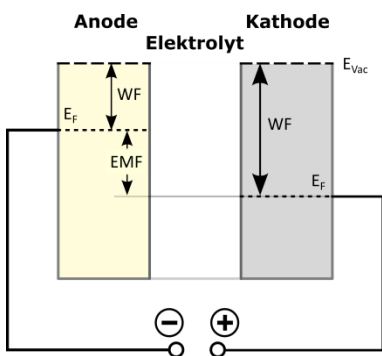


Abb. 2: Schema zur Abschätzung der elektromotorischen Kraft (EMF) aus den Austrittsarbeiten der Elektroden

Werden die Anode und Kathode über einen äußeren Stromkreislauf miteinander in Kontakt gebracht, fließen Elektronen darüber von der Anode zur Kathode mit dem niedrigeren Fermi-niveau²⁸. Die Triebkraft für diesen Prozess ist die EMF. Durch den Elektronenüberschuss beim Entladen ist in Abb. 2 die Anode der negative Pol der Batterie.

Die über den äußeren Stromkreis vorausseilenden Elektronen verändern zwischen Anode und Kathode das elektrische Feld, wodurch die beweglichen Lithiumionen anfangen zu driften. Somit kann die EMF indirekt als Triebkraft für den einsetzenden Ionenstrom gewertet werden. Nach Weppner et al. ist die Verschiebung der Lithiumkationen das Resultat sowohl von Drift im elektrischen Feld als auch von Diffusion in einem Konzentrationsgradienten – allerdings wird der Gesamtprozess durch die Drift dominiert²⁶. Mit fortschreitender Drift der Lithiumkationen verringern sich das elektrische Feld und der Konzentrationsgradient, sodass die Triebkraft für den Ionentransport nicht mehr ausreicht.

Durch die an den Elektroden ablaufenden Redoxreaktionen bleiben die Batterieelektroden prinzipiell neutral – eine partielle oder temporäre Aufladung ist nur durch eine verringerte Beweglichkeit von Ionen oder Elektronen im Batterieschichtsystem denkbar.

Die Spannung einer Batterie setzt sich nach Gerischer et al. aus den Differenzen der chemischen Potentiale in den Elektroden, sowohl der elektronischen als auch der ionischen Komponenten²⁹ zusammen. Der ionische Anteil an der Gesamtspannung einer Batterie variiert in verschiedenen Zelltypen. Tonti et al. bestimmten für eine Alkalimetall-Interkalation in eine Feststoffelektrode den auf elektronische Effekte zurückzuführenden Anteil auf etwa 66 % der offenen Zellspannung³⁰ (d. h. ohne angeschlossenen Verbraucher). In Abb. 3 ist der Verlauf des elektrostatischen Potentials $q\phi$ und der chemischen Potentiale von Lithium, Lithiumkationen und Elektronen innerhalb einer Batterie im elektrischen Kontakt ohne Stromfluss schematisch nach Weppner et al.²⁶ dargestellt.

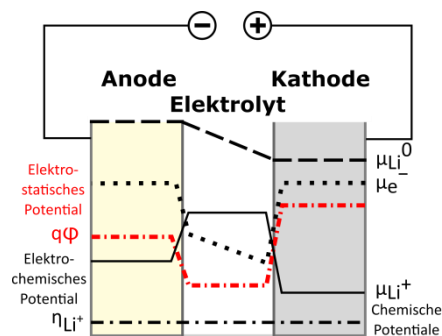


Abb. 3: Verläufe des elektrostatischen Potentials $q\phi$ und der (elektro-)chemischen Potentiale (η) μ des neutralen Lithiums (Li^0), der Lithiumkationen (Li^+) und der Elektronen (e^-) in einer Batterie im elektrischen Kontakt ohne Stromfluss (Schema adaptiert nach Weppner et al.²⁶).

In den tabellierten Standard-Redoxpotentialen sind sowohl elektronische als auch ionische Beiträge zum „Halbzellenpotential“ (meist referenziert auf eine Standard-Wasserstoff-Elektrode (engl. standard hydrogen electrode, SHE³¹) berücksichtigt. Durch die Differenzbildung der Standard-Redoxpotentiale von Kathode und Anode nach Formel 2³², kann die Spannung der Zelle abgeschätzt werden (siehe auch Abb. 6). Die tatsächliche Batteriespannung kann, z. B durch andere Temperaturen als die Standardtemperatur bei 25 °C, vom berechneten Wert abweichen.

$$E_{Batterie} = E_{Kathode} - E_{Anode} \quad (2)$$

Durch die Oxidations- und Reduktionsreaktionen beim Laden und Entladen von Batterien verändert sich die Stöchiometrie in den Elektroden. Dies hat variierende Halbzellenpotentiale (vergleiche Formel 1) sowie eine veränderliche Spannungsdifferenz der beiden Elektroden zur Folge (siehe in Abb. 4).

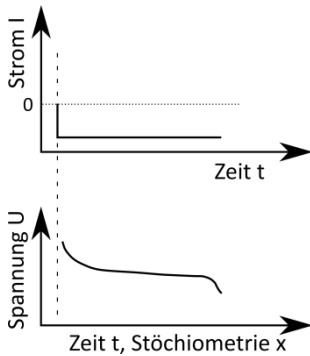


Abb. 4: Die Spannung einer Batterie ist abhängig von der Elektroden-Stöchiometrie x .

Reduktion der Potentialdifferenz durch Überspannungen

Die über Standardpotentiale ermittelte offene Zellspannung (engl. open circuit voltage, OCV) einer Batterie gibt keine Auskunft über die Spannungsentwicklung beim Laden oder Entladen der Batterie. Ein Stromfluss beim Betrieb einer Batterie ist immer verbunden mit zusätzlichen Widerständen bzw. mit einer Polarisation. Es gibt im Wesentlichen drei Arten von Widerständen (siehe Abb. 5, links): ohmsche Widerstände (IR) an den Stromableitern und in den Elektroden (durch Innenwiderstand), Widerstände bedingt durch Konzentrationsgradienten bei der Umsetzung von Redoxreaktionen an den Elektroden (Konzentration, Diffusion) und Widerstände durch kinetische Hemmung (Durchtrittsreaktion an der Grenzfläche, Aktivierung). In Lade-/Entladekurven kann der ohmsche Widerstand bei einsetzendem Strom durch eine fast senkrecht ansteigende oder abfallende Spannungskurve identifiziert werden (vgl. Abb. 5, rechts). Eine Unterscheidung der Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation ist in den meisten Fällen nicht möglich^{27,33}.

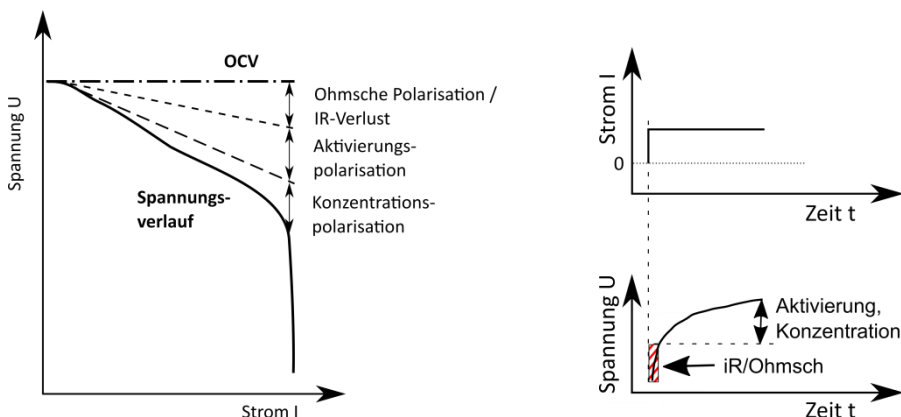


Abb. 5: Reduktion der Batteriespannung durch Polarisation (Ohmscher Widerstand, Aktivierung/kinetische Hemmung und Konzentrationseinflüsse) und Unterscheidung der Beiträge (rechts). Schema links adaptiert nach Park et al.³³.

Beim freiwilligen Entladen einer Batterie stellt die Differenz der Standardpotentiale die maximale Spannung ohne Widerstände dar. Durch die genannten Widerstände bei Stromfluss wird das von außen nutzbare Potential verringert. Umgekehrt verhält es sich beim Laden der Batterie. Damit die elektrische Energie in Form von chemischer Energie gespeichert werden kann, ist mindestens die Differenz der Standardpotentiale notwendig. Potentialabfälle durch Widerstände in der Batterie müssen von außen zusätzlich aufgebracht werden. Daher übersteigt die Ladespannung die offene Zellspannung³⁴. In Abb. 6 werden die Spannung beim Entladen (blaue Linie) und Laden (rote Linie) für Gleichgewichtszustände mit betragsmäßig gleichen Oxidations- und Reduktionsströmen in jedem Prozess dargestellt. Die Differenz zwischen der theoretischen, aus den Standardpotentialen berechneten Potentialdifferenz und der real abzugreifenden bzw. aufzuprägenden Spannung (bzw. Potentialdifferenz) wird allgemein als Überspannung bezeichnet³⁵.

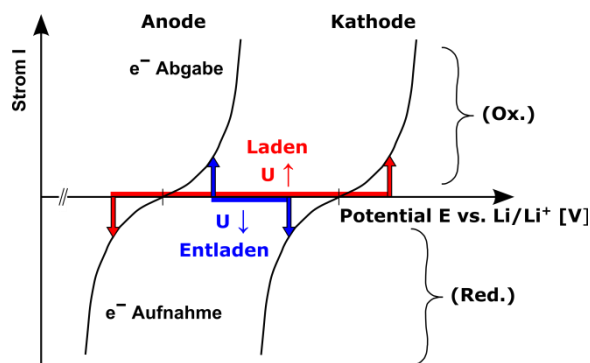


Abb. 6: Entwicklung der Spannung U beim Laden und Entladen einer Batterie aus der Differenz der Redoxpotentiale E von Anode und Kathode.

Zwei- vs. Drei-Elektrodenanordnung:

Für die Messung von Potentialdifferenzen ohne Einfluss von Überspannungen aus der Gegenelektrode werden in der Regel sogenannte Drei-Elektrodenanordnungen verwendet (siehe linke Bildhälfte in Abb. 7).

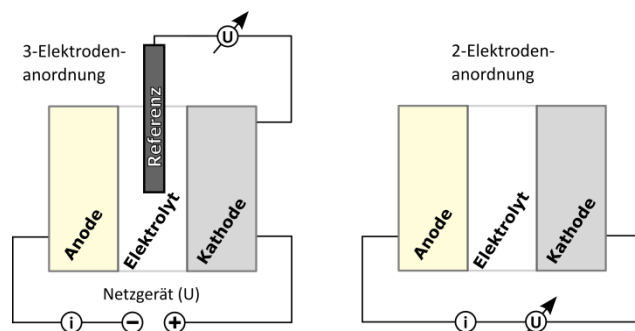


Abb. 7: 3-Elektrodenanordnung vs. 2-Elektrodenanordnung (ohne Referenzelektrode)

Dabei steht neben der zu untersuchenden Arbeitselektrode und der Gegenelektrode zusätzlich eine Referenzelektrode in Kontakt mit dem Elektrolytmaterial. Der durch Arbeits- und Gegenelektrode fließende Strom wird gemessen und das Potential der Arbeitselektrode (in Abb. 7 die Kathode) wird auf das Potential einer Referenzelektrode bezogen. Durch die stromfreie Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode wird eine von der Gegenelektrode überspannungsfreie Messung des Elektrodenpotentials ermöglicht.

Mit der Verwendung von Dünnschicht-Feststoffelektrolyten in dieser Arbeit ist die Platzierung einer Referenzelektrode auf dem Elektrolyt problematisch bzw. nicht möglich. Daher wurde eine Zweielektrodenanordnung gewählt, in der die Referenzelektrode fehlt, sodass in Potential(differenz)messungen durch stromführende Messkontakte auch Überspannungen enthalten sind³¹. Durch die explizite Messung der offenen Zellspannung nach Lade- und Entladeteilzyklen können Überspannungen festgestellt und nachträglich in den Messungen berücksichtigt werden (vgl. Abb. 5, rechts).

Weitere Begriffe zur Charakterisierung von Batterien:

Die offene Zellspannung (engl. open circuit voltage, OCV) entspricht der Spannung einer Batterie mit offenen Klemmen, d. h. ohne angeschlossenen Verbraucher. Die Kapazität gibt die Ladungsmenge an, die von einer Batterie oder einem Elektrodenmaterial aufgenommen und gespeichert oder abgegeben werden kann. Die Einheit der Kapazität wird meist in Milli-Ampere-Stunden [mAh] angegeben. Um Batterien verschiedener Baugrößen (z. B. andere Elektrodenfläche oder Elektrodendicke) miteinander vergleichen zu können, wird die Kapazität auf das eingesetzte Kathodenvolumen oder die Kathodenmasse normiert. Diese spezifische Kapazität wird in Milli-Ampere-Stunden pro Gramm [mAh/g] angegeben. In den selbst hergestellten Batterien wurden nur sehr dünne Schichten an LCO oder TCNQ abgeschieden. Da eine präzise Angabe der Elektrodenmasse nicht möglich ist, wurde die Kapazität auf die Elektrodenfläche normiert [z. B. mAh/cm²].

Die (Lade-Entlade-) Effizienz beschreibt das Verhältnis zwischen der Entlade- und der Ladekapazität. Mit der Bestimmung der Effizienz werden neben den gewollten Redoxreaktionen auch die unerwünschten Nebenreaktionen erfasst. Eine niedrige Effizienz kann auf irreversible oder parasitäre Nebenreaktionen hindeuten. Die Reversibilität beschreibt die Zyklfestigkeit einer Batterie, d. h. die Stabilität der Kapazität über mehrere Zyklen hinweg.

Über die metallischen Stromableiter werden die Batterieelektroden nach außen mit dem Stromkreis verbunden. Typische Materialien sind Kupfer und Aluminium³⁶ oder Gold in den selbst hergestellten Testzellen.

Batterietypen und Weiterentwicklungen

Sekundäre Lithiumionenbatterien sind seit etwa 1991³⁶ kommerziell erhältlich. Am weitesten verbreitet sind anorganische Batteriesysteme mit Carbon Black bzw. Graphit-Anode³⁷, die durch Polymerseparatoren, welche mit einem flüssigen nichtwässrigen Elektrolyten getränkt sind, voneinander getrennt werden. Auf metallische Lithiumanoden wird meist verzichtet, da, sollte die Batterie einmal beschädigt werden, Lithium zum einen sehr reaktiv ist und zum anderen die Bildung von Lithiumdendriten beobachtet wurde^{38,39}. Diese schließen die beiden Elektroden kurz und können so zur Explosion der Batterie führen. In Flüssigelektrolytbatterien, die im Betrieb sehr warm werden, kann der flüssige Elektrolyt verdampfen und sich entzünden⁴⁰. Um dieses Risiko zu vermeiden, werden an Stelle von Polymerseparatoren zunehmend Gele oder Schäume verwendet, die ebenfalls mit einem flüssigen Elektrolyt getränkt sind, wobei in diesen Zellen allerdings keine freie Elektrolytflüssigkeit vorliegt. Um die Gefahr von entflammbarem Elektrolyt zu vermeiden, wird seit den 1960er Jahren^{41,42} an Feststoffbatterien geforscht, die ausschließlich ein festes Elektrolytmaterial, wie z. B. die Glaskeramik LiPON, beinhalten.

Feststoffbatterien

Flüssige Elektrolyte haben den großen Vorteil, dass sie in Hohlräume von porösen oder pulverförmigen Elektrodenmaterialien eindringen und so eine große Kontaktfläche mit potentiell hoher Ionen-transportrate zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten schaffen. So können hohe Lade- und Entladeströme erzielt werden²⁷. Bei Verwendung von festen Elektrolytmaterialien in Feststoffbatterien (engl.: all-solid-state batteries) kann davon ausgegangen werden, dass, im Vergleich zu Flüssigelektrolytbatterien mit körnigen Kompositelektroden, die Kontaktfläche durch planar abgeschiedene Schichten leicht reduziert wird. Der Ionenübertritt zwischen den Elektroden und dem festen Elektrolytmaterial wird durch unangepasste Strukturierungen an der Grenzfläche gehemmt und fällt so langsamer aus als in konventionellen Flüssigelektrolytbatterien. Dies impliziert geringere Lade- und Entladeströme. Um hohe Kapazitäten mit Feststoffbatterien ohne verdampfbare Komponenten zu erzielen, rückt die Verwendung metallischer Lithiumanoden wieder in den Fokus der Forscher²⁷. Damit die Lade- und Entladeströme durch lange Diffusionspfade nicht zu gering ausfallen, werden Feststoffbatterien meist in dünnen Schichten abgeschieden⁴³. Mithilfe der Dünnschichttechnologie mit Sputter- und CVD-Verfahren hergestellte Feststoff-Dünnschichtbatterien können Anwendung u. a. in Implantaten oder in der On-Chip-Technologie finden^{27,44}, die ein besonderes Augenmerk auf sichere Batteriesysteme legen. Mangels flüssiger Komponenten sind Feststoffbatterien auslaufsicher

und dank der ausschließlich festen Elektrolytmaterialien z. B. bis 350 °C⁴⁵ temperaturstabiler als Flüssigelektrolytbatterien (max. 100 °C⁴⁶).

Batterien mit organischen Elektroden

Im Bereich der Dünnschichtbatterien gibt es nur wenige Versuche, organische Festkörper als Elektrodenmaterial zu verwenden. Den Vorteilen von einfach und daher günstig prozessierbaren Materialien mit einer geringen Masse, der möglichen Einlagerung von mehr als einem Lithiumion pro Molekül^{22,47}, sowie der Möglichkeit, auf flexiblen Substraten abgeschieden zu werden, steht als Nachteil hauptsächlich die Löslichkeit in Flüssigelektrolyten gegenüber. Die Herstellung von Kompositzellen aus Carbon Black und organischen Materialien oder die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten anstelle von organischen Lösungsmitteln im Flüssigelektrolyt²² zeigten erste vielversprechende Ergebnisse. In der vorliegenden Arbeit wird das organische Material TCNQ in dünnen Schichten ohne Zusätze rein abgeschieden. Da TCNQ selbst keine Lithiumionen enthält, wird als Gegenelektrode das anorganische Material Lithiumcobaltoxid (LCO) mit dem Feststoffelektrolyten Lithiumphosphoroxinitrid (LiPON) verwendet.

2.2 Organische Halbleiter

Organische Materialien bestehen vorwiegend aus Kohlenstoffatomen. Je nach Größe der Moleküle werden sogenannte „kleine Moleküle“ wie z. B. das TCNQ-Molekül (siehe in Abb. 8 links) und langkettige Polymere mit einigen zehntausend bis mehreren hunderttausend Wiederholungseinheiten z. B. in Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV) (siehe in Abb. 8 rechts) unterschieden.

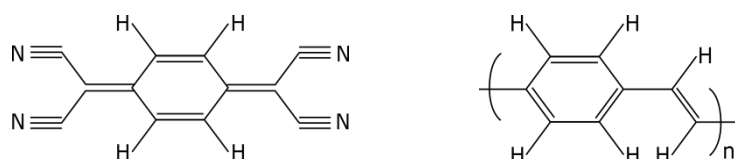


Abb. 8: Beispiele für organische Halbleiter: Links: das "kleine Molekül" TCNQ, Rechts: das Polymer PPV.

Durch Überlappung der Atomorbitale (AO) benachbarter Atome entstehen Molekülorbitale (MO) bzw. eine Bindung zwischen den beiden Atomen. Es wird zwischen der starken σ -Bindung und der schwächeren π -Bindung unterschieden. Elektronen einer π -Bindung können im Gegensatz zu denen einer σ -Bindung über mehrere benachbarte π -Bindung delokalisiert⁴⁸ vorliegen (siehe dazu der Benzolring in Abb. 9).

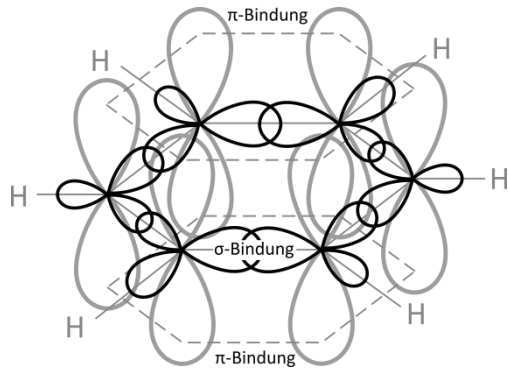


Abb. 9: π - und σ -Bindung am Beispiel des Benzolrings (Zeichnung adaptiert nach ⁴⁹)

Bei Überlappung zweier oder mehrerer Atomorbitale spalten die σ - und π -Bindungen energetisch in bindende- (σ und π) und antibindende (σ^* und π^*) Molekülorbital-Zustände auf. Die π -Zustände sind die höchsten besetzten Molekülorbitale (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO) während die π^* -Zustände den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (engl. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) entsprechen (siehe Abb. 10). Die Differenz zwischen HOMO und LUMO ist die Bandlücke E_G des organischen Halbleiters. Durch Anregung von Elektronen aus dem HOMO in das LUMO wird das reine intrinsische Material elektronisch leitfähig. Zusätzlich führen häufig nicht identifizierte Defekte zu einer Dotierung des Ausgangsmaterials⁵⁰.

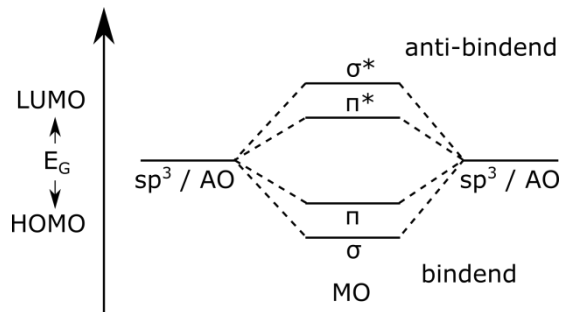


Abb. 10: Aufspaltung der Kohlenstoff-Molekülorbitale (MO) im Energielevel-Diagramm eines organischen Halbleiters (Zeichnung adaptiert nach ⁵¹)

Ladungsträgertransport:

In einem Molekül mit konjugiertem π -Elektronensystem, d. h. alternierenden Einfach- und Doppelbindungen (mit paralleler σ - und π -Bindung) (siehe z. B. in Trans-Polyacetylen in Abb. 11), ist durch das Umklappen der Doppelbindungen, d. h. der schwächeren π -Bindungen, ein Ladungstransfer entlang des Moleküls möglich.

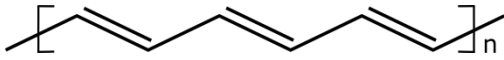


Abb. 11: Alternierende Doppelbindungen in Trans-Polyacetylen

Ähnlich zu langkettigen Polymeren erfolgt der Ladungstransfer in und zwischen kleinen Molekülen in einem Hopping- oder Tunnelprozess⁵².

Polaronen:

Beim Aufbringen einer zusätzlichen Ladung auf ein organisches Molekül entstehen je nach Ladungsspezies (Elektron oder Loch (d. h. ein Elektron fehlt)) elektrostatische Anziehungs- oder Abstoßungskräfte zur Elektronenwolke durch die Atomrümpfe im Molekül. Zur Verringerung des gesamtenergetischen Zustands relaxiert das Molekül (vgl. Abb. 12) und verzerrt sich dabei (Holstein Modell⁵³, siehe auch Marcus Theorie⁵⁴). Die Kombination aus einem Ladungsträger und der Verzerrung des Moleküls wird als Polaron und die Energieersparnis durch die Verzerrung als Polaronenbindungsenergie bezeichnet.

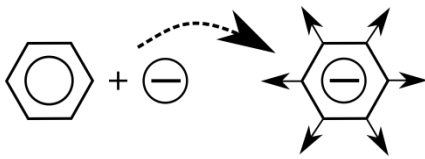


Abb. 12: Elektronen-Polaron (Schema adaptiert nach ⁵²)

Beim Transfer des Ladungsträgers verschiebt sich parallel auch die Verzerrung des Moleküls, d.h. das Polaron wandert über das Molekül. Ein Ladungstransfer durch Tunneln ist nur bei gleicher Verzerrung des Ausgangs- und Endzustands möglich⁵². Schematisch ist der Tunnel-Vorgang bei gleicher Verzerrung der beteiligten Moleküle in Abb. 13 dargestellt.

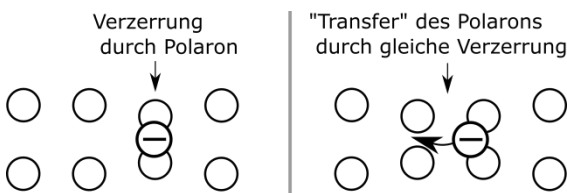


Abb. 13: Ladungstransfer durch Tunneln in gleich verzerrte Zustände (Zeichnung adaptiert nach ⁵²)

Dies trifft auch auf den Transfer auf ein benachbartes Molekül zu (Marcus Theorie). Die minimale Energie für den Ladungstransfer auf ein benachbartes Molekül entspricht der halben Polaronenbindungsenergie⁵².

2.3 Materialien

Im nachfolgenden Kapitel werden einige materialspezifische Eigenschaften und Charakteristika der verwendeten Materialien dargestellt. Sofern keine Referenzquellen angegeben sind, wurden die entsprechenden Messungen im Zuge dieser Arbeit durchgeführt.

2.3.1 TCNQ

Als organisches Modellmaterial für Kathoden wurde Tetracyanoquinodimethan (TCNQ/ $C_{12}H_4N_4$) der Firma Sigma Aldrich verwendet. TCNQ ist nach Aufdampfen ein n-Halbleiter (siehe Abb. 14) mit einem Molgewicht von $204,19 \text{ g/mol}^{55}$.

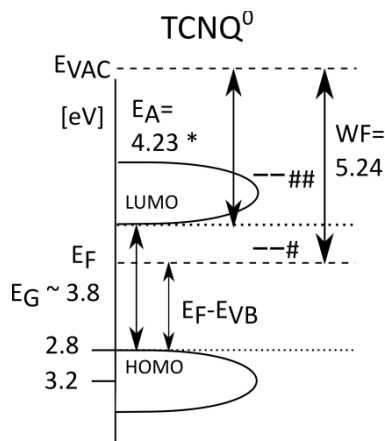


Abb. 14: Banddiagramm (in eV) für TCNQ. Die Bandlücke von etwa 3,8 eV wurde aus eigenen Messungen (siehe in Abb. 44 in Kapitel 5.1 und Abb. 53 in Kapitel 5.2) und dem Bereich der Elektronenaffinität von Kanai et al.⁵⁶ geschätzt. #⁵⁷ und ##⁵⁸ geben die Bandbreite der Elektronenaffinitäten in der Literatur an.

Das pulverförmige dunkelgrün kristalline Material (molekulare Struktur siehe Abb. 15) kann im Ultrahochvakuum ohne thermische Degradation (siehe dazu auch Kapitel 5.1) aus einem Keramiktiegel verdampft werden. Auf Substraten wächst das verdampfte TCNQ schichtweise oder alternativ im Stranski-Krastanov-Wachstum⁵⁹ mit einem gelben Farbton auf (es bilden sich zunächst geschlossene Schichten aus, bevor sich das Material als „Hügel-Landschaft“ abscheidet).

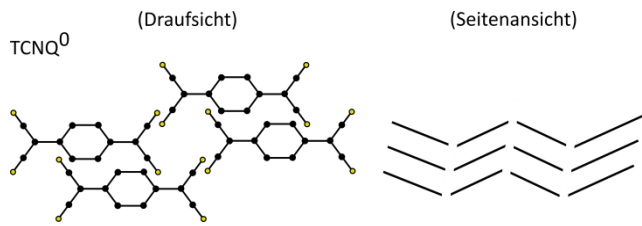


Abb. 15: Struktur von TCNQ-Kristallen berechnet aus XRD-Messungen von Bond et al.²¹ (Abbildung adaptiert nach Bond et al.)

TCNQ ist in der Halbleiterphysik als Elektronenakzeptormaterial in sogenannten Charge-Transfer-Komplexen⁶⁰ bekannt. Durch Kombination eines Elektronendonator-Materials mit einem Elektronenakzeptor-Material entstehen organische Halbleiter z. B. mit um bis zu 7-10 fach höheren elektronischen Leitfähigkeiten als in den reinen verwendeten Materialien^{61,62} – für organische TCNQ-Komplexe sind Leitfähigkeiten von etwa 10^2 S/cm möglich⁶³.

Zur ionischen Leitfähigkeit konnten keine Angaben in der Literatur gefunden werden. Bei der Einlagerung von Alkalimetallen in TCNQ entstehen im Valenzband, innerhalb der Bandlücke von reinem TCNQ, neue Zustände⁶⁴ (siehe dazu Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3). Experimente zur Verwendung organischer Materialien einschließlich TCNQ in Lithiumionen-Batterien mit flüssigen Elektrolyten zeigten erste Erfolge^{22,47,64-66}.

Aus elektrochemischen Messungen mit Kompositelektroden, bestehend aus TCNQ und Kohlenstoff (acetylene black) als Kathoden, bestimmten Tobishima et al. eine Transferzahl von 2,3 Elektronen⁴⁷. Als Elektrodenmaterial ergibt sich daraus eine mögliche Beladung von etwa 2,3 Lithiumkationen pro TCNQ-Molekül. Die spezifische Kapazität beträgt laut Hanyu et al. für eine Kompositelektrode aus Carbon Black und bis zu 88,7 gew.% TCNQ etwa 263 mAh/g²².

Durch Übertragung von zusätzlicher Ladung auf ein Molekül wird das Molekül verzerrt und es bilden sich Polaronen⁶⁷ (siehe in Kapitel 2.2). Desweiteren wird angenommen, dass die negativ geladenen TCNQ-Moleküle als Biradikal-Dimere $[\text{TCNQ}_2]^{2-}$ vorliegen⁶⁸.

2.3.2 LiCoO₂

Das Kathodenmaterial Lithiumcobaltoxid (LiCoO₂, im Folgenden als LCO abgekürzt) wird durch RF-Sputtern eines LiCoO₂-Targets abgeschieden. LCO kann in zwei Modifikationen vorliegen: Die sogenannte Tieftemperatur/Low-Temperature(LT) - Modifikation wächst mit einer kubischen Schichtstruktur auf⁶⁹. Elektrochemische Messungen gegen eine Lithiumanode zeigen, dass das Redoxpotential von LT-LCO bei 3,6 V liegt⁷⁰.

Wird das Material bei einer Temperatur von etwa 550 °C abgeschieden, entsteht die Hochtemperatur(HT)phase in einer hexagonalen Schichtstruktur⁶⁹ mit überwiegend (003)-Schichtorientierung⁷¹ und einem Redoxpotential bei 3,9 V gegenüber einer Lithiumanode⁷². Je nach (hkl)-Orientierung liegen die Lithium-Ebenen parallel oder schräg zur Oberfläche, was den Lithiumtransport behindern (003) oder begünstigen (101)/(104) kann.

Die elektronische Leitfähigkeit von LCO liegt im Bereich von $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}^{73}$ bis etwa $10^{-3} \text{ S/cm}^{74}$, was eine Verwendung des reinen Materials als Dünnschichtelektrode ohne Zusatz von Kohlenstoff zur verbesserten elektronischen Leitfähigkeit möglich macht.

Die spezifische Kapazität von LCO liegt in einem Bereich von etwa 140 mAh/g⁷³. Unter der Annahme einer konstanten LCO-Dichte von 5 g/cm^3 wird als Faustformel für die Abschätzung der Kapazität C eines $x \text{ }\mu\text{m}$ dünnen RF-gesputterten LCO-Films mit einer Fläche von $y \text{ cm}^2$ die in der Arbeitsgruppe angewandte Formel $C = 70 \text{ }\mu\text{Ah}/(x \text{ }\mu\text{m} \cdot y \text{ cm}^2)$ genutzt⁷⁵. Diese Formel ist als Näherung zu betrachten, da die LCO-Dichte nach dem Laden und Entladen leicht variieren kann.

Aus dem Röntgendiffraktogramm (siehe Abb. 36 in Kapitel 4.3.3) ergibt sich für das auf Gold gesputterte LCO eine bevorzugte (003)-Orientierung. Obwohl die Lithiumebenen in dieser Orientierung eine ungünstige Richtung für den Ionenaustausch über die Oberfläche aufweisen, funktioniert das gesputterte LCO als Elektrodenmaterial. Die selbst hergestellten LCO-Schichten zeigen für die Lithiumionen die typische Eigenschaft der Korngrenzenleitfähigkeit.

Typische PES-Spektren von gesputtertem HT-LCO sind in Abb. 16 dargestellt.

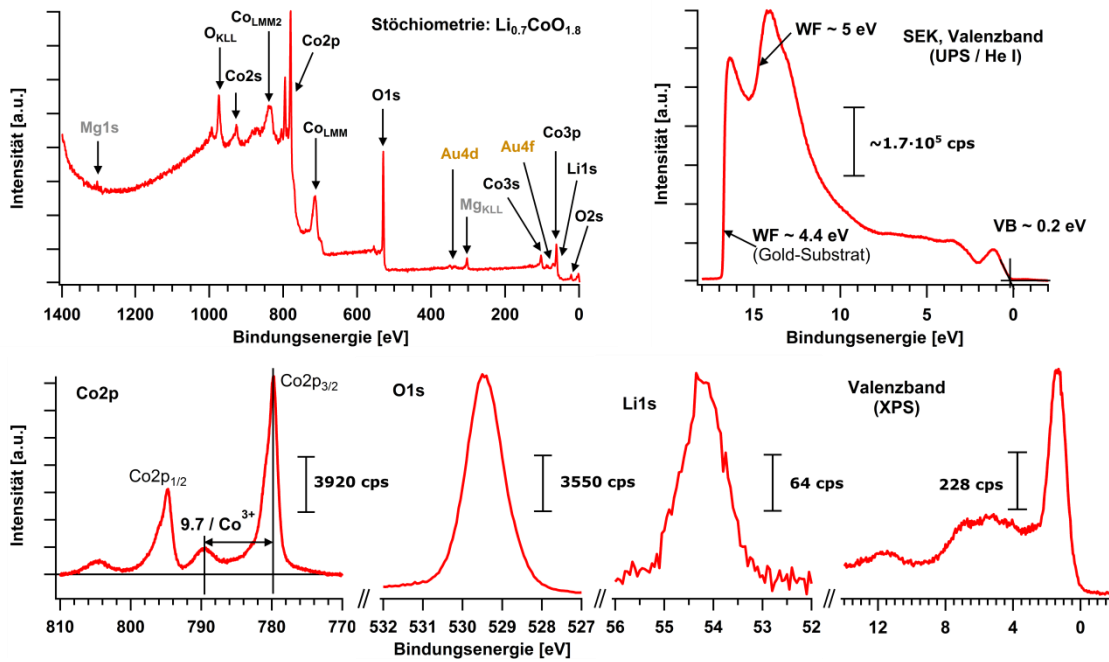


Abb. 16: PES-Übersichts- und Detailspektren von „normalem“ gesputtertem $\text{Li}_{0,7}\text{CoO}_{1,8}$. Zur deutlicheren Darstellung sind die Intensitäten der Peaks normiert worden. Der Satellit bei etwa 790 eV im Co2p-Spektrum weist auf Co^{3+} -Ionen hin⁷⁶.

Das Elementverhältnis von $\text{Li}_{0,7}\text{CoO}_{1,8}$ zeigt die Abscheidung von nahezu stöchiometrischem LiCoO_2 mit einem leichten Überschuss an Cobalt. Die relative Zusammensetzung wurde mit der XPS-Auswertesoftware MultiPak bestimmt.

In Abb. 17 ist ein schematisches Banddiagramm von LiCoO_2 angegeben, mit der Austrittsarbeit und dem Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum aus Abb. 16.

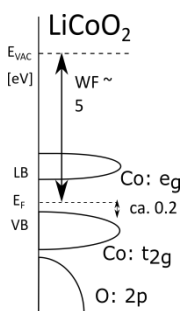


Abb. 17: Banddiagramm-Schema von LiCoO_2 (Zuordnung der Orbitale aus⁷⁷)

2.3.3 Festkörperelektrolyt / LiPON

Lithiumphosphoroxinitrid (LiPON) wird durch RF-Sputtern eines Lithiumphosphat-Glas-Targets (Struktur siehe Abb. 18) ohne zusätzliche Beheizung des Probensubstrats in reiner Stickstoffatmosphäre abgeschieden.

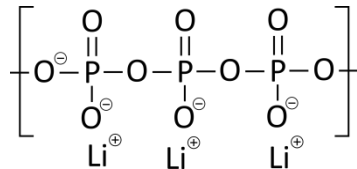


Abb. 18: Struktur von Lithiumphosphat-Glas (Zeichnung adaptiert nach ⁷⁸)

Die im Lithiumphosphat-Glas-Target vorkommenden Elemente werden beim Sputtern atomisiert. Zusammen mit Stickstoff aus dem Sputterplasma setzen sie sich zu Strukturen wie in Abb. 19 schematisch dargestellt zusammen. Durch zwei- und dreifach koordinierten Stickstoff bilden sich sowohl lineare als auch dreidimensionale Strukturen des LiPONs aus.

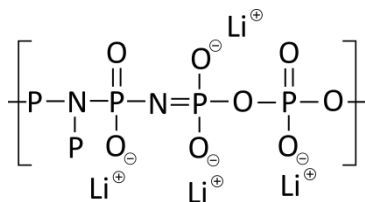


Abb. 19: Struktur-Schema des LiPONs (Zeichnung adaptiert nach ⁷⁸)

LiPON ist ein amorphes (vergleiche Abb. 37), transparentes, ionenleitendes Material. Der genaue Mechanismus der Ionenleitung ist derzeit noch Gegenstand der aktuellen Forschung^{78,79}.

Die Ionenleitfähigkeit beträgt für ein Verhältnis von N/P = 1 bis zu $3 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}^{78}$. Die geringe elektrische Leitfähigkeit von etwa $10^{-13} \text{ S/cm}^{80}$ ermöglicht den Einsatz von LiPON als Festkörperelektrolyt u.a. in Batterien.

In Abb. 20 sind ein XPS-Übersichtsspektrum und darunter die Detailspektren des RF-gesputterten $\text{Li}_{1,4}\text{PO}_2\text{N}_{0,9}$ dargestellt.

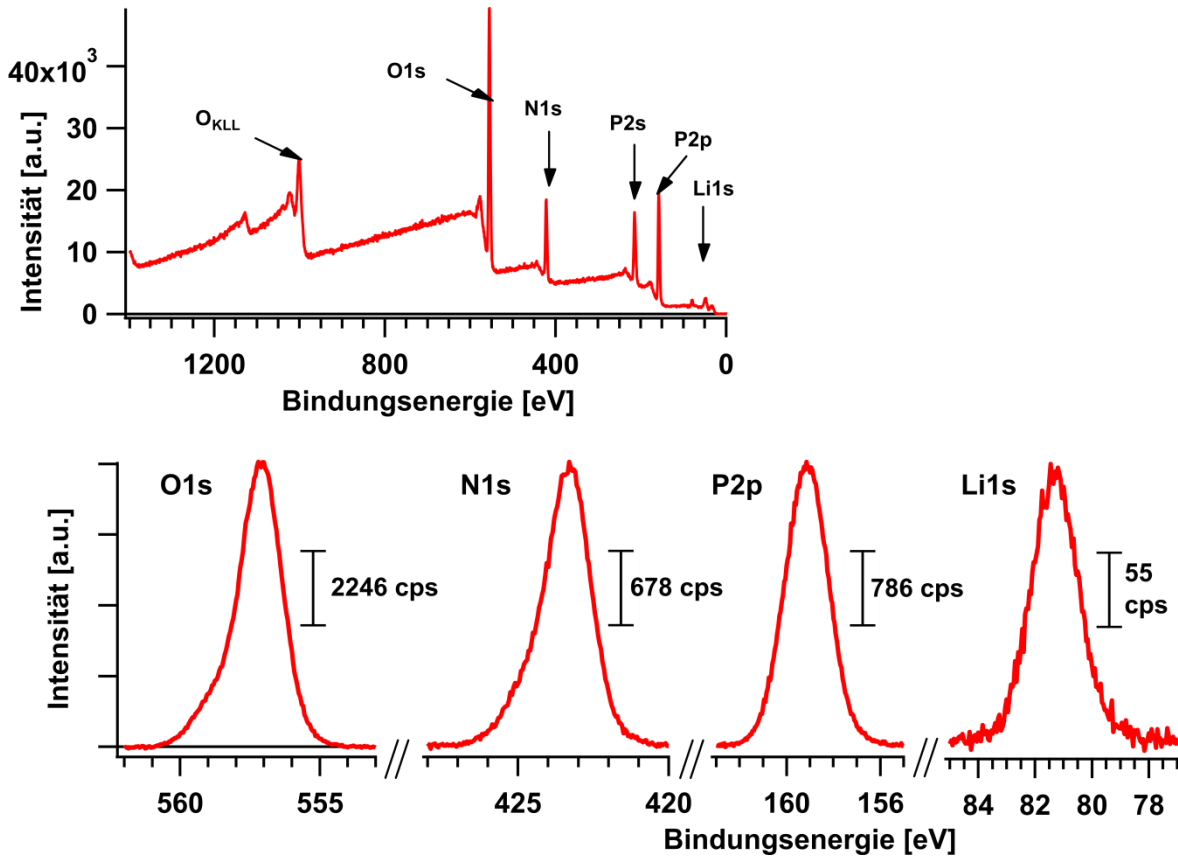


Abb. 20: XPS-Übersichts- und Detailspektren des RF-gesputterten $\text{Li}_{1.4}\text{PO}_2\text{N}_{0.9}$. Zur deutlicheren Darstellung sind die Intensitäten der Peaks normiert worden.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine Methode zur quantitativen und qualitativen Untersuchung einer Probenoberfläche.

Die Probe wird mit Photonen definierter Energie $h\nu$ bestrahlt. Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wird die Probe mit Röntgen-Photonen bestrahlt. Erfolgt die Bestrahlung der Probe mit UV-Strahlung, wird von ultra-violetter Photoelektronenspektroskopie (engl.: ultra-violet photoelectron spectroscopy, UPS) gesprochen. Die Anregungsstrahlung stammt aus Röntgenröhren mit Anregungsenergien von bis zu mehreren keV, UV-Licht emittierenden Helium-Gasentladungslampen mit Anregungsenergien von etwa 21,2 eV (He I) und 40,8 eV (He II) oder einem Synchrotron. Mit einem Synchrotron kann die Anregungsstrahlung variiert werden und die Strahlintensität ist höher als bei einfachen Röntgenröhren. Dadurch können Spektren, bei gleicher oder besserer Datenqualität im Vergleich zu einfachen Röntgenröhren, mit weniger Zyklen aufgenommen werden.

Die zwei Messmethoden XPS und UPS unterscheiden sich in der kinetischen Energie der Photoelektronen und deren Intensität. XPS-Übersichtsspektren werden meist in einem Bereich von 1400 eV bis -2 eV aufgenommen. UPS-Übersichtsspektren werden (mit He I-Strahlung) bis zu kinetischen Energien von etwa 20 eV aufgenommen.

Photonen, die eine höhere Energie besitzen als die Summe aus Bindungsenergie und Austrittsarbeit eines Elektrons eines Atoms, lösen, wie in Abb. 21 dargestellt, Photoelektronen aus der Oberfläche der Probe heraus. Die Informationstiefe ist abhängig von der mittleren freien Weglänge (engl.: mean free path length, MFPL) der Photoelektronen im Material. Je nach Anregungsenergie variiert die MFPL zwischen 5 bis etwa 30 Å⁸¹.

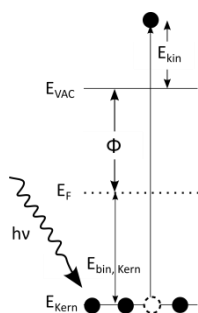


Abb. 21: Entstehung von Photoelektronen

Damit die Photoelektronen nicht von Atmosphäre-Atomen gestreut oder absorbiert werden, ist für die PES eine Ultrahochvakuum(UHV)-Umgebung notwendig. Der Kammerinnendruck beträgt etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die emittierten Photoelektronen werden durch ein elektrisches Linsensystem gesammelt und zu einem Energieanalysator und einem Elektronendetektor hin beschleunigt. Vor dem Energieanalysator werden die Elektronen um eine bestimmte kinetische Energie abgebremst. Nur Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie, der sogenannten Passenergie, können den Halbkugel-Energieanalysator passieren und in die Channeltrons als Elektronendetektor gelangen. In Abb. 22 ist der Geräteaufbau schematisch dargestellt.

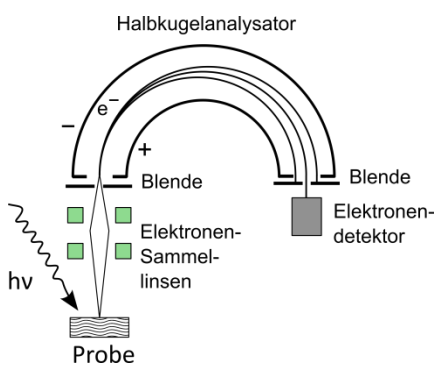


Abb. 22: Schemazeichnung des Photoelektronenspektrometers

Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energien werden durch die Variation der Abbremsungsspannung (vor dem Energieanalysator) auf die Passenergie abgebremst und so detektiert. Nach dem Austrittsspalt des Energieanalysators gelangen die Elektronen in einen Channeltron. Dort wird lediglich die Intensität bzw. die Anzahl an Photoelektronen bestimmt. Zur Erhöhung der Intensität sind mehrere Channeltrons nebeneinander angeordnet. Da die Elektronen den Energieanalysator nicht in einem idealen punktförmigen Strahl verlassen, ist jedem Channeltron ein kleines Energieintervall zugeordnet. Für ein größeres Intervall der kinetischen Energie wird die Gesamtintensität der Channeltrons gemessen.

Der Energieanalysator misst die kinetische Energie der Photoelektronen. In PES-Spektren ist aber in der Regel die Intensität der aufgefangenen Photoelektronen gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Die Bindungsenergie E_{bin} wird, wie in Abb. 21 und Abb. 23 zu erkennen ist, auf das Fermi-niveau referenziert. Die Berechnung der E_{bin} erfolgt, analog zu Abb. 23, nach Formel 3 aus der kinetischen Energie in Abhängigkeit der Anregungsstrahlung $h\nu$ und der Austrittsarbeit ϕ_{Spek} des Spektrometers.

$$E_{bin} = h\nu - \phi_{Spek} - E_{kin} \quad (3)$$

Grundvoraussetzung für die Berechnung der Bindungsenergie aus der kinetischen Energie in XPS- und UPS-Messungen ist die elektrische Kontaktierung von der Probenoberfläche mit dem Spektrometer (in Abb. 23 ist dies durch die angeglichene Fermienergie gezeigt). Ohne diese Kontaktierung oder bei ungenügender elektronischer Leitfähigkeit können sich dickere halbleitende Schichten oder Isolatoren positiv aufladen. Dadurch werden die Photoelektronen stärker in der Probe gebunden, sodass sie im Emissionsspektrum bei höheren Bindungsenergien erscheinen. Diese Aufladung muss gegebenenfalls bei der Auswertung der Spektren berücksichtigt werden.

Durch den elektrischen Kontakt zwischen Probe und Gerät sind die berechneten Bindungsenergien der Probe von der Austrittsarbeit des Spektrometers abhängig. Um Daten verschiedener PES-Geräte miteinander vergleichen zu können, werden vor jeder XPS- und UPS-Messung Standardkalibrierungen mit Silber, Kupfer und Gold durchgeführt. Die Messung der drei Standardmaterialien dient zur Bestimmung des Fermienergiebezugs beziehungsweise des Nullpunkts der aufgenommenen Spektren.

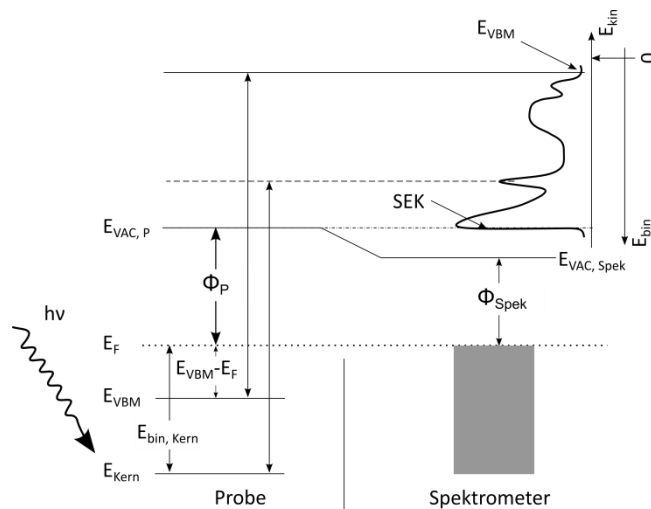


Abb. 23: Schematisches XPS und UPS-Spektrum - physikalischer Hintergrund für einen Halbleiter

In Metallen stammen Photoelektronen mit der maximalen kinetischen Energie aus den Zuständen mit der minimalen Bindungsenergie. Dies ist das Fermienergie (E_F). In Halbleitern entspricht diese Energie dem Valenzbandmaximum (VBM) oder in organischen Materialien dem HOMO. Wenn die Valenzbandkante für die weitere Auswertung wichtig ist, sollte sie aus UPS-Spektren gewonnen werden, da UPS im niedrigeren Bindungsenergiebereich eine höhere Auflösung der Spektren zeigt. Für die Bestimmung der Bindungsenergie von Photoelektronen ist es wichtig, dass die Elektronen nur mit elastischen Streuprozessen ohne Energieverlust die Probe verlassen haben. In den Spektren ist dies durch scharfe Peaks zu erkennen. Auf der linken Seite der Peaks, zu höheren Bindungsenergien bzw. niedrigeren kinetischen Energien hin gelegen, wird ein höherer Untergrund beobachtet. Dieser entsteht durch inelastisch gestreute Photoelektronen, die einen geringen Teil ihrer kinetischen

Energie in Stoßprozessen verloren haben. Am linken Ende des Spektrums (bei den niedrigsten kinetischen Energien) steigt der Untergrund durch inelastisch gestreute Sekundärelektronen an. Mit einer recht scharfen Abbruchkante, der Sekundärelektronenkante (SEK), bricht der Anstieg nach links bis auf Null ab. Die Elektronen mit der geringsten kinetischen Energie haben gerade genug Energie, um die Austrittsarbeit zu überwinden. Damit ein ausreichend hohes Signal empfangen wird, wird bei der gezielten Messung der SEK eine negative Spannung an die Probe angelegt, sodass auch die Elektronen mit der geringsten kinetischen Energie detektiert werden können. Durch Subtraktion der Bindungsenergie der Sekundärelektronenkante von der Anregungsstrahlung wird nach Formel 4 die Austrittsarbeit ϕ_P der Probe berechnet (vgl. Abb. 23 und Abb. 24c).

$$\phi_P = 21,22 \text{ eV} - SEK_{korrigiert} \quad (4)$$

Die Sekundärelektronenkante wird in der Regel mit UPS mit He I-Anregungsstrahlung gemessen. Prinzipiell ist die Messung auch mit XPS möglich, allerdings ist die maximale Intensität der Kante meistens so hoch, dass sie den Elektronendetektor schädigen würde, weshalb der linke Rand des Spektrums mit XPS oft nicht spektroskopiert wird. He II-Spektren (UPS) mit einer Anregungsenergie von 40,8 eV können nicht zur Berechnung der Austrittsarbeit herangezogen werden, da sie sich im höheren Energiebereich mit Spektren der noch immer vorhandenen He I-Strahlung überlagern. Diese Überlagerung besteht hauptsächlich in dem Energiebereich, in dem eine Sekundärelektronenkante für He II-Anregungsstrahlung zu erwarten wäre.

Die Bindungsenergieskala ist der kinetischen Energieskala entgegen gerichtet.

Das VBM von organischen Materialien ist durch Anfitzen einer Gaußkurve an das VB-Detailspektrum bestimmbar (siehe Abb. 24a). Für die Kalibrierungsmessungen mit Metallen kann das Fermi-niveau entsprechend der Fermi-Verteilung bei der halben Intensität der Valenzbandkante abgeschätzt werden (Abb. 24b).

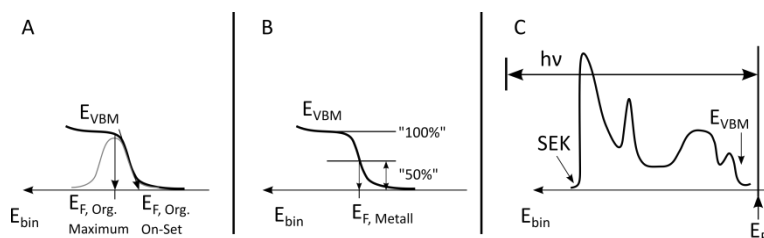


Abb. 24: Bestimmung des Valenzbandes für organische Materialien (a), Metalle (b) und die Bestimmung der Austrittsarbeit aus der Sekundärelektronenkante (c) und der Anregungsenergie $h\nu$.

Im Folgenden werden einige Effekte, die Emissionen in den XPS oder UPS Spektren erzeugen können und für diese Arbeit relevant sind, erläutert⁸¹.

Auger-Elektron (XPS)

Nach der Emission eines Photoelektrons wird der unbesetzte Zustand von einem energetisch höher liegenden Elektron aufgefüllt. Bei dem Übergang des auffüllenden Elektrons zu dem energetisch niedrigeren Zustand wird die Energiedifferenz an ein drittes schwächer gebundenes Elektron abgegeben, welches dadurch herausgelöst wird. Dieses Sekundärelektron wird als Auger-Elektron bezeichnet. Die Bezeichnung der Auger-Elektronen enthält Informationen darüber, aus welcher Schale das Primärelektron (1) herausgelöst wurde, aus welcher Schale das Elektron stammt, das den nun unbesetzten Zustand des Primärelektrons auffüllt (2) und aus welcher Schale das Auger-Elektron emittiert wurde (3), z.B.: $KL_1L_1 \triangleq K_{(1)}L_{(2)}L_{(3)}$.

Ghost-Peaks (UPS)

In He II-Spektren ist dem VBM ein sogenannter Geister- oder Ghost-Peak vorgelagert. Er entsteht durch Überlagerung eines He I- und He II-Spektrums. Die He II-Strahlung wird durch Druckreduzierung in der He-Gasentladungslampe gewonnen. Es verbleibt aber immer noch ein geringer Teil an He I-Strahlung, der seinerseits ein Spektrum erzeugt. In der Regel kann ein Ghost-Peak rechnerisch aus den gewonnenen Daten entfernt werden.

Shake-up / Shake-off (XPS)

In Materialien mit einer optisch anregbaren Bandlücke können Photoelektronen einen Teil ihrer kinetischen Energie an schwächer gebundene Elektronen abgeben und diese dadurch auf energetisch höher liegende Zustände anheben oder sogar aus dem Atom herauslösen. Die kleinste notwendige Energie entspricht der Differenz zwischen Valenz- und Leitungsband bzw. der Bandlücke des Materials. Werden Elektronen in energetisch höhere Zustände angehoben, entstehen Shake-up-Peaks. Die angeregten Elektronen können durch Energiedissipation in ihren ursprünglichen Energiezustand zurückkehren. Bei der Ionisation des Atoms, d.h. bei der Anregung des Elektrons über das Vakuumniveau hinaus, wird von einem Shake-off-Peak gesprochen. Im XPS-Spektrum beträgt daher die Entfernung der Shake-up-Peaks von einer Hauptemissionslinie mindestens die Bandlückenenergie und für einen Shake-off-Peak mindestens die Ionisierungsenergie des Materials.

Singulett und Duplett

Durch Kopplung vom Elektronenspin des Photoelektrons mit dem Bahndrehimpuls in einer unvollständig besetzten Schale können die Photoelektronen unterschiedliche Energien aufweisen. Statt eines einfachen Peaks (Singulett für $s = 0$) treten dadurch zwei Peaks (Dupletts für $s = 1, 2, \dots$) auf⁸².

Auflösung des PES

Die laterale Auflösung des XPS beträgt im VG ESCALAB etwa 500 µm und in der Phi-Versaprobe bis zu 200 µm. Die spektrale bzw. energetische Auflösung der XPS enthält instrumentell bedingte sowie von der natürlichen Linienbreite der Anregungsstrahlung verursachte Anteile⁸³. Die Linienbreite stellt dabei, z. B. mit ca. 0,35 eV für die Ag3d_{5/2}-Emission, die limitierende Komponente dar^{84,85}. Die relative Auflösung R ist nach Formel 5 abhängig von einigen technischen Rahmendaten des Energieanalysators, wie dem Halbkugelradius R₀, der Breite W des Eintrittsspalts und dem Öffnungswinkel α des Analysators. R beschreibt das Verhältnis zwischen der absoluten Energieauflösung ΔE (bzw. der Halbwertsbreite FWHM, siehe Formel 6) und der Passenergie E₀. Die instrumentelle Auflösung wird häufig aus 1/R berechnet. Die für die Spektren eingestellten Schrittweiten betragen 0,025 eV bis 0,05 eV.

$$R = \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{W}{2 \cdot R_0} \cdot \frac{\alpha^2}{4} \quad (5)$$

$$\Delta E = FWHM \quad (6)$$

Berechnung der Stöchiometrie

Die Intensität einer Photoemission hängt im Wesentlichen von der Intensität der anregenden Röntgenstrahlung, dem elementspezifischen Wirkungsquerschnitt, d.h. wie gut ein Element durch Röntgenstrahlung ionisiert werden kann, der Probenposition relativ zum Analysatoreingangsspalt und der Analysatorgeometrie ab. Alle elementspezifischen instrumentell beeinflussten Faktoren werden in den sogenannten atomaren Sensitivitätsfaktoren (ASF) zusammengefasst. Der Begriff „Intensität“ entspricht hier der integrierten Fläche eines Photoemissionspeaks nach Abzug des Untergrunds.

Zur Berechnung der Stöchiometrie z.B. in einer zweikomponentigen Probe AB wird die integrale Intensität der Photoemissionen mit den elementabhängigen ASF-Faktoren normiert (I_x/ASF_x). Relative Zusammensetzungen werden nach Formel 7 durch Division der normierten Intensität (I_x/ASF_x) eines Elements durch die Summe aller normierten Intensitäten erhalten.

$$c_a = \frac{(I_a/ASF_a)}{(I_a/ASF_a) + (I_b/ASF_b)} \quad (7)$$

3.1.1 Kalibrierung und Auswertung von XPS-Daten

Die XPS- und UPS-Spektren wurden bei 0 eV Bindungsenergie auf die Fermi-niveaus von Gold, Silber und Kupfer kalibriert.

Das „VG Escalab 250“ zeigt deutliche Abweichungen der gemessenen kinetischen Energien von den theoretischen Energien. Deshalb werden für die Kalibrierung neben dem Valenzband auch die

Hauptemissionslinien Au4f, Ag3d und Cu2p mit gemessen. Die Bindungsenergieskala der gemessenen Spektren wird entsprechend des kinetischen Energieintervalls durch eine Streckung oder Stauchung individuell kalibriert. Im Gegensatz zum „VG Escalab 250“ zeigt die „Phi Versa Probe 5000“ keine deutliche Abweichung der gemessenen von der theoretischen kinetischen Energie, sodass die Kalibrierung mit dem Valenzband einer Silberfolie ausreicht.

Am „Escalab 250“ wurden Passenergien von 50 eV für Übersichtsspektren und 10 eV für alle Detailspektren verwendet. An der „Versa Probe 5000“ wurden Passenergien von 187 eV für Übersichtsspektren und 23 eV für XPS-Detailspektren genutzt.

Zum Anfitten von XPS-Peaks mit Voigt-Funktionen wurde der Untergrund mittels einer Shirley-Funktion⁸⁴ abgezogen.

3.1.2 Grenzflächenexperimente

In Modellexperimenten werden Grenzflächen zwischen zwei Materialien A und B durch schrittweises Abscheiden von z.B. Material B (vgl. „Adsorbat“ in Abb. 25) auf Material A („Substrat“) nachgestellt. Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) können aus den Bindungsenergien der wichtigsten Elementemissionen, der Austrittsarbeit ϕ und dem Abstand zwischen Valenzbandkante und Fermienergie ($E_F - E_{VB}$) sowohl Banddiagramme der Grenzfläche erstellt, als auch aus den Intensitätsverhältnissen der Elemente chemische Reaktionen an den Grenzflächen identifiziert werden.

Zu Beginn wird eine dichte Schicht des Materials A auf einem Probenträger abgeschieden und anschließend mittels XPS und UPS untersucht (vgl. Abb. 25a). Voraussetzung für aussagekräftige Banddiagramme ist eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit der verwendeten Materialien, um Aufladungen und damit verbunden den Verlust der Bindungsenergieinformation während den Messungen zu vermeiden. Auf Material A wird schrittweise Material B abgeschieden, beginnend mit einem sehr kurzen Depositionsintervall von z.B. ein oder zwei Sekunden – abhängig von der Depositionsrate des Materials. Dies ermöglicht nachfolgend die Untersuchung mit XPS und UPS sowohl von Adsorbat als auch Substrat (siehe Abb. 25b und c). Im nächsten Depositionsschritt wird die Depositionszeit verdoppelt. Der Prozess aus Abscheidung und XPS und UPS-Messung wird so oft wiederholt, bis das Adsorbat B das Substrat A vollständig bedeckt, sodass keine Photoemissionen des Substrats mehr gemessen werden können und sich die Spektren aus zwei aufeinanderfolgenden Prozessen nicht mehr verändern.

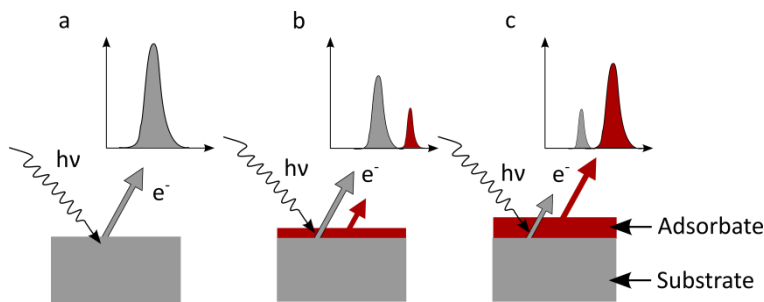


Abb. 25: Schema zur XPS-Messung von unterschiedlich dicken Adsorbatschichten auf einem Substrat

An der Grenzfläche können durch chemische Reaktionen zwischen den beiden Materialien neue Komponenten entstehen. Auch wenn die beiden Materialien nicht miteinander reagieren, können sich an den Grenzflächen durch einen Übertrag von Ladungsträgern andere elektronische Eigenschaften einstellen als sie im „inneren Volumen“ der einzelnen Materialien vorliegen. In den Spektren macht sich dies durch Verschiebung der Bindungsenergien oder Änderung von ϕ oder $E_F - E_{VB}$ bemerkbar. Durch Auftragung der Verschiebungen des Valenzbands⁸⁶ bezogen auf das Fermi-niveau ($E_{VB} - E_F$) von Substrat- und Adsorbatmaterial gegen die Depositionszeit erhält man einen Graphen ähnlich zu Abb. 26, aus dem Informationen zu Bandverbiegungen eV_{bb} des Substrat- und Adsorbatmaterials, dem Valenzband-Off-Set zwischen Substrat und Adsorbat sowie näherungsweise über Grenz-/Oberflächendipole gewonnen werden können.

Die Verschiebung des Valenzbandes wird in der Praxis aus der Verschiebung der gut erkennbaren Kern-Energieniveaus bzw. der Kern-Emissionen in Relation zur ersten XPS-Messung (für das Substratmaterial) oder in Relation zur letzten Messung (für das Adsorbatmaterial) berechnet. Die Grundannahme bei dieser Methode ist, dass die kernnahen Energieniveaus sich parallel zum Valenzband verbiegen.

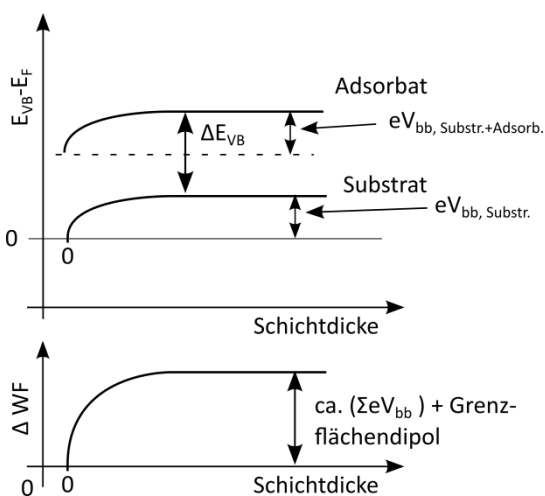


Abb. 26: Bestimmung der Bandverbiegung eV_{bb} und des Oberflächendipols aus der Verschiebung von Elementemissionen und der Veränderung der (negativen) Austrittsarbeit

Mit den Bandverbiegungen für das Substrat und das Adsorbat, mit dem Oberflächendipol und $E_{VB}-E_F$ kann ein Banddiagramm der Grenzfläche ähnlich zur schematischen Darstellung in Abb. 27 erstellt werden.

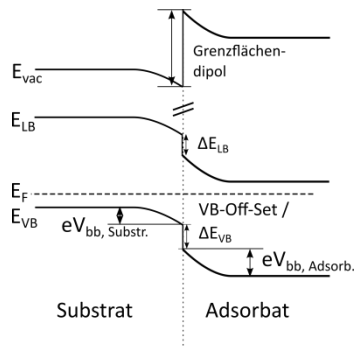


Abb. 27: Banddiagramm-Schema

In Abb. 2 wurde die Potentialabschätzung einer Batterie aus der Differenz der Fermi-niveaus des Anoden- und Kathodenmaterials gezeigt. Das Energieschema ist als sogenanntes Anderson-Diagramm dargestellt, in dem die Energieniveaus der Anode und Kathode über das Vakuumniveau⁸⁷ zueinander angeordnet werden. In realen Systemen liegen, wie in Abb. 27 skizziert, an den Grenzflächen der verschiedenen Schichten auch Bandverbiegungen und Grenzflächendipole vor. Daher ist eine realistischere Abschätzung der Potentialdifferenz nur mit Berücksichtigung der Grenzflächeneffekte möglich. Aus Untersuchungen einzelner Grenzflächen kann ein Banddiagramm einer vollständigen Batterie konstruiert werden.

3.1.3 PES an TCNQ

In Experimenten mit unterschiedlichen Substratmaterialien stellte sich heraus, dass TCNQ auf sehr glatten, polierten oder argongesputterten Substraten schlecht haftet.

Durch Abstoßungskräfte zwischen den vier außen stehenden Cyanogruppen (vgl. Abb. 15) neigen TCNQ-Schichten unter Ultra-Hochvakuum zur Sublimation. Bei normalem Atmosphärendruck wird die Sublimation des TCNQ nicht beobachtet. Desweiteren bildet sich bei längeren XPS- und UPS-Messungen auf dem Röntgenstrahl-Spot ein Bereich aus, von dem TCNQ schneller sublimiert oder bei weiterer TCNQ-Abscheidung schlechter anhaftet. Für den Fall, dass sich z. B. während eines Grenzflächenexperiments ein deutlich erkennbarer Bereich ohne TCNQ ausbildet, wurde teilweise der Messpunkt geändert und eventuelle Änderungen der Intensität im Vergleich zum vorherigen Messpunkt rechnerisch angepasst.

3.2 Elektrochemie (CV/CP) und Impedanz

Da die verwendeten Swagelok-Zellen und die Dünnschichtbatterien nur zwei Stromableiter aufweisen, werden sie in einer Zwei-Elektrodenanordnung elektrochemisch charakterisiert. Die Goldkontakte an der Ober- und Unterseite der Dünnschichtbatterien wurden mit den Messelektroden verbunden. Die Arbeitselektrode kontaktiert die zu untersuchende Elektrode – in dieser Arbeit die Kathode. Die Gegenelektrode wird, wie der Name schon sagt, mit der zweiten Elektrode, der Anode, verbunden. In einer Zwei-Elektrodenanordnung sind die Referenz- und Gegenelektrode des Potentiometers miteinander verbunden. Dies hat zur Folge, dass in Potential(differenz)messungen durch stromführende Messkontakte auch Überspannungen enthalten sind. Aufgrund der metallischen Kontakte und der sehr geringen Ströme im Bereich von 50 bis 250 nA werden keine signifikanten Einflüsse auf die gemessenen Spannungen erwartet.

3.2.1 Zyklovoltammetrie (CV)

Die Zyklovoltammetrie ist eine Methode zur Untersuchung elektrochemischer Zellen. Dabei wird an die Probe zunächst ein konstantes Potential angelegt. Anschließend wird das Potential schrittweise zu höheren und niedrigeren Werten durchgeföhren. Durch die Polarisation der Probe sowie durch Oxidations- oder Reduktionsreaktionen an den Elektroden entsteht ein Strom, der in Abhängigkeit des Potentials aufgezeichnet wird (siehe Abb. 28 unten). Bei Erreichen des notwendigen Potentials z. B. für die Oxidationsreaktion steigt der Strom an. Die Reaktion oder Diffusion der Lithiumionen limitiert dabei den erreichbaren Strom. Mit höherer Vorschubgeschwindigkeit wird die Batterie stärker polarisiert und die Diffusion dadurch leicht erhöht.

Die Vorschubgeschwindigkeit gibt an, wie schnell diese Potentialerhöhung abläuft. Für elektrochemische Zellen mit einem Flüssigelektrolyten sind Vorschubgeschwindigkeiten von bis zu 1-100 mV/Sek üblich⁸⁸. In Interkalationsbatterien mit Feststoffelektrolyt können die Ionen nicht so schnell durch die Elektroden und den festen Elektrolyten wandern. Die Diffusion der Ionen in den Elektroden oder durch die Grenzflächen zwischen den unterschiedlichen Materialschichten ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Reaktionen in den Elektroden. Äquivalent zur verringerten Diffusion von Lithiumionen in Feststoffbatterien wurden für die CV-Messungen der selbst hergestellten Zellen geringere Vorschubgeschwindigkeiten von 0,05-0,1 mV/Sek gewählt.

Bei Erreichen des notwendigen Potentials z. B. für die Oxidationsreaktion werden Lithiumionen und Elektronen in der Elektrode umgesetzt, d. h. der Strom steigt an. Die Nachdiffusion der Lithiumionen an die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt limitiert danach den erreichbaren Strom.

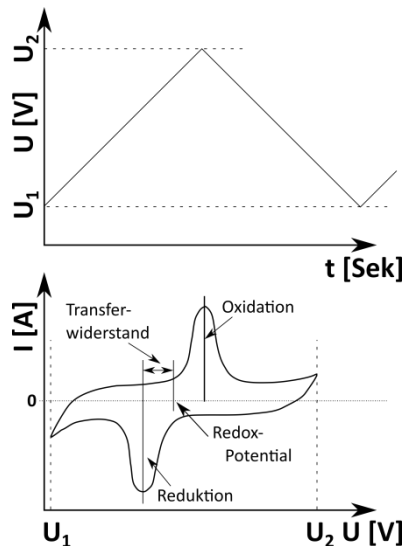


Abb. 28: Schematische Funktionsweise der Zyklovoltammetrie (CV)

Idealerweise beginnen sowohl die Oxidations- und die Reduktionsreaktion direkt beim Erreichen des Redoxpotentials. Im Experiment verschiebt der Oxidationspeak durch Transferwiderstände der Lithiumionen beim Grenzflächenübertritt zwischen Elektrode und Elektrolyt meist zu höheren Potentialen (der Reduktionspeak verschiebt analog zu niedrigeren Werten). Zellen mit einem sehr schnellen Ionentransfer werden als reversibel bezeichnet und weisen eine absolute Differenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeak von bis zu 60 mV auf²⁷. Das Redoxpotential kann in diesen Zellen aus dem Mittelwert des Oxidations- und Reduktionspeaks abgeschätzt werden.

Ein erhöhter Transferwiderstand, z. B. beim Ionentransfer über eine Grenzfläche zwischen zwei festen Materialien, vergrößert die Potentialdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeak. Da der Transferwiderstand beim Laden und Entladen nicht zwangsläufig symmetrisch ausfällt, ist die Bestimmung des Redoxpotentials mithilfe des Mittelwerts nur noch als Näherung zu betrachten. Solche Systeme, in denen die Redoxreaktionen in beide Richtungen, aber mit Überspannungen (die Differenz zwischen Redoxpotential und z. B. dem Oxidationspeak) über 30 mV ablaufen, werden als quasi-reversibel bezeichnet. In irreversiblen Systemen findet nur eine Teilreaktion (Oxidation oder Reduktion) statt²⁷.

3.2.2 Galvanostatisches Zyklieren mit Potentialbegrenzung (GCPL oder CP und dq/dE)

Auf die Proben wird ein konstanter Strom positiv oder negativ aufgeprägt. Die Änderung des Potentials wird in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Der Strom wird durch den Ionentransfer getragen. Im Betrieb der Zelle liefert eine Oxidations- oder Reduktionsreaktion (hier nur auf eine Halbzelle bezogen) somit den „erzwungenen“ Strom. In Zellen mit schnellem Ionentransfer bildet sich ein flaches Plateau aus (siehe Abb. 29, links). Wird die Zelle mit einem höheren Strom belastet, als sie durch die Diffusion der Ionen liefern kann, entstehen Überspannungen und das Potential steigt mit der Zeit. In Zellen mit langsamem Ionentransfer enthält das „Plateau“ durch ansteigende Überspannungen eine Steigung. Nach Erschöpfung der restlichen unreaktierten Spezies bzw. nach Umsetzung der chemischen Reaktion, vorausgesetzt die Diffusion zur Grenzfläche ist schnell genug abgelaufen, verändert sich das Potential³² durch Polarisierung und Überspannungen schneller.

Mit der Adressierung des vollständigen Elektroden-Volumenmaterials unterscheidet sich das galvanostatische Zyklieren von der Zyklovoltammetrie, bei der der fortschreitende Potentialanstieg keine vollständige Umsetzung der Oxidations- oder Reduktionsreaktion erlaubt. Beim Erreichen der limitierenden Potentialwerte wird der Lade- oder Entladevorgang abgebrochen, sodass mit CV nur Reaktionen in grenzflächennahen Schichten des Elektrodenmaterials verursacht werden.

In Feststoff-Batterien mit Interkalationselektroden kann durch den Lithiumtransfer eine strukturelle Umordnung des Elektrodenmaterials stattfinden⁸⁹. Die Batterie liefert mit geringen Potentialänderungen einen Strom, bis die Phasenumwandlung abgeschlossen ist. Nach der vollständigen Phasenumwandlung steigt das Potential der Zelle stärker. So ergeben sich bei Elektrodenreaktionen oder Phasenumwandlungen Plateaus in den Lade-/Entladekurven (siehe Abb. 29, links).

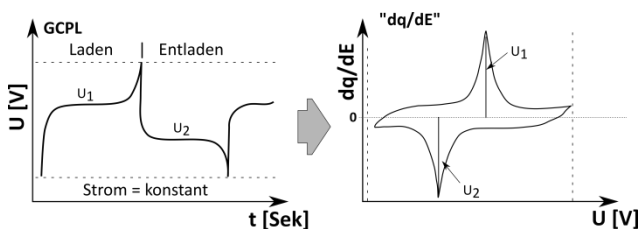


Abb. 29: Links: Lade-/Entladekurven (GCPL) und die daraus berechneten dq/dE -Kurven (rechts)

Ein Nachteil der CP im Zusammenhang mit langsamer Ionendiffusion und „ansteigenden Plateaus“ ist, dass das Plateau-Potential relativ unbestimmt ist und so auch ungewollte Nebenreaktionen ablaufen können.

Bei der Messung von Lade-/Entladekurven kann es vorkommen, dass die Plateaus nur schwach ausgeprägt sind und sich z. B. in einer ansteigenden Ladekurve nur durch eine geringe Änderung der

Kurvensteigung bemerkbar machen. Durch Erstellen von differentiellen Kapazitäts-Diagrammen (dq/dE), welche über der Spannung aufgetragen werden, können auch unscheinbare Plateauregionen durch scharfe Peaks deutlich sichtbar gemacht werden (siehe Abb. 29, rechts). In dieser Arbeit werden Diagramme gezeigt, welche „ dq/dE “-Diagrammen ähneln. Da die Proben mit einem konstanten Strom geladen und entladen wurden, wird nach Formel 8 anstelle der Ladung q die Zeit t nach der Spannung differenziert.

$$dq = I \cdot dt \rightarrow \frac{dq}{dE} = I \cdot \frac{dt}{dE} \quad (8)$$

dq/dE bzw. dt/dE -Kurven können bezüglich der Potentialwerte meist analog zu CV-Kurven betrachtet werden⁹⁰. Die Positionen der Redoxpotentiale in CV- bzw. dt/dE -Diagrammen stimmen meist miteinander überein. Ein Vorteil der dq/dE -Kurven ist die Abwesenheit einer kinetischen Komponente bei hohen Zyklierraten der CV-Kurven, welche die Position der Oxidations- und Reduktionspeaks zu höheren bzw. niedrigeren Potentialen hin verschiebt.

3.2.3 Impedanzspektroskopie

Die Impedanz einer Probe ist ihr Wechselstromwiderstand.

Die Probe wird mit einem sinusförmigen Spannungssignal mit einer geringen konstanten Amplitude von etwa 10 mV aber mit veränderlicher Frequenz angeregt⁹¹. Die Anregungsfrequenz ω variiert dabei je nach Spektrometer von 1 MHz (oder 200 kHz) bis 100 mHz. Durch die Wechselspannung wird in der Probe ein Strom hervorgerufen, der typischerweise phasenverschoben zur anregenden Spannung ist. Neben dem Phasenwinkel ϕ wird der Absolutwert der Impedanz der Probe gemessen. In einem Nyquist-Diagramm (vgl. Abb. 30) werden der Betrag der gemessenen Impedanz $|Z|$ und der Phasenwinkel ϕ für jede Anregungsfrequenz ω aufgetragen.

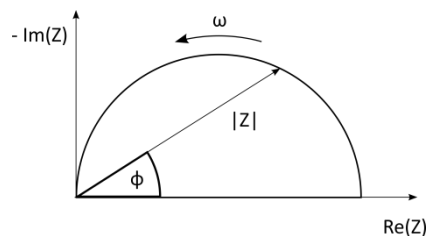


Abb. 30: Schematische Darstellung eines Nyquist-Diagramms einer Impedanzmessung

Durch die Phasenverschiebung kann die Impedanz wie in Formel 9 angegeben in einen realen und einen imaginären Anteil zerlegt werden^{32,91}.

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z_0 \cdot e^{i\varphi} = Z_0 \cdot (\cos \varphi + i \cdot \sin \varphi) = \operatorname{Re}(Z) + i \operatorname{Im}(Z) \quad (9)$$

Im Nyquist-Plot wird der negative Imaginärteil ($-\operatorname{Im}(Z)$) über dem positiven Realteil ($\operatorname{Re}(Z)$) der Impedanz aufgetragen.

Aus dem Winkel der Phasenverschiebung kann u.a. auf die elektrische oder ionische Leitfähigkeit der Probe oder auf eine physikalische Funktionalität eines elektronischen Bauteils geschlossen werden. Ein elektronisch isolierendes Material zwischen zwei Metallelektroden (\triangleq Kondensator) ergibt eine Phasenverschiebung von -90° . Elektrisch leitfähige Proben erzeugen keine Phasenverschiebung, d.h. der Phasenwinkel beträgt 0° .

Für die vorliegende Arbeit wurde die Impedanzspektroskopie hauptsächlich zu einer schnellen Funktionskontrolle der hergestellten Zellen verwendet. Impedanzspektren, die lediglich eine Punktwolke auf der x-Achse zeigen, sind elektronisch leitfähig. Der x-Achsenabschnitt gibt den elektronischen Widerstand der Probe an. Im entgegengesetzten Extremfall zeigt eine senkrechte Linie an, dass es sich um einen Kondensator handelt bzw. dass die verschiedenen Schichten keinen durchgehenden Kontakt haben. Diffusion von Ionen wird bei niedrigen Anregungsfrequenzen, am rechten Rand des Nyquist-Plots, durch eine Gerade mit 45° -Steigung repräsentiert. Die mit über 45° steil ansteigende Linie im Nyquist-Plot in Abb. 31 ist eventuell auf eine allmählich erschöpfende Elektrode zurückzuführen, wie sie für Batterien mit porösen Elektroden⁹² bei sehr niedrigen Anregungsfrequenzen beobachtet werden. In Abb. 31 ist die 45° -Gerade zwischen dem zweiten Halbkreis und der steiler ansteigenden Kurve nur zu erahnen, da sie bei dünneren Elektrodenschichten sehr kurz ausfallen kann.⁹²

Eine funktionsfähige Batterie weist für die Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen und den zwischen zwei Elektrodenmaterialien eingeschlossenen Elektrolyten idealerweise drei Halbkreise auf, die für die ionische Leitfähigkeit in eine 45° -Steigung übergehen. Die Halbkreise können sich überschneiden, sodass z. B. nur ein oder zwei Halbkreise zu erkennen sind (vgl. Abb. 31).

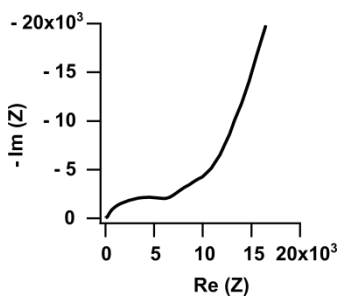


Abb. 31: Nyquist-Plot einer LCO-LiPON-TCNQ-Dünnschichtbatterie

3.2.4 Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT)

Eine Batterie wird in mehreren Schritten mit jeweils gleicher Ladedauer geladen oder entladen (Aufbau analog zu CP-Messungen). Dazu wird für einige Minuten ein konstanter Strom aufgeprägt, gefolgt von einer längeren stromlosen Phase. Die Spannung und offene Zellspannung der Batterie wird in Abhängigkeit der Zeit gemessen (siehe Abb. 32). Ein Abbruchkriterium ist das Erreichen eines bestimmten Spannungswertes – nach Ablauf der stromlosen Messperiode.

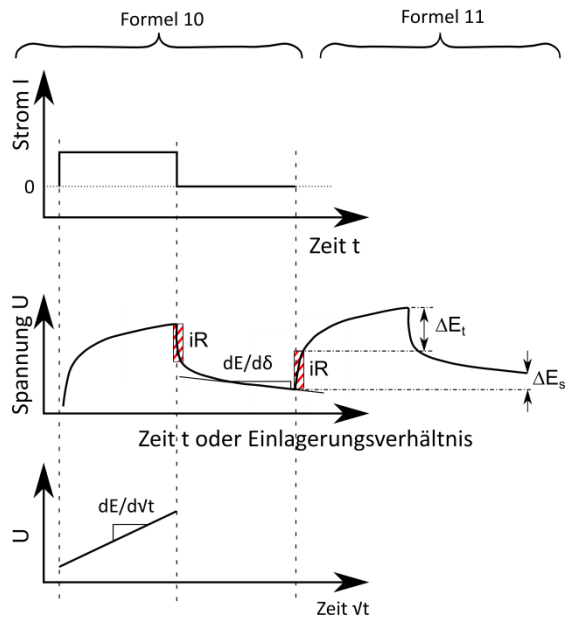


Abb. 32: GITT-Schema mit Parametern zur Auswertung

Nach Weppner und Huggins⁹³ kann aus den GITT-Messungen der Diffusionskoeffizient des Lithiums D_{Li} aus Formel 10⁹⁴ berechnet werden. Voraussetzungen sind, dass die Elektrode aus einem flachen und dichten Material besteht, ein konstanter Strom angelegt wird, die Diffusion der Lithiumionen eindimensional erfolgt und Volumen- und Strukturänderungen des Materials nicht berücksichtigt werden. Der Diffusionskoeffizient wird innerhalb eines Strompulses als konstant erachtet, der Diffusion liegen die Fick'schen Gesetze zugrunde und andere Potential-Effekte, die nicht mit der Lithiumdiffusion im Zusammenhang stehen, werden vernachlässigt.

$$D_{Li} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_M}{SFz_i} \right)^2 \left[I_0 \left(\frac{dE}{d\delta} \right) / \left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right) \right]^2 \quad \text{für } (t \ll L^2/D_{Li}) \quad (10)$$

Die Diffusionskonstante des Lithiums wird aus dem molaren Volumen V_M , der Elektrodenfläche S , der Faradaykonstante F , der Ladungszahl oder Valenz z_i des Elektrodenmaterials, dem Strom I_0 , der Steigung des Ruhepotentials $(dE/d\delta)$ nach jedem Messintervall und der Steigung der Spannung gegen Ende des Strompulses $(dE/d\sqrt{t})$ ermittelt (siehe in der linken Bildhälfte in Abb. 32). Die Puls-

dauer t wird durch die Diffusionslänge bzw. Dicke der Elektrode L und den Diffusionskoeffizienten D_{Li} des Lithiums beschränkt.

Für genügend kleine Ströme und Zeitintervalle kann Formel 10 zur Berechnung von D_{Li} , in der Diffusion von Lithium in eine Komponente B hinein, zu Formel 11 reduziert werden⁹³.

$$D_{Li} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (11)$$

Die eingesetzten Parameter sind τ als Zeitdauer des Strompulses, die Masse m_B , das Atomgewicht M_B und das molare Volumen V_M der Komponente B, die Elektrodenfläche S und die in Abb. 32 (rechte Bildhälfte) schematisch gezeigten Spannungsdifferenzen ΔE_s und ΔE_t (abzüglich der Überspannungen iR aus Abb. 32).

3.3 Sonstige verwendete Geräte und Software

Messgeräte

PHI Versa Probe 5000	Photoelektronenspektrometer im Daisy-Bat
VG Escalab 250	Photoelektronenspektrometer im Daisy-Sol
Dektak XT	Profilometer zur Schichtdickenbestimmung, Kamera verwendet für Auflicht-Probenbilder
Horiba HR800 / Raman:	Probenbilder teilweise mit Kamera von Raman-Spektrometer aufgenommen.
LABstar	Glovebox von MBraun mit Argon-Atmosphäre
Princeton VMP2	10fach Multi-Channel Potentiostat
Gamry PHE 200 & EIS 3000	4fach Multi-Channel Potentiostat
Zahner IM6	Potentiostat, genauere Impedanzmessungen möglich in einem Frequenzbereich von 10 μ Hz – 8 MHz

Software:

Für die Auswertung und Darstellung der Messergebnisse wurde folgende Software verwendet:

Igor Pro 6.11	XPS-Spektren, SIMS-Tiefenprofil und allgemeine Veranschaulichung von Messergebnissen in Graphen
ZView	Fit/Darstellung von Impedanzspektren
EC-Lab V10	Software des Princeton-Potentiostats

Echem-Analyser	Software des Gamry-Potentiostats
Diamond 4.0	Darstellung von dreidimensionalen Molekül- oder Kristallstrukturen
MultiPak 9.1	Mess- und Auswertesoftware des Phi 5000 VersaProbe-Photoelektronenspektrometers
Avantage 2.23A	Mess- und Auswertesoftware des VG Escalab 250-Photoelektronenspektrometers
AutoCAD Inventor Pro	3D-Simulation und Konstruktion mechanischer Bauteile (Vakuum-Depositionskammer, Vakuum-Transferkammer, Probengarage im Loadlock)
Imfpwin, Vers. 1.2	(bzw. NIST electron inelastic mean-free-path database): Berechnung der mittleren freien Weglänge von Photoelektronen in verschiedenen Materialien

4 Probenherstellung

4.1 Daisy-BAT und Daisy-SOL

Die Dünnschichtbatterien wurden im Darmstädter integrierten System für Batterieforschung (Daisy-BAT, siehe Abb. 33) hergestellt. In diesem System sind verschiedene Präparationskammern über ein unter Ultra-Hochvakuum (UHV) stehendes Transportsystem mit einem Photoelektronenspektrometer verbunden. In den Präparationskammern können durch RF-Magnetron-Sputtern LiCoO_2 , LiPON, Lithium-Aluminium (LiAl) oder Metalle wie Kupfer (Cu) und Aluminium (Al) abgeschieden oder in Depositionskammern organische Materialien und metallisches Lithium aufgedampft werden. Das Photoelektronenspektrometer ist eine PHI 5000 VersaProbe der Firma ULVAC-PHI. Dieses Spektroskop ist mit einer monochromatisierten Al K_α Röntgenröhre (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) sowie mit einer He-Gaslampe für ultra-violette Photoelektronenspektroskopie (engl.: ultra-violet photoelectron spectroscopy, UPS) ausgestattet. Weiterhin verfügt das System über eine Argon-Ionen Sputterkanone, welche zur Entfernung unerwünschter Deckschichten und Adsorbate auf den Proben verwendet werden kann, und einen Neutralisator, mit dessen Hilfe elektrisch isolierende Proben untersucht werden können. Die VersaProbe ermöglicht eine energetische Auflösung von etwa 600 meV.

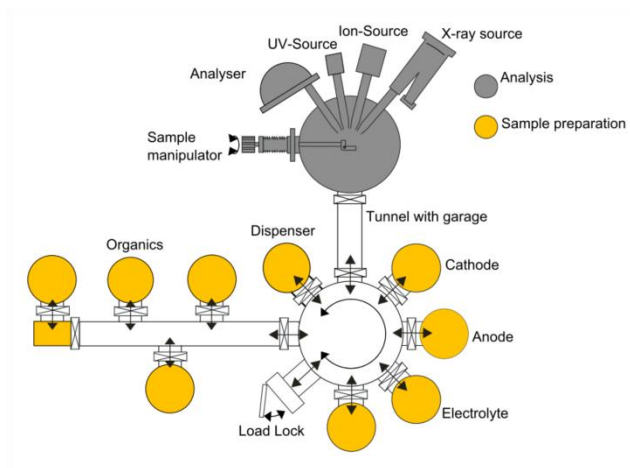


Abb. 33: Schemazeichnung des Daisy-BAT ⁹⁵

Durch die Verwendung des integrierten Vakuumsystems ist es möglich, die Oberfläche eines frisch abgeschiedenen Materials qualitativ und quantitativ zu untersuchen, ohne durch negative Einflüsse von z.B. Wasser, Sauerstoff oder Kohlenwasserstoffen auf der Probenoberfläche behindert zu werden. Eine solche experimentelle Anordnung ermöglicht es, Grenzflächen zwischen verschiedenen

Materialien zu untersuchen und dabei die elektronische Struktur bzw. ein Banddiagramm der Grenzfläche aufzunehmen. Durch Messung dicker werdender Schichten eines abgeschiedenen Materials auf einem Substratmaterial wird die Bildung einer Grenzfläche nachgestellt. Der Basisdruck im Daisy-BAT beträgt etwa $1 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Die Einlagerungsexperimente von Natrium bzw. Lithium in TCNQ wurden am Daisy-SOL durchgeführt. Dieses ist ein ähnliches integriertes System wie das Daisy-BAT. Das dort verwendete Photoelektronenspektrometer ist ein VG Escalab 250 Spektrometer der Firma Thermo VG Scientific mit einer energetischen Auflösung von etwa 400 meV. Die Ausstattung entspricht der Versa Probe 5000.

4.2 Substrate und Substratvorbereitung

Als Probensubstrate wurden in den ersten Experimenten im wesentlichen Glas, beschichtet mit Indium-Zinn-Oxid (ITO), sowie Bleche aus Tantal (99,9 %, GoodFellow) und Molybdän verwendet. Die ITO-Substrate wurden für die Interkalationsexperimente von Natrium und Lithium in TCNQ verwendet. Die Metallbleche dienten zur Kalibrierung der Abscheiderate der Alkalimetalle.

Zur Herstellung von Substraten für Swagelok-Zellen wurden aus Aluminiumfolie (250 μm dick, 99,99 %, von Alfa Aesar) Scheiben mit einem Durchmesser von 12 mm per Hand ausgestanzt. Die dabei auftretende mechanische Verformung wurde durch manuelles Pressen zwischen zwei Metallplatten wieder ausgeglichen. Anschließend wurden die Aluminiumscheiben in einem Isopropanolbad 15 min mit Ultraschall gereinigt. Abschließend wurden die Substrate mit Isopropanol und Ethanol nachgespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

Die Feststoff-Dünnschichtbatterien wurden auf 2 x 2 cm großen und 1 mm starken *Corning® Eagle XG alkaline earth C1737* Glassubstraten der Firma *Delta Technologies, Limited* abgeschieden. Die Glassubstrate wurden mit Pril der Firma Henkel eingerieben und in destilliertem Wasser mit einem zugegebenen Tropfen Pril für 10 Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt. Abschließend wurden die Glassubstrate mit destilliertem Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Die gereinigten Substrate wurden auf Probenträger aufgeschraubt und anschließend in das Vakuumsystem eingeschleust.

Mit der Reinigung der Aluminium- wie auch der Glassubstrate sollten vor den Beschichtungsschritten möglichst gleiche Ausgangsbedingungen für die Substratoberflächen der Dünnschichtbatterien und Swagelok-Zellen vorliegen.

4.3 Materialdepositionsverfahren und Parameter

4.3.1 PVD

TCNQ wurde mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapor deposition, PVD) aus sogenannten Luschitz-Quellen verdampft, die in der Arbeitsgruppe selbst gebaut wurden. Die Verdampfung des pulverförmigen kristallinen Materials erfolgt aus einem Al_2O_3 -Tiegel, der mit Heizschleifen umwickelt ist (siehe Abb. 34), bei $130 - 150\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Prozessdruck von ca. $10^{-8} - 10^{-6}$ mbar. Die Wachstumsrate von TCNQ beträgt ca. 1 nm/min und ist abhängig vom Tiegelfüllstand. Die Wachstumsrate von TCNQ wurde aus der Abnahme der Signalintensität eines Substratpeaks mittels XPS bestimmt. Die Schichtdicke wird durch die Verdampfungszeit abgeschätzt.

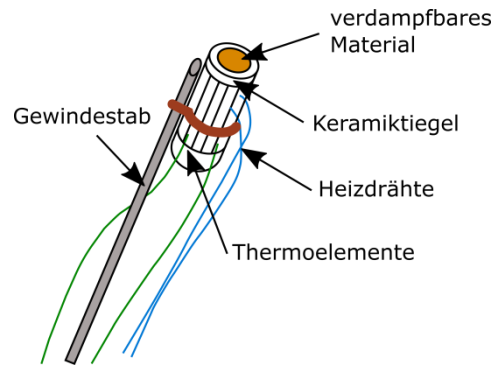


Abb. 34: Organik-Verdampfungsquelle

4.3.2 Alkalimetall-Dispenser

Natrium und Lithium wurden aus einem Dispenser der Firma SAES Getters verdampft. Eine schematische Darstellung des Dispensers wird in Abb. 35 gezeigt. In dem Dispenser befindet sich eine Mischung aus Alkalibromat und einer Zirkon-Aluminium-Legierung. Der Dispenser wird an eine Stromquelle angeschlossen. Bei einem Strom von 6 A ($7,5\text{ A}$ für Lithium) wird die Mischung so heiß, dass das Aluminium mit dem Bromat reagiert. Das metallische Natrium/Lithium verdampft und scheidet sich auf der Probe ab.

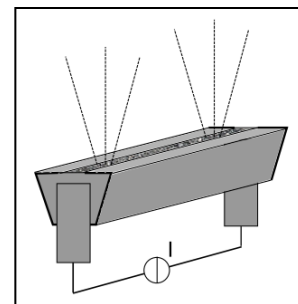


Abb. 35: Na-/Li-Dispenser

4.3.3 Depositionsparameter

Nachfolgend sind die Depositionsparameter für die Herstellung der Standard-Dünnschichtbatterien sowie XRD-Spektren von LCO, LiPON und TCNQ-Schichten auf goldbeschichteten Glassubstraten aufgeführt. LiPON- sowie LCO-Schichten wurden mittels RF-Magnetron-Sputterdeposition abgeschieden.

Gold im Sputtercoater: 30 mA; 200 Sek. → ca. 100 nm dick

LCO gesputtert: In Anodenkammer: Prozessdruck: $8 \cdot 10^{-3}$ mbar; RF-Sputterleistung: 50 W; Sputtergas: 6 sccm Ar + 6 sccm O₂; Probenhöhe: 60 mm (Probe nahe an der Heizlampe); Manipulatorwinkel: 47°; Proben(halter)temperatur: 550 °C (ca. 390 °C); Vorsputterzeit: 20 Min. bei geschlossenem Probenshutter → ca. 55 nm/Std.

Aus dem Röntgendiffraktogramm in Abb. 36 ergibt sich für das auf Gold gesputterte LCO eine bevorzugte (003)-Orientierung. Der Reflex bei 38° ist der Goldschicht unter dem LCO zuzuordnen. LCO besitzt bei 37° ebenfalls den Reflex (101), dieser ist jedoch deutlich intensitätsschwächer im Vergleich zum (003)-Reflex. Obwohl die Lithiumebenen mit überwiegender (003)-Orientierung eine ungünstige Richtung für den Ionenaustausch über die Oberfläche aufweisen, funktioniert das gesputterte LCO als Elektrodenmaterial. Die selbst hergestellten LCO-Schichten zeigen die typische Eigenschaft der Korngrenzenleitfähigkeit für Lithiumionen.

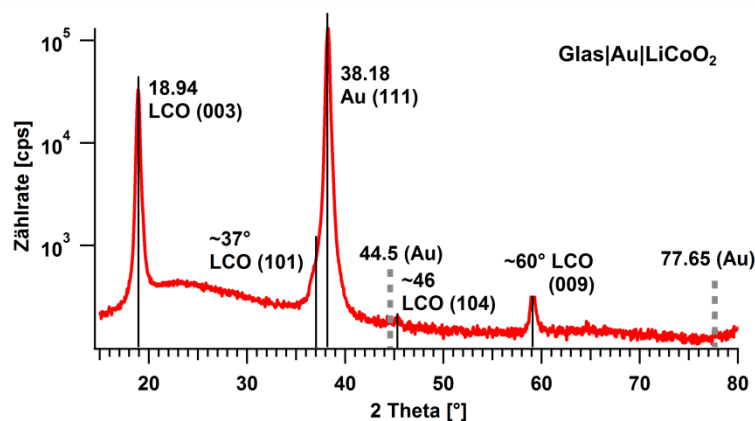


Abb. 36: XRD-Spektrum von LCO auf einem goldbeschichteten Glassubstrat (Depositionszeit: 3 Std. bei Temperaturen von ca. 550 °C, etwa 150 nm dick). Das gesputterte LCO wächst auf Gold bevorzugt in (003) Orientierung auf. Der Reflex bei 38° wird durch das Gold verursacht. XRD-Messung: Dr. Joachim Brötz.

LiPON gesputtert: In Anodenkammer; Prozessdruck: $3 \cdot 10^{-3}$ mbar; RF-Sputterleistung: 40 W; Sputtergas: 10 sccm N_2 ; Probenhöhe: 45 mm (Probe nahe an der Heizlampe); Manipulatorwinkel: $318-320^\circ$; Probe nicht extra geheizt, aber sie erwärmt sich durch den Energieeintrag beim Sputtern auf etwa $50^\circ C$; Vorsputterzeit: 15 Min. bei geschlossenem Probenshutter \rightarrow ca. 150 nm/Std.

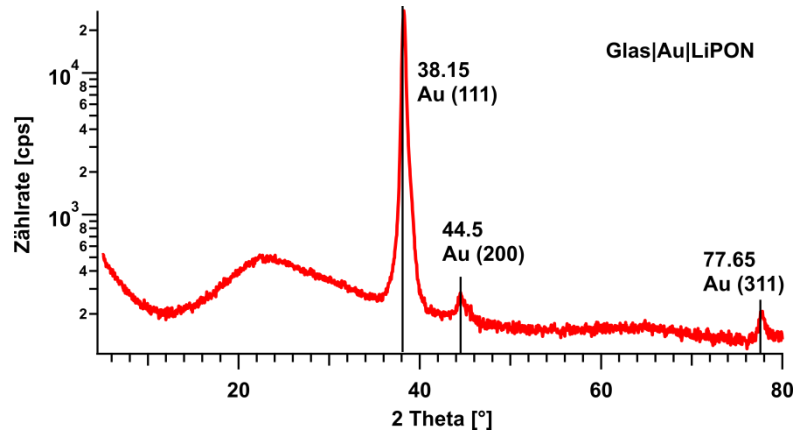


Abb. 37: XRD-Spektrum von LiPON auf einem goldbeschichteten Glassubstrat. Das Röntgendiffraktogramm zeigt lediglich drei Reflexe des Goldes, mit dem das Glas-substrat beschichtet wurde. XRD-Messung: Dr. Joachim Brötz.

TCNQ / PVD: Temperatur: $149^\circ C$ (etwa 2,8 V / 0,44 A); Prozessdruck variiert zwischen $10^{-6}-10^{-8}$ mbar.

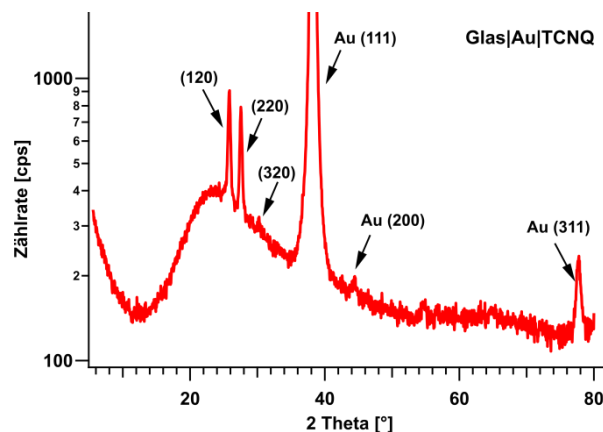


Abb. 38: XRD-Spektrum einer TCNQ-Schicht (ca. $1 \mu m$) auf einem Gold-Substrat. Die Zuordnung der TCNQ-Reflexe erfolgte anhand der Diffraktions-Datei Nr. 13-1899 des International Centre for Diffraction Data (ICDD). XRD-Messung: Dr. Joachim Brötz.

Nach der thermischen PVD-Abscheidung des TCNQ liegt eine kristalline Schicht vor. Neben den (120) und (220)-Reflexen ist auch der (320)-Reflex schwach zu erkennen.

Li-Dispenser: nach Öffnung des Dispensers: 7,5 A; Druck etwa $1\text{-}5\cdot 10^{-8}$ mbar.

Na-Dispenser: nach Öffnung des Dispensers: 6,0 A; Druck etwa $6\text{-}8\cdot 10^{-8}$ mbar.

4.4 Zell-Konfigurationen

4.4.1 Swagelok-Zelle

Die Charakterisierung der organischen Elektroden in Flüssigelektrolyt fand in sogenannten Swagelok-Zellen statt. Bei diesen Zelltypen werden zwei Halbzellen, getrennt durch elektrisch isolierende Polymerseparatoren, welche mit dem Flüssigelektrolyt LP30 getränkt sind, miteinander in Kontakt gebracht (vergleiche Abb. 39). Die Einzelteile der Batterie werden in einer Glovebox unter Argonatmosphäre zusammengesetzt. Innerhalb der luftdichten Kunststoffrohrverschraubung der Swagelok-Zelle werden die Halbzellen mit zwei Edelstahlstempeln durch eine Feder zusammengepresst. Die maximale Probenfläche ergibt sich aus dem Querschnitt der 12 mm starken Edelstahlstempel und beträgt bis etwa $1,1\text{cm}^2$. Die Elektroden werden durch Beschichtung von ausgestanzter Aluminium- oder Lithiumfolie mit LCO oder TCNQ im Daisy-BAT hergestellt.

Als Flüssigelektrolyt wurde LP30 verwendet. Dieser Elektrolyt besteht aus Lithiumhexafluorophosphat (1 M LiPF_6), das in einer 1:1 Suspension aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) gelöst ist. Der verwendete Polymerseparator Celgard 2500 wird von der Firma Celgard hergestellt. Das Separatormaterial ist eine $25\text{ }\mu\text{m}$ dicke mikroporöse „Monolayer“-Membran aus Polypropylen.

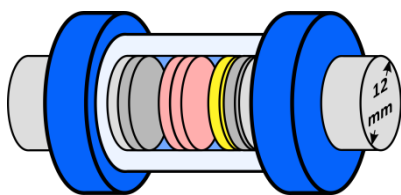


Abb. 39: Zellenaufbau in einer Standard-Swagelok-Zelle. Eine Lithiumanode (linke dunkelgraue Scheibe) und die TCNQ bzw. NOC 1-Kathode (gelbe Scheibe rechts), jeweils auf einem Aluminiumsubstrat abgeschieden, werden durch Polymerseparatoren (rot) getrennt, welche mit zwei Tropfen des Flüssigelektrolyts LP30 getränkt worden sind.

Nach dem Zusammenschrauben kann die ganze Swagelok-Zelle aus der Glovebox herausgenommen werden, ohne dass Kontaminationen durch oder Reaktionen mit der normalen Atmosphäre auftreten können. Für elektrochemische Messungen werden die Edelstahlstempel mit dem Potentiostat verbunden.

4.4.2 Dünnschichtbatterien

Die Dünnschichtbatterien wurden mit Ausnahme der Goldkontakte in den Präparationskammern am Daisy-BAT abgeschieden. Als Stromableiter wurde Gold ausgewählt, das mit einem Sputtercoater auf das Glassubstrat bzw. auf die oberste Elektrode aufgebracht wurde. Mit verschiedenen Sputtermasken wurden nacheinander strukturierte Elektroden und Elektrolytschichten abgeschieden.

Maskenwechsel

Für die Herstellung von strukturierten Dünnschichtzellen wurden Masken entwickelt, die auf einem speziell ausgerüsteten Probenhalter innerhalb des Vakuums gewechselt werden können, ohne dabei die Probe zu beschädigen (ähnlich zu Abb. 40, links). Der Maskenwechsel wurde in einer Labstar Glovebox der Firma MBraun durchgeführt. Gegen Ende der Arbeit wurde das Loadlock mit einer Garage für die Bedampfungsmasken (siehe Abb. 40, rechts) umgerüstet, sodass der Maskenwechsel prinzipiell auch im Vakuum vorgenommen werden kann.

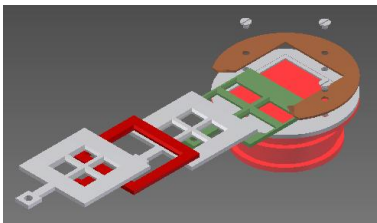


Abb. 40: Maskenwechselsystem zur Herstellung strukturierter Proben (links) und die in das Loadlock integrierte dreifache Probenaufnahme (rechts) mit Garage für fünf Bedampfungsmasken. Die Maske für den oberen Elektrodenkontakt ist in der Schemazeichnung nicht dargestellt.

Der Transport vom Daisy-BAT in die Glovebox erfolgte in einer kleinen ebenfalls selbst zusammengestellten nicht gepumpten Transportkammer von der Ladekammer des integrierten Systems zu einer Seitenschleuse an der Glovebox. Während der Überführung der Proben vom Daisy-BAT zur Glovebox stieg der Kammerdruck innerhalb der Transportbox von 10^{-8} oder 10^{-7} auf bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Auf dem Rückweg wird die Probe durch einen Argonüberdruck aus der Glovebox gegen eindringende Luft geschützt. So ist es möglich, metallisch glänzende Lithiumfolie, welche bei Sauerstoffkontakt innerhalb von einigen Sekunden matt werden würde, in die Sputterkammern einzuschleusen.

Die ersten Dünnschichtbatterien wurden mit zwei Zellen, jeweils mit einer Elektrodenfläche von $0,16 \text{ cm}^2$, pro Substrat gefertigt. In Abb. 41 ist eine Weiterentwicklung der Bedampfungsmasken dargestellt, die eine parallele Abscheidung von vier Batteriezellen ermöglicht. Die Elektrodenfläche der neuen Struktur ist ebenfalls quadratisch und beträgt etwa $0,09 \text{ cm}^2$.

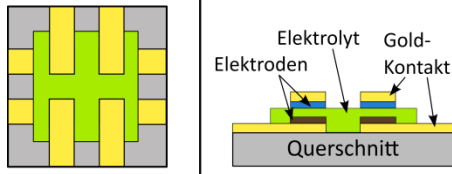


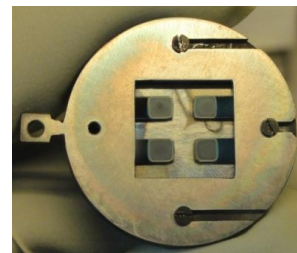
Abb. 41: Struktur der Feststoff-Dünnschichtbatterien auf einem 2 cm x 2 cm Glassubstrat (grau).

Zur Schichtabscheidung auf luftempfindliche Materialien, wie z. B. Lithiumaluminium (LiAl), wurden die Sputtermasken unter Argonatmosphäre in einer Glovebox gewechselt. Für LCO ist auch ein schneller Maskenwechsel an Luft möglich. Ein negativer Einfluss auf die Funktionsfähigkeit der Dünnschichtbatterien konnte nicht festgestellt werden. Teilweise wurden die Zellen mit einer weiteren LiPON-Schicht überzogen, um die Zellen zu verkapseln.

Nachfolgend sind einzelne Herstellungsschritte der (LCO-LiPON-TCNQ)-Dünnschichtbatterien abgebildet. Die Herstellung anderer Schichtsysteme erfolgt analog.

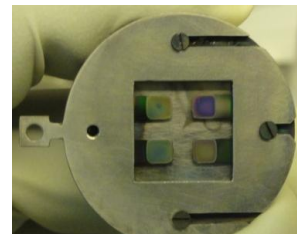
Schritt 1:

Abscheidung der LCO-Elektroden



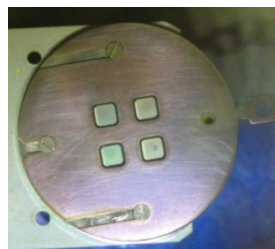
Schritt 2:

Abscheidung des LiPON-Elektrolyten



Schritt 3:

Abscheidung der TCNQ-Elektroden.



Schritt 4:

Abscheidung der oberen Goldkontakte. In der Mitte der unteren Goldkontakte ist die LiPON-Kante zu erkennen.

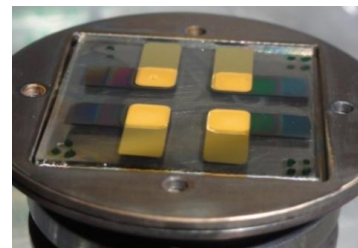


Abb. 42: Schrittweise Herstellung einer Dünnschichtbatterie in Bildern

Vier LCO-Elektroden werden auf ein bereits mit Goldkontakten versehenes Glassubstrat abgeschieden (Schritt 1 in Abb. 42). Der Probenträger wird hierbei durch eine Halogenlampe beheizt (etwa 550 °C). Die Reihenfolge der Schichtabscheidungen ergibt sich aus der Prozesstemperatur, welche für LCO am höchsten ist. So soll eine Schädigung der anderen Schichten verhindert werden. Nach der LCO-Elektrode wird transparentes LiPON abgeschieden, sodass die LCO-Elektroden vollständig abgedeckt werden und Kurzschlüsse zwischen den unteren und oberen Elektroden ausgeschlossen werden können (Schritt 2). TCNQ wird mit einem gelben Farbton abgeschieden, der sich im Kontakt zu lithiumhaltigen Materialien in Blau/Lila verändert (Schritt 3). Abschließend werden die oberen Goldkontakte aufgesputtert.

In Batterien, deren Anode nativ kein Lithium enthält, ist zum Erreichen von hohen spezifischen Kapazitäten, die Abscheidung dicker lithiumhaltiger Kathoden notwendig. Mit einer HT-LCO-Kathode ist dieser Prozess sehr zeitaufwändig, bedingt durch die niedrige Depositionsrate von etwa 55 nm pro Stunde beim RF-Sputtern.

Nach der Fertigstellung einer Dünnschichtbatterie ruhten die Zellen etwa einen Tag, damit sich innerhalb der Zelle zwischen den einzeln abgeschiedenen Schichten ein Gleichgewichtszustand ausbilden konnte. Dadurch sollten in den elektrochemischen Untersuchungen Effekte vermieden werden, die nicht auf den Lade-/Entladeprozess der Elektroden zurückzuführen sind. Zellen, die nach dem Ruhen keine CV-Aktivität zeigten (d. h. in CV-Messungen keine Peaks zeigten), wurden teilweise für 12 bis 22 Stunden in einen 100 °C warmen Ofen gelegt. Durch diese Wärmebehandlung sollte die Ionenbeweglichkeit erhöht und so der postulierte Gleichgewichtszustand schneller erreicht werden. Vereinzelt Dünnschichtbatterien konnten auf diese Weise aktiviert werden, sodass in CV-Messungen Peaks entstanden.

Versuche, die organischen Schichten mit aufgesputterten Goldkontakten direkt mittels Krokodilklemmen oder spitzer Nadeln zu kontaktieren, führten durch die geringe mechanische Stabilität der Organik häufig zu Kurzschlüssen. Zur elektrochemischen Vermessung der Dünnschichtbatterien wurde ein Probenhalter entwickelt (siehe Abb. 43), der es ermöglicht, eine aus dem UHV-System in die Glovebox transferierte Probe in der Glovebox einzuspannen und mit Krokodilklemmen zu kontaktieren. Einflüsse wie Wasser oder Sauerstoff aus der normalen Atmosphäre können sich so nicht störend auf die elektrochemischen Messungen auswirken. In dem Probenhalter werden vier Zellen gleichzeitig kontaktiert. Die aktiven Elektrodenflächen der Batterie liegen auf der Innenseite und sind so gegen mechanische Beschädigung, z.B. durch Anfassen der Probe oder des Probenhalters, geschützt.

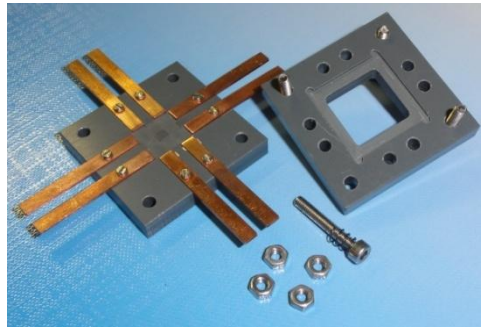
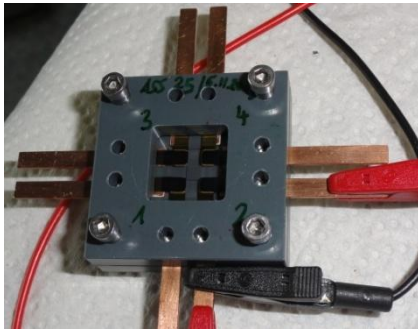


Abb. 43: Eine Dünnschichtzelle in einem Probenhalter für elektrochemische Messungen. Rechts: Der Probenhalter in seinen Einzelteilen.

II. Ergebnisse und Auswertung

Der folgende Abschnitt zu „Ergebnisse und Auswertung“ ist in drei Teile gegliedert:

- (1) Alkalimetall-Einlagerungsexperimente in TCNQ (Kapitel 5),
- (2) Entwicklung und Herstellung von elektrochemischen Modellzellen mit TCNQ (Kapitel 6.1 und 6.2), die elektrochemische Charakterisierung von TCNQ (Kapitel 6.3 und 6.4) und weitere Untersuchungen der Feststoffbatterien (Kapitel 6.5),
- (3) Untersuchung von Grenzflächen in den TCNQ-Batterien mit XPS/UPS sowie die Erstellung von Banddiagrammen (Kapitel 7) und In-Situ-XPS-Untersuchung einer Batterie während der Zyklierung (Kapitel 8).

5 Einlagerungsexperimente in TCNQ

Im ersten Teil wird zunächst ein dünner Film des rein abgeschiedenen organischen Materials TCNQ bzw. TCNQ⁰ mit XPS/UPS charakterisiert. Im Anschluss werden jeweils Lithium und Natrium schrittweise in TCNQ eingelagert und ebenfalls mit XPS und UPS untersucht.

Interessante Fragestellungen sind dabei: Degradiert TCNQ im Depositionsverfahren durch Sublimation und Resublimation? Was passiert bei der Einlagerung von Alkali-Atomen in TCNQ in dem organischen Material? Wird das organische Material zersetzt? Welche elektronischen Eigenschaften besitzt das reine und das mit Alkali-Atomen interkalierte TCNQ – wie sehen die Banddiagramme aus?

5.1 TCNQ⁰: XPS-Spektren, Struktur

Für die Dünnschichtbatterien wurde TCNQ als organisches Elektrodenmaterial ausgewählt. In Abb. 44 ist die Aufdampfung von TCNQ auf ein ITO-Substrat dargestellt. Neben den XPS-Spektren der N1s- und C1s-Photoemissionen sind die UPS-Spektren gezeigt, gemessen mit He I und He II-Anregungsstrahlung. Der Untergrund der Detailspektren der XPS-Messung wurde durch Shirley-Funktionen entfernt. Da keine O1s und In3d Photoemissionen des ITO-Substrats mehr gemessen werden können, liegt eine dichte Schicht des TCNQ vor.

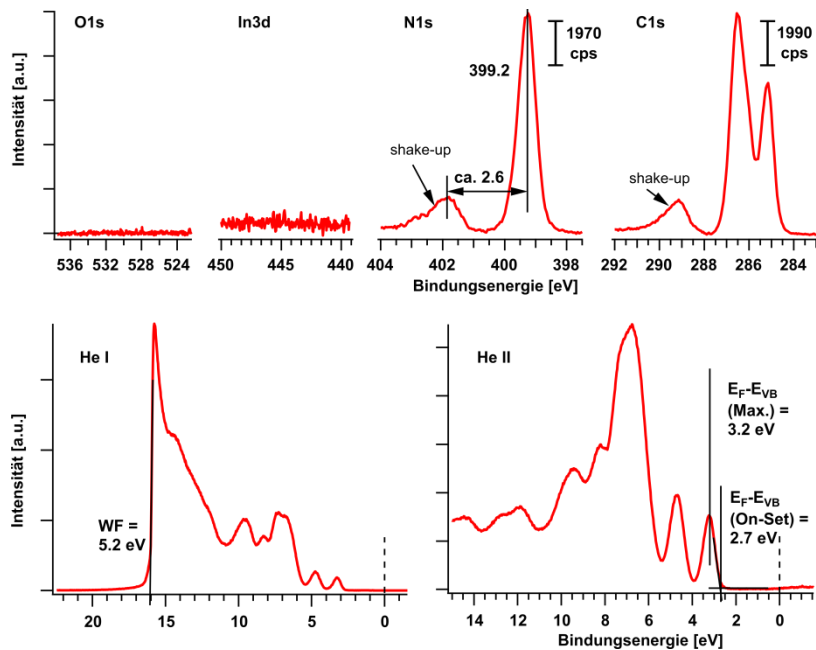


Abb. 44: TCNQ-Schicht abgeschieden durch thermisches Verdampfen auf ein ITO-Substrat. Neben den XPS-Spektren (oben) von C1s und N1s des TCNQs sind auch die UPS-Spektren mit He I-Anregungsstrahlung einschließlich der Sekundärelektronenkante und das He II-Valenzbandspektrum dargestellt.

Berechnungen der N/C-Stöchiometrie aus den integralen Intensitäten in Abb. 44 ergeben für neutrales TCNQ⁰ ein Verhältnis von ca. 0,32. Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von $N/C = 4/12 = 0,33$ (vgl. Abb. 45).

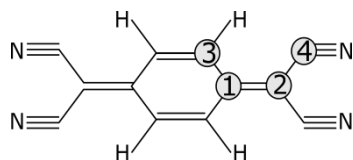


Abb. 45: Strukturformel des TCNQ

Nachfolgend wird (siehe Abb. 46) mit einem Fit die Stöchiometrie der vier Kohlenstoffkomponenten, entsprechend des aus der Strukturformel erwarteten Intensitätsverhältnisses von 1:1:2:2 für $C_1:C_2:C_3:C_4$, bestätigt. Sowohl das N/C-Verhältnis als auch die Stöchiometrie der Kohlenstoff-Fits zeigen, dass TCNQ sich beim thermischen Aufdampfen mittels PVD nicht zersetzt. Im Falle einer Degradation würde, z. B. durch flüchtige Zersetzungsprodukte, eine abweichende Stöchiometrie erwartet werden.

Die XPS-Spektren zeigen für die Stickstoffemission N1s eine Hauptemission mit einem zu höheren Bindungsenergien gelegenen Satelliten. Bei etwa 399,2 eV liegt der N1s-Peak der vier energetisch gleichwertigen Cyanogruppen aus dem TCNQ-Molekül und 2,6 eV zu höheren Bindungsenergien hin verschoben liegt ein breiter Shake-up Peak. In der Kohlenstoffemission C1s sind rechts zwei Maxima

der Hauptemission und links daneben erneut ein Shake-up-Satellit erkennbar. Die beiden rechten Maxima sind aus vier verschiedenen C1s-Peaks zusammengesetzt. Berechnungen der Partialladungsdichte eines TCNQ-Moleküls⁶¹ ergeben vier Peaks mit unterschiedlichen Bindungsenergien. Aus diesen unterschiedlichen Bindungsenergien resultiert auch die leichte Asymmetrie des um etwa 2,6 eV zu höheren Bindungsenergien hin abgesetzten Shake-up Peaks.

In dieser Arbeit wird aufgrund der erwähnten theoretischen Berechnungen die C1s-Emission mit vier Einzelpeaks angefitet. Es soll an dieser Stelle aber auch darauf hingewiesen werden, dass in manchen Publikationen Fits mit drei Einzelpeaks vertreten werden⁹⁶.

In Abb. 46 ist für die Hauptemission des C1s-Detailspektrums des TCNQ⁰ ein Fit mit vier Peaks der unterschiedlichen Kohlenstoffkomponenten aus Lorentz-Gauß-Kurven dargestellt.

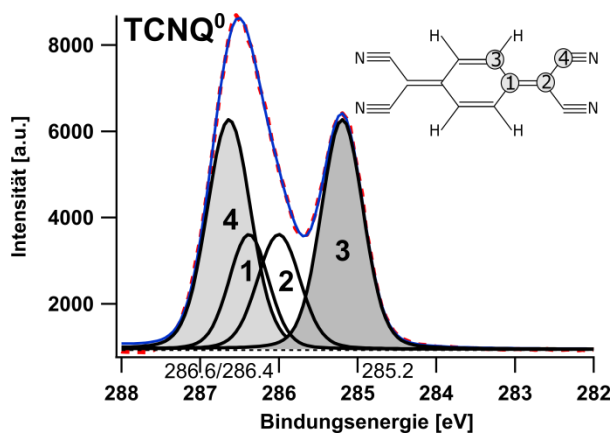


Abb. 46: C1s Fit des TCNQ⁰ (rote Punkte = Messwerte, blaue Linie = Summenkurve Peaks 1-4)

Die relative Zuordnung der einzelnen Peak-Fits zu bestimmten Kohlenstoffpositionen im TCNQ-Molekül erfolgt, insbesondere für die Kohlenstoffkomponenten C₁ und C₂, anhand theoretischer Ladungsdichteberechnungen von Miller et al.⁶¹. Durch die höhere Elektronegativität des Stickstoffs in den Cyanid-Gruppen ist die Elektronenladungsdichte auf C₄ am geringsten und damit die Bindungsenergie mit 286,6 eV am höchsten. Die niedrigste Bindungsenergie zeigt C₃ mit 285,2 eV. Dazwischen angeordnet liegen C₁ bei 286,4 eV und C₂ bei 286 eV Bindungsenergie. Der Shake-up Peak aus dem C1s-Spektrum in Abb. 44 wird im Fit nicht berücksichtigt, da er mit einer Verschiebung von 2,6 eV zu höheren Bindungsenergien hin sich nicht mit den Hauptemissionen C₁₋₄ überschneidet und offensichtlich mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus den Primäremissionen angeregt wird.

Insgesamt zeigt sich in Abb. 46 die blaue Summenkurve der vier angefiteten Peaks mit einer hohen Passgenauigkeit unter den roten Messpunkten.

Aus der Sekundärelektronenkante des He I UPS-Spektrums ergibt sich eine Austrittsarbeit von 5,2 eV sowie eine Differenz zwischen dem Fermiveneau bei 0 eV Bindungsenergie und dem Anstieg des

Valenzbandes ($E_F - E_{VB}(\text{On-Set})$) von 2,7 eV bzw. 3,2 eV für $E_F - E_{VB}(\text{Max.})$. Diese Werte liegen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten von 5,35 eV für die Austrittsarbeit und 3,26 eV für $E_F - E_{VB}(\text{Max.})$ ⁹⁷.

5.2 Einlagerung von Lithium in TCNQ

Um die Lithium-Einlagerung in TCNQ näher zu untersuchen, wurde ein Interkalationsexperiment durchgeführt. Dazu wurde Lithium aus einem geheizten Dispenser schrittweise auf eine etwa 20 nm dünne TCNQ-Schicht abgeschieden. Durch Verwendung eines ITO-Glases unter der TCNQ-Schicht sollten Aufladungen während der XPS- und UPS-Messungen vermieden werden. Vor dem ersten und nach jedem Bedampfungsschritt wurden XPS- und UPS-Spektren der Probe aufgenommen.

In Abb. 47 und Abb. 53 sind die XPS- und UPS-Spektren der Einlagerung von Lithium in TCNQ abgebildet. Zur einfacheren Zuordnung wurden die Spektren am rechten Rand durchnummeriert.

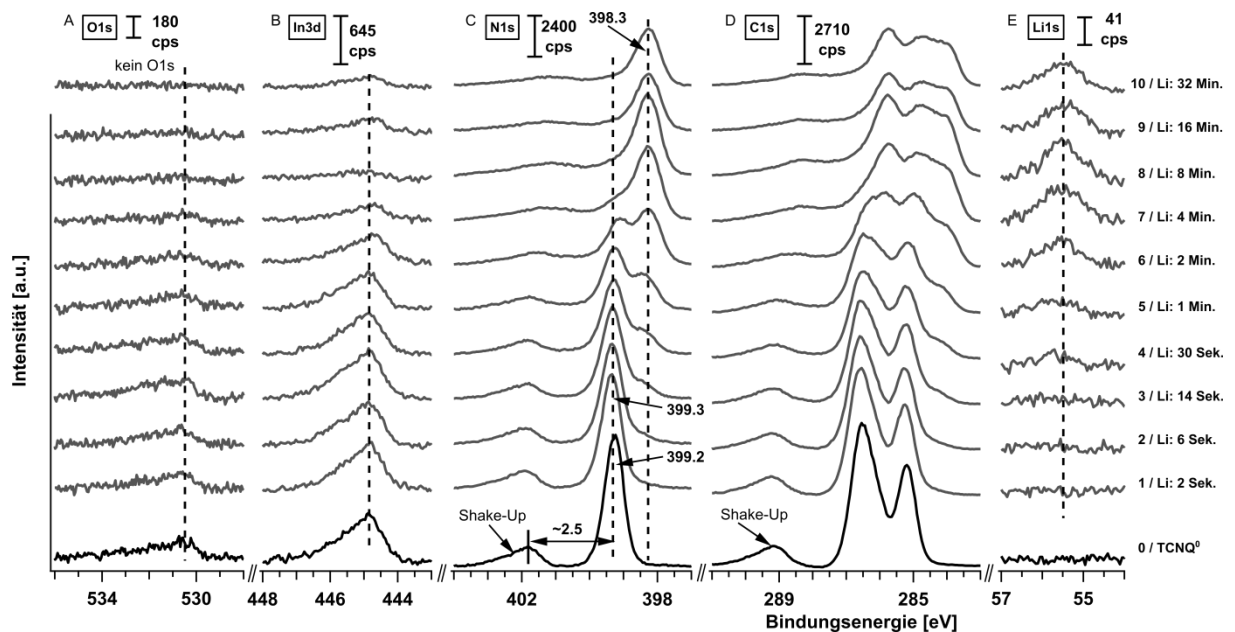


Abb. 47: XPS-Detailspektren der Li-Interkalation in TCNQ. Am rechten Rand sind die Depositionsschritte sowie die gesamte Depositionszeit aufgetragen.

In den XPS-Detailspektren in Abb. 47 entspricht der unterste Graph dem des reinen TCNQs. Mit der Deposition von Lithium auf die TCNQ-Schicht zeigen die N1s (399,3 eV) und C1s-Peaks in Abb. 47 (C, D) die Entwicklung einer neuen Komponente, deren Peaks etwa 1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben sind. In Depositionsschritt #6 zeigt sich im N1s-Spektrum (in Abb. 47) deutlich die parallele Existenz der beiden Komponenten. Während der Bedampfung mit Lithium entsteht kein Lithiumoxid, da im letzten Schritt #10 kein Sauerstoffsignal (O1s) gemessen werden kann. Die neue

Komponente des N1s- und C1s-Spektrums wird, aufgrund der Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien hin, im Folgenden als TCNQ⁻ bezeichnet.

Die Bildung eines Dimers hat die Aufspaltung der Molekülorbitale um etwa 100 meV⁹⁸ zur Folge. Abhängig vom verwendeten Photoelektronenspektrometer beträgt die energetische Auflösung 0,4 bis 0,6 eV. Da die energetische Auflösung deutlich größer ist als die Aufspaltung der Orbitale durch die Bildung von Dimeren, können die dargestellten XPS-Spektren nicht zur Unterscheidung zwischen Monomeren und Dimeren herangezogen werden. Deshalb wird im Verlauf dieser Arbeit nur von TCNQ¹⁻, TCNQ²⁻ oder TCNQ⁻ gesprochen, was aber eine Dimerbildung durch negativ geladene TCNQ-Moleküle nicht ausschließen soll.

Nach der Strukturformel aus Abb. 46 zeigt sich für die N1s-Emission im Vergleich zu C1s erwartungsgemäß ein einfacher zu interpretierendes Spektrum aus neutralem (TCNQ⁰) und negativ geladenem TCNQ⁻. Daher wird der Stickstoffpeak für quantitative Unterscheidungen von TCNQ⁰ und TCNQ⁻ verwendet. In Abb. 48 sind drei Fits des N1s-Spektrums für reines TCNQ (#0) und für mit Lithium bedampftes TCNQ mit unterschiedlichen Bedampfungszeiten (#6 und #10) abgebildet. Durch die Überlagerung der in Kapitel 5.1 erwähnten Shake-up-Satelliten mit den N1s-Hauptpeaks müssen für einen möglichst genauen Fit der N1s-Peaks nun auch die Shake-up-Peaks berücksichtigt werden.

Mit zunehmender Depositionszeit von Lithium verringert sich der N1s-Peak des reinen TCNQ⁰. Die neue Komponente dominiert sowohl das N1s- als auch das C1s-Spektrum. Anhand des N1s-Spektrums des letzten Bedampfungsschritts ist zu erkennen, dass die Signatur des neutralen TCNQ⁰ nicht vollständig von der neuen Komponente überdeckt wird.

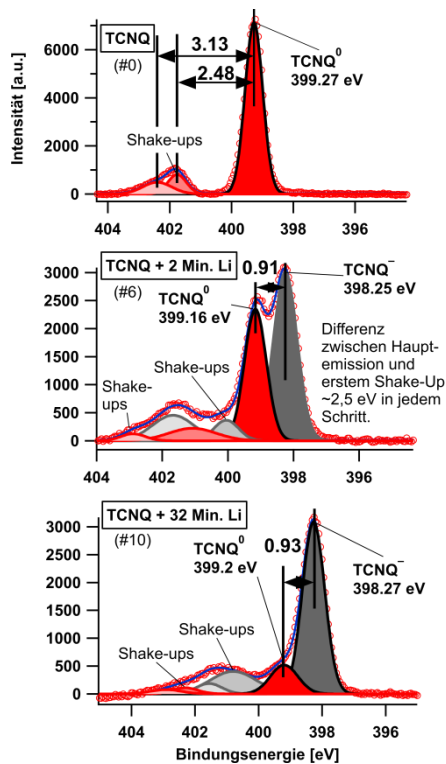


Abb. 48: Fit der Stickstoffemission für drei verschiedene Depositionszeiten (#0, #6 und #10) von Lithium. Oben: reines TCNQ, Mitte: TCNQ mit 2 Minuten Li-Deposition und unten: TCNQ mit 32 Minuten Li-Deposition.

Mithilfe von Differenzspektren zwischen lithiumhaltigen und dem lithiumfreien TCNQ-Spektrum wurden XPS-Detailspektren für die N1s und C1s-Emissionen des TCNQ⁻ erzeugt (vgl. Abb. 49).

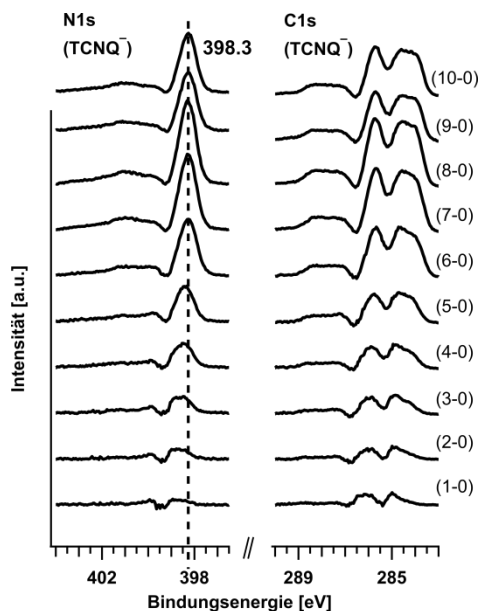


Abb. 49: N1s- und C1s-Differenzspektren der Peaks #1-#10 aus Abb. 47 jeweils abzüglich des Spektrums #0

Die Differenzspektren zeigen ebenso wie die In3d-Emission in Abb. 47 (Bild B) keine Verschiebung in der Bindungsenergie, wodurch eine Aufladung der Probe während der XPS- und UPS-Messungen ausgeschlossen werden kann.

Das relative Verhältnis der integralen Intensitäten des reduzierten TCNQ⁻ zum vollständigen N1s-Signal („TCNQ_{alle}“) ist in Abb. 50 über der Depositionszeit aufgetragen.

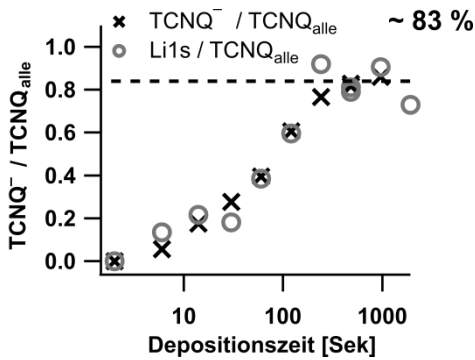


Abb. 50: Intensitätsanteil der N1s-Emission des TCNQ⁻ bzw. des Li1s-Signals im Vergleich zum vollständigen N1s-Signal des gesamten TCNQs

Mit zunehmender Depositionszeit von Lithium auf TCNQ nimmt der Anteil des TCNQ⁻ zu, endet aber bei einer Sättigung von ca. 83 %. Demnach bleiben etwa 17 % des neutralen TCNQ⁰ erhalten. Eine mögliche Ursache dafür ist die kontinuierliche Diffusion von Lithiumionen aus dem oberflächennahen Bereich in tieferliegende Regionen, außerhalb des Messbereichs der oberflächensensitiven Photoelektronenspektroskopie (siehe dazu auch die Natrium-Einlagerung in TCNQ in Kapitel 5.3).

Das Verhältnis von Li1s zu TCNQ_{alle} zeigt im Vergleich zur Berechnung von TCNQ⁻ zu TCNQ_{alle} einen ähnlichen Verlauf, was als guter Hinweis für das Vorliegen von einem Lithiumatom oder -ion pro TCNQ-Molekül gewertet werden kann.

Während der Deposition von Lithium auf das TCNQ ist in den N1s-Emissionen sowohl für TCNQ⁰ als auch für TCNQ⁻ keine Änderung der Bindungsenergie zu verzeichnen.

Der Li1s-Peak in Abb. 47 (E) ist erst bei höheren Bedampfungszeiten gut erkennbar. Durch den geringen Wirkungsquerschnitt des Lithiums gegenüber Al_{Kα}-Röntgenstrahlung bleibt der Li1s-Peak intensitätsschwach und die Auswertung der Signalintensität ist fehlerbehaftet. Trotz der Unsicherheit in der Signalgröße kann eine Änderung der Bindungsenergie des Li1s-Peaks ausgeschlossen werden.

Die anfänglich gemessenen geringen Sauerstoffemissionen (in Abb. 47, A) waren bereits vor der Bedampfung mit Lithium vorhanden und können auf das Substrat zurückgeführt werden. Im Laufe des Experiments werden diese aber schwächer, bis keinerlei O1s-Emission mehr festgestellt werden

kann. Eine Bildung von Lithiumoxid oder anderen Oxiden kann daher in der Auswertung vernachlässigt werden.

Die Berechnung des Lithium-Stickstoff-Verhältnisses aus den integrierten Intensitäten ergibt in Abb. 51 mit einem Wert von 0,25 Li/N bei vier Stickstoffatomen pro TCNQ-Molekül (siehe auch Abb. 45) eine mittlere Beladung von einem Lithiumkation bzw. Elektron pro negativ geladenem TCNQ-Molekül. Für sehr geringe Konzentrationen an Lithium (graue Kreuze in Abb. 51) können aufgrund der bereits angesprochenen geringen Intensitäten der Li1s-Peaks keine belastbaren Informationen gewonnen werden.

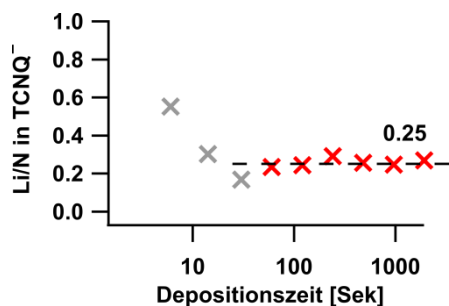


Abb. 51: Das Verhältnis von Lithium zu Stickstoff ergibt mit 0,25 eine Beladung von einem Elektron bzw. einem Lithiumkation pro TCNQ⁻-Molekül.

Mit der Berechnung des Verhältnisses von Stickstoff zu Kohlenstoff $N/C = 0,32$ ($0,35$ für TCNQ⁻) konnten in Abb. 52 keine signifikanten Abweichungen zur theoretischen Stöchiometrie des TCNQ von $N/C = 4/12 = 0,33$ (vgl. Abb. 45) festgestellt werden. Damit gibt es für das durchgeführte Experiment keine Anzeichen für eine Zersetzung des TCNQ während der Interkalation von Lithium.

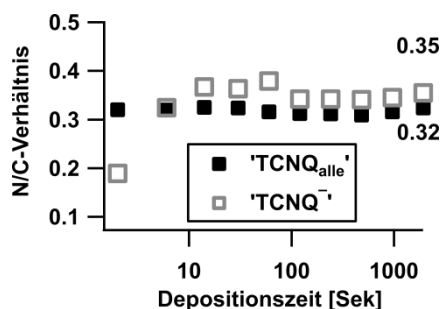


Abb. 52: Stickstoff/Kohlenstoff-Verhältnis im Lithium-TCNQ-Einlagerungsexperiment für das gesamte N1s- und C1s-Signal sowie für die TCNQ⁻-Komponente allein

Die Ergebnisse der UPS-Messungen sind in Abb. 53 dargestellt.

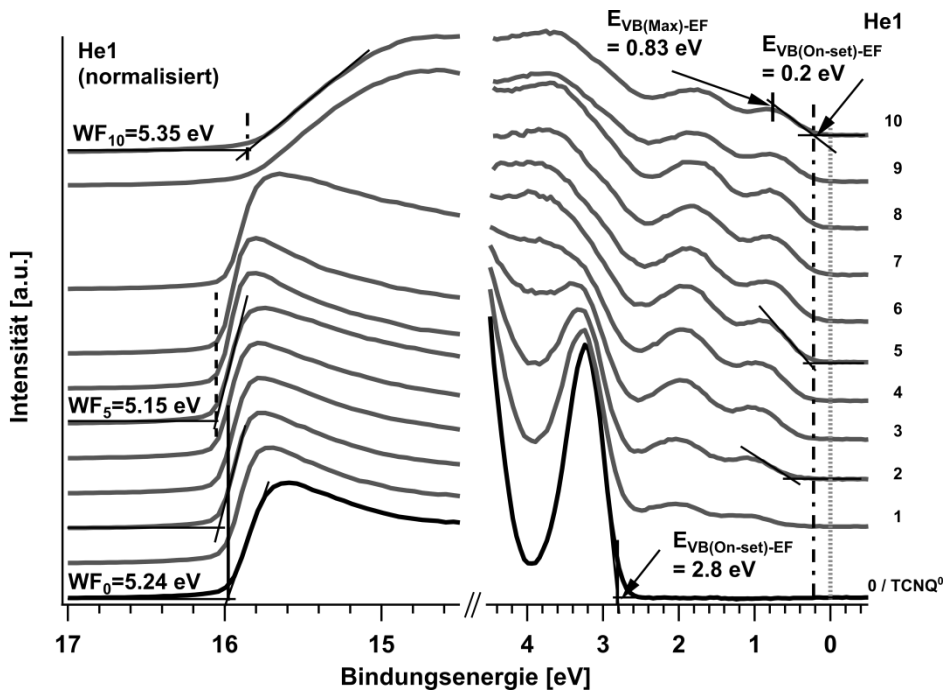


Abb. 53: UPS (He I)-Spektren des Valenzbandes und der Sekundärelektronenkante (zur Bestimmung der Austrittsarbeit WF) der Li-Interkalation in TCNQ

Aus der Sekundärelektronenkante in der linken Bildhälfte wird die Austrittsarbeit (work function = WF) bestimmt. Sie beträgt für reines TCNQ etwa 5,2 eV. Im ersten Depositionsschritt (von #0 bis #1) ist in der Sekundärelektronenkante analog zu den N1s und C1s-Detailspektren in Abb. 47 eine geringe Verschiebung um 0,1 eV zu höheren Bindungsenergien zu beobachten. Vermutlich ist dies auf eine Verschiebung des Fermi-Niveaus im Zuge der Lithiumeinlagerung zurückzuführen (dies wird näher im Zusammenhang mit der Natrium-Einlagerung in TCNQ in Kapitel 5.3 diskutiert). Nach der Beladung mit einem Lithiumatom pro TCNQ-Molekül ändert sich die Austrittsarbeit nur wenig auf ca. 5,3-5,4 eV. Im Valenzband treten die Veränderungen deutlicher in Erscheinung.

Das Valenzband (siehe Abb. 53, rechts) zeigt im Bereich zwischen dem HOMO des reinen TCNQs die Ausbildung zweier neuer Peaks mit ihren Maxima bei 0,8 eV und etwa 2 eV. Die beiden Zustände liegen innerhalb der Bandlücke des reinen TCNQs, dessen Valenzband bei ca. 2,8 eV liegt. Eine Verschiebung des Fermi-niveaus wird während der Li-Einlagerung nicht beobachtet.

Die zwei neuen Zustände aus Abb. 53 in der Bandlücke des TCNQ⁰ entstehen durch die Ausbildung von Polaronen⁶⁷. Durch den Übertrag zusätzlicher Ladung auf ein TCNQ-Molekül verzerrt sich die Molekülstruktur. Nach Lin et al. verschiebt dabei das ehemalige LUMO des TCNQ⁰ zu niedrigeren Energien und bildet das neue HOMO aus. Der zweite neue Zustand bei etwa 1,8 eV resultiert aus dem

ehemaligen HOMO, das im Zuge der Molekül-Umstrukturierung nach oben zu höheren Energien hin verschoben wird⁶⁴.

Die Berechnung der Lithium/TCNQ-Molekül-Stöchiometrie (siehe in Abb. 51) ergibt eine Beladung von bis zu einem Lithiumion pro TCNQ-Molekül. Der Eindruck eines mit einem Elektron halbgefüllten Valenzbandes unterhalb des Fermi-niveaus entsteht, da ein Polaronenzustand entstanden ist, der nur mit einem Elektron besetzt werden kann. Die Besetzung mit einem zweiten Elektron würde einen Bipolaronenzustand erzeugen, der vermutlich bei einer anderen Bindungsenergie liegt.

Aus den UPS-Messungen wurden für reines TCNQ⁰ und mit Lithium interkaliertes TCNQ (Li⁺+TCNQ⁻) in Abb. 54 Banddiagramme der elektronischen Struktur angefertigt.

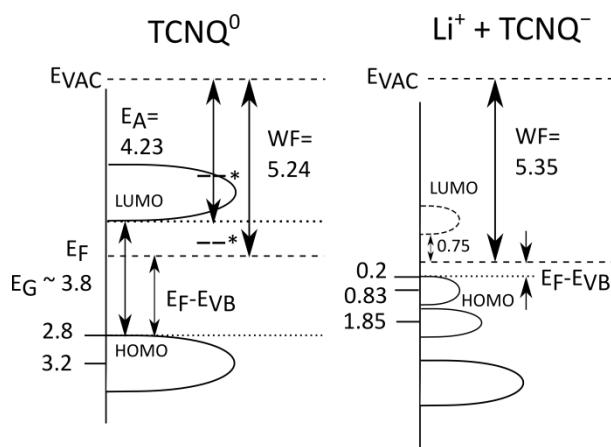


Abb. 54: Energieniveaudiagramme (in eV) für (reines) TCNQ⁰ und Li⁺+TCNQ⁻. Die Bandlücke von etwa 3,8 eV wurde aus eigenen Messungen und dem Bereich der Elektronenaffinität^{57,58} (markiert mit Sternchen) geschätzt (siehe dazu auch Abb. 14). LUMO-Position in TCNQ⁻ experimentell bestimmt für isolierte Moleküle und Monolagen von TCNQ-Anionen⁹⁹.

In dI/dV-(STM)-Messungen von Garcia et al. liegen die einfach und zweifach besetzten höchsten Molekülorbitale bei 1,8 eV und 0,75 eV⁹⁹ Bindungsenergie. Diese Werte stimmen sehr gut mit dem eigenen Banddiagramm für TCNQ⁻ in Abb. 54 überein. Neben den besetzten Molekülorbitalen wurde auch das unterste (einfach) nicht besetzte Molekülorbital bei -0,75 eV Bindungsenergie bestimmt. Trotz aller Ähnlichkeit der Literaturwerte mit den hier bestimmten Werten ist zu beachten, dass bei Garcia et al. isolierte TCNQ-Moleküle bzw. eine TCNQ-Monolage betrachtet wurden.

5.2.1 Lokalisierung des Elektrons auf dem TCNQ⁻-Molekül

In Abb. 55 sind ein Fit der C1s-Emission des TCNQ⁻, ein Differenzspektrum zwischen dem letzten und ersten C1s-Spektrum aus Abb. 47, und darüber zum Vergleich der Fit des TCNQ⁰ dargestellt. Analog

zum Fit des TCNQ⁰ in Abb. 46 (in Kapitel 5.1) erfolgt die Zuordnung der Emissionen zu bestimmten Kohlenstoffpositionen C₁₋₄ in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen der Ladungsdichte auf einem TCNQ-Molekül von Miller et al.⁶¹. Das Intensitätsverhältnis der Emissionen bleibt entsprechend der theoretischen Kohlenstoff-Stöchiometrie mit 2:1:1:2 (entlang der Bindungsenergieskala) erhalten. Im Verlauf des Interkalationsexperiments verkürzt sich der Abstand zwischen Hauptemissionen und Shake-ups, sodass der Shake-up-Peak der C₃-Emission innerhalb der Hauptemission von C₄ liegt. Der Fit des C1s-Signals beschränkt sich im Wesentlichen wieder auf die Hauptemissionen des Kohlenstoffs – bis auf den angesprochenen C₃-Shake-up. Da die Form der verschiedenen Shake-up-Peaks variabel und dadurch ein entsprechender Fit mit einigen Unsicherheiten behaftet sein kann, wird möglichst auf den Fit der Shake-up-Signatur verzichtet.

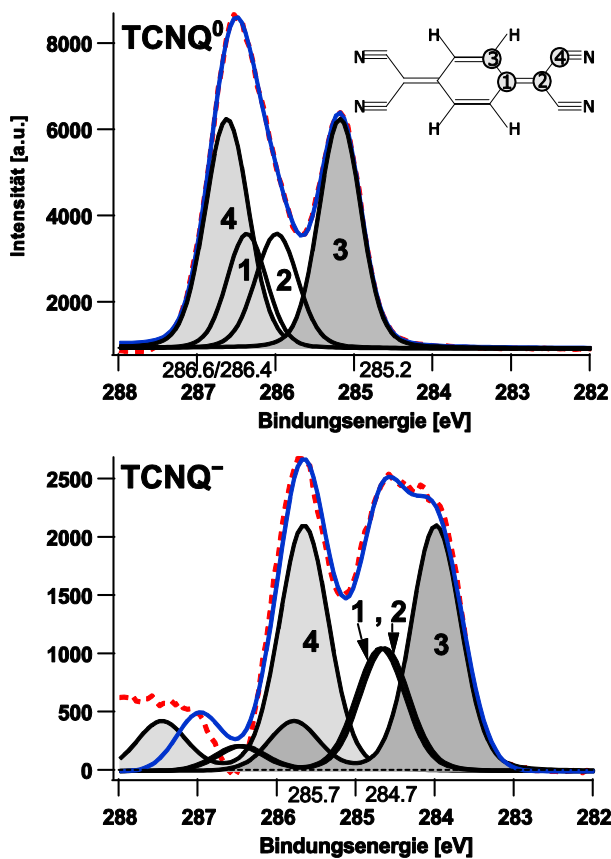


Abb. 55: C1s Fit für TCNQ⁻ (unteres Bild, Differenzspektrum aus dem obersten und untersten C1s-Spektrum in Abb. 47) und zum Vergleich TCNQ⁰ (oberes Bild, unterstes C1s-Spektrum aus Abb. 47). Rote Punkte entsprechen den Messwerten, die blaue Linie ist die Superposition der vier einzelnen Fits.

In Tabelle 1 sind die Bindungsenergien der angefitzten C-Emissionen aus Abb. 55 aufgetragen. Aus der Verschiebung der Emissionen C₁₋₄ hin zu geringeren Bindungsenergien kann für die Positionen C₁ bis C₃ eine höhere zusätzliche Ladungsträgerdichte abgeleitet werden als z.B. für C₄ mit der gering-

sten Verschiebung. Die Position des vom Lithium übertragenen Valenzelektrons auf dem TCNQ-Molekül ist demnach hauptsächlich im Bereich von C₁₋₃ zu vermuten.

Tabelle 1: Bindungsenergien der C1s-Emissionen für TCNQ⁰ und TCNQ⁻ aus den Fits in Abb. 55

	TCNQ ⁰ [eV]	TCNQ ⁻ [eV]	Shift [eV]
C ₁	286.4	~284.7	-1.7
C ₂	286	~284.7	-1.3
C ₃	285.2	284	-1.2
C ₄	286.6	285.7	-0.9

Nachdem in Tabelle 1 lediglich tendenzielle Aussagen in Bezug auf eine mögliche Position der zusätzlichen Ladung auf einem TCNQ-Molekül gemacht werden konnten, wurde in Abb. 56 versucht, über die Zuordnung der Valenzbandzustände zu berechneten Orbitalenergien der verschiedenen Kohlenstoffatome die zusätzliche Ladung genauer zu lokalisieren.

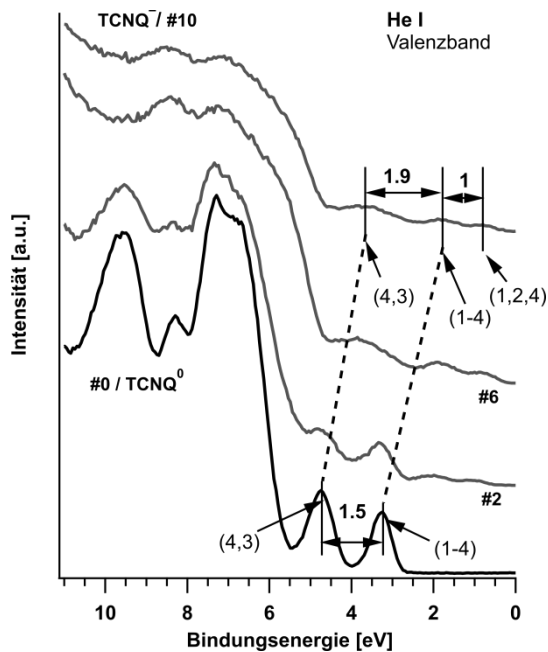


Abb. 56: Ausschnitt des Valenzbandes mit den Beiträgen der verschiedenen C-Atome

In Klammern sind die jeweils zu dem Zustand beitragenden Kohlenstoffe entsprechend der Zuordnung im oberen Bild in Abb. 55 aufgezählt. Grundlage für diese Zuordnung sind Berechnungen von Lin et al.⁶⁴ und Herman et al.¹⁰⁰. Es zeigt sich schnell, dass die Kohlenstoffatome mehrfach an verschiedenen Valenzorbitalen beteiligt sind und so keine aussagekräftige Information über eine Lokalisierung der zusätzlichen Ladungsdichte gewonnen werden kann.

5.3 Einlagerung von Natrium in TCNQ

Im Lithiumeinlagerungsexperiment konnte eine Beladung von nur einem Lithiumion pro TCNQ-Molekül festgestellt werden. Nach Tobishima et al.⁴⁷ sollte aber ein Elektronentransfer (hier gleichzusetzen mit der Beladung mit Lithiumionen) von 2,3 möglich sein. Da eine exakte Auswertung von intensitätsschwachen Lithiumsignalen im XPS-Spektrum, verursacht durch einen sehr kleinen Sensitivitätsfaktor des Lithiums gegenüber $Al_{K\alpha}$ -Röntgenstrahlung, schwierig ist, wurde das Experiment auch mit Natrium durchgeführt.

In Abb. 57 ist der mit zunehmender Depositionszeit von Natrium auf TCNQ typische Farbwechsel des TCNQ von gelb (reines TCNQ) über grün, blau und hellblau zu sehen.

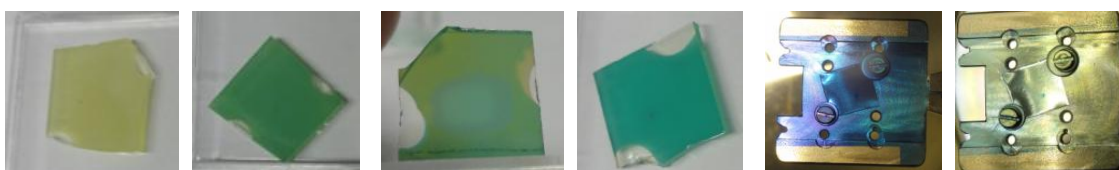


Abb. 57: Farbwechsel der TCNQ-Schicht mit zunehmendem Natriumanteil. Links reines TCNQ auf einem ITO-Substrat – zur rechten Seite hin nimmt die Depositionszeit von Natrium auf das TCNQ zu. Die Farben auf dem Molybdänsubstrat (siehe die beiden rechten Bilder) verhielten sich analog zum ITO-Substrat.

In diesem Experiment wurde anstelle eines ITO-Substrats ein Argon-Ionen-gesputtertes Molybdänblech verwendet.

Abb. 58 zeigt die wichtigsten XPS und UPS-Spektren. Das unterste Spektrum zeigt analog zur Lithiumeinlagerung das reine TCNQ⁰ Spektrum mit Shake-up-Peaks im N1s und C1s-Signal. Mit dem Natriumdispenser konnte keine geschlossene Natriumschicht abgeschieden werden. Da Natrium zudem in TCNQ hinein diffundieren kann, werden die Spektren nicht mit einer Natrium-Schichtdicke, sondern mit den Nummern #1 bis #9 sowie mit der Depositionszeit von Natrium markiert.

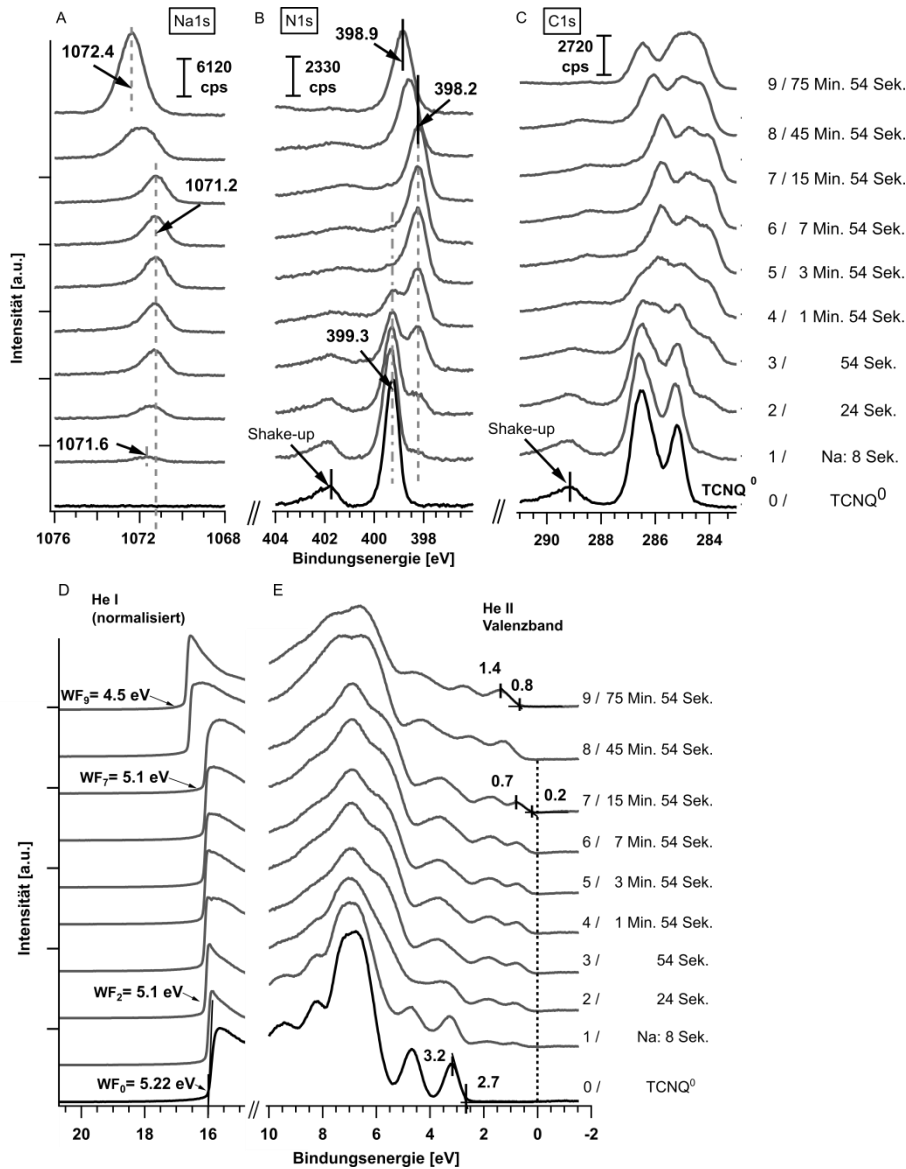


Abb. 58: XPS (oben)- und UPS (unten)-Spektren der Interkalation von Natrium in TCNQ. Anregungsstrahlung für XPS: $Al_{K\alpha}$, für UPS/Sekundärelektronenkante: He I mit 21,2 eV, für UPS/Valenzband: He II mit 40,2 eV.

Im ersten Depositionsschritt #1 taucht im Na1s-Spektrum ein Peak bei 1071,6 eV auf. Mit zunehmender Depositionszeit nimmt die Intensität des Peaks zu. Dabei verschiebt er sich bis Schritt #3 um 0,4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Gleichzeitig wird im N1s und im C1s-Spektrum jeweils eine neue Komponente sichtbar, die im Vergleich zur Peak-Signatur des $TCNQ^0$ etwa 0,9 eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben ist. Ähnlich zum Na1s-Signal nimmt auch hier die Intensität der neuen Komponente mit zunehmender Depositionszeit zu. Aufgrund des ähnlichen Abstands der Bindungsenergie der zwei Stickstoffkomponenten sowohl im Natrium- als auch im Lithium-Interkalationsexperiment und der ähnlichen C1s-Signaturen (in Schritt #7 bei der Natriumeinlagerung und im

letzten Schritt der Lithium-Einlagerung) wird die neue Komponente als $\text{TCNQ}^{-59,101}$ bezeichnet. Das TCNQ^0 -Signal zeigt im ersten Depositionsschritt #1 sowohl im N1s als auch im C1s-Spektrum eine geringfügige Erhöhung der Bindungsenergie um 0,1 eV. Die Verschiebung um 0,1 eV ist auch in der Sekundärelektronenkante (siehe Bild D in Abb. 58) bzw. in einer Verringerung der Austrittsarbeit von 5,2 eV auf 5,1 eV zu beobachten. Im Valenzband (Bild E in Abb. 58) tauchen im Bereich der Bandlücke von TCNQ^0 (der On-Set von TCNQ^0 liegt bei 2,7 eV) zwei neue Zustände auf, die mit fortschreitender Natriumeinlagerung zunehmen. Der On-Set des neuen HOMOs liegt bei etwa 0,2 eV. Das alte Valenzbandspektrum wird nach und nach durch eine neue Valenzbandsignatur überdeckt.

Von Depositionsschritt #3 bis #7 ist im Na1s Spektrum weder in der Peakintensität, Peakform noch in der Peakposition von 1071,2 eV eine Änderung zu erkennen. Währenddessen dauert im N1s und C1s-Spektrum die Überlagerung der TCNQ^0 -Signatur durch die neue Komponente weiter an. Allerdings ist hier, wie auch in der Sekundärelektronenkante (Austrittsarbeit) und im Valenzband, keine Verschiebung der Bindungsenergien zu beobachten.

Im letzten Abschnitt von Depositionsschritt #7 bis #9 sind in allen XPS und UPS-Spektren aus Abb. 58 Verschiebungen zu höheren Bindungsenergien zu verzeichnen. Sowohl N1s, C1s, die Sekundärelektronenkante und das Valenzband verschieben sich um 0,6 eV bis 0,7 eV zu höheren Bindungsenergien (die Austrittsarbeit reduziert sich von 5,1 eV auf 4,5 eV). Der Na1s Peak zeigt in Schritt #8 zunächst eine Peak-Verbreiterung und in Schritt #9 fast eine Verdreifachung der Peakintensität bei einer Verschiebung um 1,2 eV zu höheren Bindungsenergien. Für das N1s-Spektrum ist keine Änderung der Peakform zu beobachten. Im C1s-Spektrum und im Valenzband sind in Schritt #9 geringfügige Veränderungen der Signaturen zu erkennen.

Neben den in Abb. 58 gezeigten Spektren wurden auch Sauerstoff (O1s), der Natrium-Augerpeak (Na_{KLL}) und das Substratmaterial Molybdän (Mo3d) spektroskopisch untersucht.

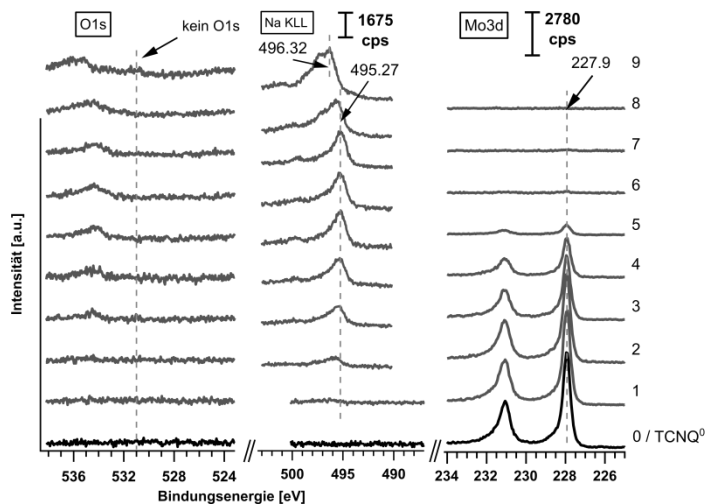


Abb. 59: XPS-Spektren von O1s (links), Na_{KLL}-Auger (mitte) und dem Substratmaterial Mo3d (rechts)

Aus den Spektren in Abb. 59 geht hervor, dass während des ganzen Grenzflächenexperiments keine nennenswerten Sauerstoffkonzentrationen gemessen werden konnten, d.h. dass Natrium eingelagert und nicht Natriumoxid gebildet wurde. Das Mo3d-Signal zeigt mit zunehmender Depositionszeit eine abnehmende Intensität, bevor das Duplett in den Schritten #5 bis #6 verschwindet. Die Verringerung der Intensität eines Peaks ist auf eine Erhöhung der Schichtdicke auf dem Substratmaterial oder auf eine Verdichtung des bedeckenden Materials zurückzuführen. Die Ausbildung einer Schicht von metallischem Natrium kann ausgeschlossen werden, da weder eine Oberflächenplasmonen-Struktur im Na1s-Peak noch ein Auger-Peak bei 492 eV¹⁰² (von Schritt #3 bis #7) vorliegt. Der Literaturvergleich zeigt, dass das Natrium interkaliert vorliegt.

In Abb. 60 sind die Stöchiometrieberechnungen von Natriumionen pro TCNQ-Molekül (siehe linkes Bild), sowie das N1s/C1s-Verhältnis (siehe rechtes Bild) der gesamten (nicht nur der dem TCNQ⁻ zugeordneten) TCNQ-Signale jeweils über der Depositionszeit des Natriums aufgetragen.

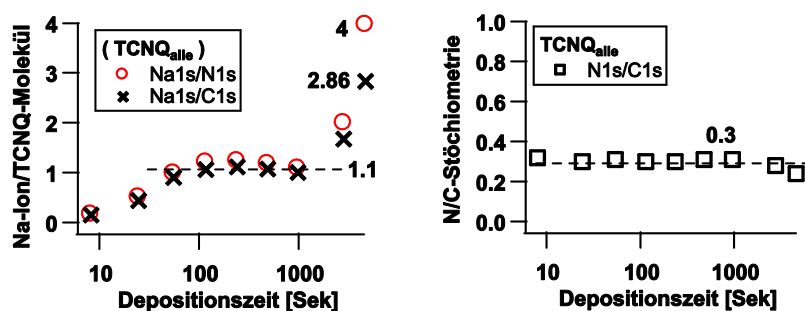


Abb. 60: Na-TCNQ: Stöchiometrieberechnung für das gesamte TCNQ-Signal. Links: Natrium-Stöchiometrie pro TCNQ-Molekül berechnet aus Na1s/N1s (rote Kreise) und Na1s/C1s (schwarze Kreuze) jeweils für das vollständige TCNQ-Signal. Rechts: N1s/C1s-Stöchiometrie des vollständigen TCNQ-Signals während der Interkalation von Natrium.

Das N1s/C1s-Verhältnis entspricht mit 0,3 etwa dem theoretischen Wert von 0,33 (vgl. die Strukturformel von TCNQ mit (4xN, 12xC) in Abb. 45). Da der berechnete Wert nicht nennenswert von der theoretischen N/C-Stöchiometrie abweicht und die Peak-Signatur der des neutralen TCNQs entspricht (vgl. Abb. 44 in Kapitel 5.1), kann daraus abgeleitet werden, dass TCNQ während der Natriumdeposition keine Degradationserscheinungen¹⁰³ zeigt und dabei z. B. flüchtige Kohlenstoffverbindungen entstehen, was sich in der Stöchiometrie bemerkbar machen würde.

Der Natriumanteil pro TCNQ-Molekül ergibt im linken Graph von Abb. 60 etwa ab Depositionsschritt #3 ein Plateau mit einer Beladung von ca. einem Natriumion pro TCNQ-Molekül. In den letzten beiden Depositionsschritten nimmt das Verhältnis stark zu und erreicht Werte von drei bis vier Ionen pro Molekül.

Für die genauere Betrachtung der Messergebnisse wird das Einlagerungsexperiment mit Natrium entsprechend den verschiedenen spektralen Entwicklungen in drei Teil-Abschnitte (#0 - #3), (#3 - #7) und (#7 - #9) unterteilt.

Depositionsschritt #1 - #3

Im ersten Teil-Abschnitt taucht ein Na1s-Peak auf, der mit zunehmender Depositionszeit zu niedrigeren Bindungsenergien verschiebt. Sowohl im Kohlenstoff- als auch im Stickstoffspektrum tauchen neue Komponenten auf, die zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben sind. Die Austrittsarbeit verringert sich geringfügig und in der Bandlücke des reinen TCNQs entstehen zwei neue Zustände.

Die Spektren zeigen, dass Natrium in TCNQ eingelagert wird. Durch einen Ladungstransfer vom Natrium auf das organische Elektronenakzeptormaterial wird das TCNQ, wie später beschrieben, zu TCNQ¹⁻ reduziert. In den XPS-Detailspektren macht sich dies durch die neuen N1s- und C1s-Komponenten bei niedrigeren Bindungsenergien (etwa -0,9 eV) bemerkbar. Der Ladungstransfer bewirkt einen Anstieg des Fermi-niveaus und führt so zu der von Schritt #0 zu #1 beobachteten Erhöhung der Bindungsenergien um 0,1 eV von N1s und C1s der unreduzierten TCNQ⁰-Komponente und zur Verringerung der Austrittsarbeit um etwa 0,1 eV. Durch die graduelle Zugabe von Natrium in die TCNQ⁰-Phase ändert sich fortlaufend die chemische Umgebung des Natriums, sodass die im Na1s-Spektrum beobachtete Verringerung der Bindungsenergie um etwa 0,4 eV einer, in der Mischung aus TCNQ⁰ und (Na⁺TCNQ¹⁻), veränderten Madelungenergie zugeschrieben wird.

Depositionsschritt #3 - #7

Der zweite Teil-Abschnitt zeichnet sich durch eine sowohl in der Peakform als auch in der Peakposition konstante Na1s-Photoemission aus, während sowohl in der Stickstoff- als auch in der Kohlenstoffemission die Peaksignatur des TCNQ⁰ zunehmend von der des reduzierten TCNQ¹⁻ überlagert wird. Die Bindungsenergie der TCNQ¹⁻-Peaks bleibt konstant. Die Austrittsarbeit und das Valenzband zeigen keine nennenswerten Veränderungen.

Die sich ändernden N1s- und C1s-Spektren, mit einer Informationstiefe von bis zu 3,7 nm (siehe nachfolgend in Tabelle 2), lassen eine fortschreitende Diffusion von Natrium in tiefere Bereiche des TCNQs erkennen. Der Na1s-Peak ist aufgrund der hohen Bindungsenergie bzw. der niedrigen kinetischen Energie oberflächensensitiver als die N1s- und C1s-Peaks und kann daher nicht zur Sondierung von Einlagerungsprozessen genutzt werden, die tiefer als etwa 1,6 nm unter der Oberfläche ablaufen. Die konstante Peakintensität, -form und -position des Na1s-Peaks lässt eine konstante Stöchiometrie der Oberfläche vermuten. Das konstante Valenzband sowie die ebenfalls konstante Austrittsarbeit von 5,1 eV lassen auf das Vorliegen einer neuen Phase (Na⁺ TCNQ¹⁻) im Oberflächenbereich schließen.

Die zwei neuen Zustände in der Bandlücke des TCNQ⁰ entstehen analog zum Lithium-Einlagerungsexperiment durch die Ausbildung von Polaronen⁶⁷. Ebenso ist davon auszugehen, dass das reduzierte TCNQ eigentlich als Dimer [TCNQ₂]²⁻ vorliegt. Aus Gründen der Vereinfachung wird das TCNQ auch weiterhin mit TCNQ⁰, TCNQ¹⁻, TCNQ²⁻ bezeichnet.

Depositionsschritt #7 - #9

Im dritten Teil-Abschnitt ist im Na1s-Peak neben einer Peak-Verbreiterung in Schritt #8 auch eine Erhöhung der Peak-Intensität sowie eine Verschiebung um 1,2 eV zu höheren Bindungsenergien festzustellen. Die anderen XPS- und UPS-Spektren zeigen ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien hin – allerdings nur um etwa 0,6 bis 0,7 eV. Während das N1s-Spektrum seine Form im Wesentlichen beibehält, sind im C1s-Spektrum und im Valenzband geringfügige Änderungen der Peak-Signatur zu beobachten.

Die allgemeine Verschiebung um 0,6 eV bis 0,7 eV im N1s, C1s und in den UPS-Spektren ist auf eine erneute Verschiebung des Fermi-niveaus zurückzuführen. Dies erklärt aber nicht die fast doppelt so große Verschiebung des Na1s-Peaks um 1,2 eV zu höheren Bindungsenergien hin.

In Abb. 61 sind die Na1s-Peaks des vorletzten (#8) und letzten (#9) Depositionsschritts dargestellt, aufgetrennt in jeweils zwei Einzelpeaks (gestrichelte Linien). Da die Entwicklung in Depositionsschritt

#8 als direkter Übergang zu Schritt #9 angesehen wird, beschränkt sich die folgende Diskussion auf Schritt #9.

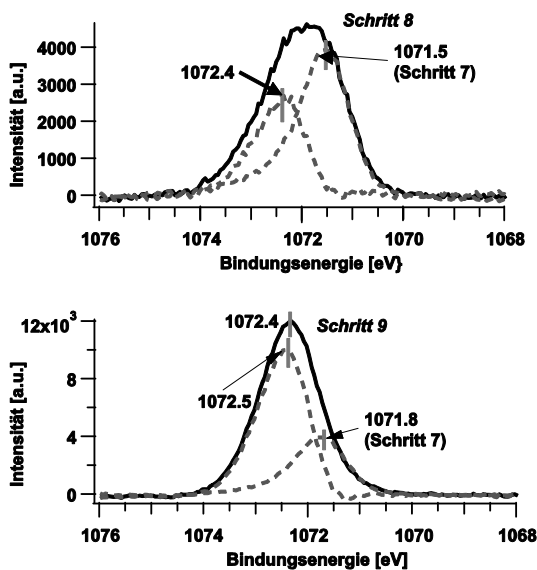


Abb. 61: Na1s-Fit des vorletzten (oben: Schritt #8) und letzten Bedampfungsschritts (unten: Schritt #9) mit zwei Peaks bei etwa 1071.8 eV und 1072.5 eV (gestrichelte Linien). In #9: Der rechte gestrichelte Peak bei 1071,8 eV entsteht durch die Fermiverschiebung der Na1s-Emission von Schritt #7.

Der rechte Peak bei 1071,8 eV entspricht dem TCNQ^{1-} -Peak aus Depositionsschritt #7, der analog zur allgemeinen Verschiebung der Bindungsenergien der anderen Photoemissionspeaks nach links zu höheren Bindungsenergien verschoben wurde. Der linke Peak bei 1072,5 eV wird durch Subtraktion des rechten Peaks von dem Originalpeak (aus Schritt #8 bzw. #9) erhalten. Dieser Peak kann nur als Näherung betrachtet werden, da bei seiner Generierung eine mögliche Dämpfung des rechten Peaks nicht berücksichtigt werden konnte. Aus elektrochemischen Messungen werden für TCNQ zwei Redoxpotentiale erwartet (siehe nachfolgende elektrochemische Charakterisierung von TCNQ z. B. in Kapitel 6.2.3 oder bei Bond et al.²¹). Der linke Na1s-Einzelpeak wird daher der Bildung von TCNQ^{2-} zugeschrieben (die veränderte Valenzbandstruktur ist ebenfalls ein Hinweis auf die Bildung von TCNQ^{2-} , dazu im übernächsten Teil-Abschnitt *Valenzbänder* mehr). Beim Vergleich der beiden linken Na1s-Komponenten für Schritt #8 und #9 in Abb. 61 fällt auf, dass die Bindungsenergie nahezu konstant ist. Eine Verschiebung des Fermi-niveaus müsste diese Na1s-Peaks genauso betreffen wie z. B. die N1s und C1s-Peaks. Ähnlich zu den Schritten #1 bis #3 ist bei der Einlagerung zusätzlicher Natriumionen in $(\text{Na}^+\text{TCNQ}^{1-})$ eine Änderung der Madelungenergie denkbar, die der Verschiebung des Fermi-niveaus entgegenwirkt, sodass der linke Na1s-Peak bei der gleichen Bindungsenergie verbleibt.

Für den linken Peak bei 1072,5 eV im unteren Bild (#9) in Abb. 61 könnten neben TCNQ^{2-} auch die Bildung einer metallischen Natriumdeckschicht oder oxidiertes Natrium verantwortlich sein. Nach Abb. 59 können beide genannten Effekte auch im letzten Depositionsschritt #9 ausgeschlossen werden, da es keine weiteren Anzeichen für die Bildung solcher Schichten gibt: Weder kann ein $\text{O}1s$ -Peak (siehe Abb. 59) noch eine O_{KLL} -Augeremission (hier nicht dargestellt, da wie im $\text{O}1s$ -Spektrum kein Signal vorhanden ist) beobachtet werden, also liegen keine oxidischen Schichten an der Oberfläche vor. Die Bildung einer Schicht aus metallischem Natrium erscheint unwahrscheinlich. Mit einer Deckschicht müsste die Intensität der $\text{N}1s$ und $\text{C}1s$ Photoemissionen aufgrund der nahezu Verdreifachung des $\text{Na}1s$ -Peaks in den letzten Schritten sehr stark abnehmen und es sollten Volumen- oder Oberflächen-Plasmonenpeaks links von den Photoemissionspeaks bei höheren Bindungsenergien entstehen. In der Augeremission Na_{KLL} wird metallisches Natrium zudem durch einen Peak bei etwa 492 eV^{104} erkennbar. In Abb. 62 sind weder Plasmonen noch ein Augerpeak zu erkennen. Die Erhöhung der $\text{Na}1s$ -Peakintensität ist auf eine weitergehende Einlagerung von Natrium zurückzuführen.

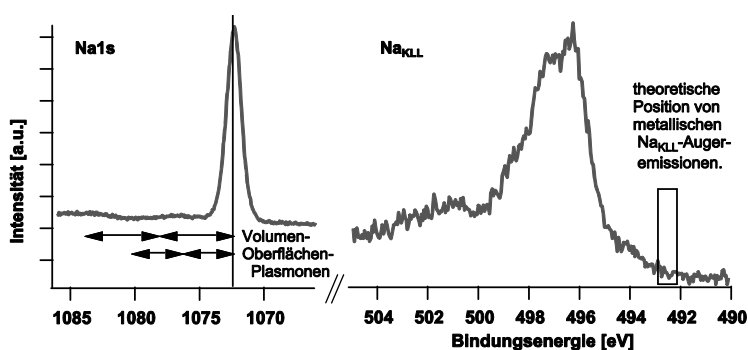


Abb. 62: $\text{Na}1s$ (links) und Na_{KLL} -Emission (rechts) des letzten Depositionsschritts #9 zeigen keine Hinweise auf die Bildung von metallischem Natrium an der Oberfläche. In den Spektren sind die theoretischen Positionen der Volumen- und Oberflächenplasmonen durch Pfeile¹⁰⁵ und die eines metallischen Natrium-Augerpeaks durch ein Rechteck¹⁰⁴ markiert.

In den letzten drei Depositionsschritten (#7 bis #9) ist im $\text{N}1s$ -Peak keine Änderung der äußeren Peakform zu erkennen. Das $\text{C}1s$ und das Valenzband-Spektrum in Abb. 58 zeigen gleichzeitig aber geringe Änderungen in der Signatur. Für $\text{C}1s$ ist in Abb. 63 ein Ausschnitt des $\text{C}1s$ -Spektrums mit der markierten Änderung in Depositionsschritt #9 gezeigt.

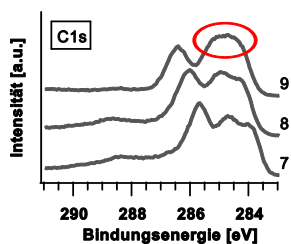


Abb. 63: C1s-XPS-Spektren der Schritte #7 bis #9 aus Abb. 58

Die Ursache für diese Änderung ist wahrscheinlich in der molekularen Struktur des organischen Materials zu finden. Bond et al.²¹ haben an neutralem TCNQ⁰ wie auch an reduziertem TCNQ¹⁻ XRD-Messungen durchgeführt. Für TCNQ⁰ ergeben sich lineare Kanäle zwischen den flächig angeordneten TCNQ-Molekülen hindurch (siehe roter Kreis in Abb. 64).

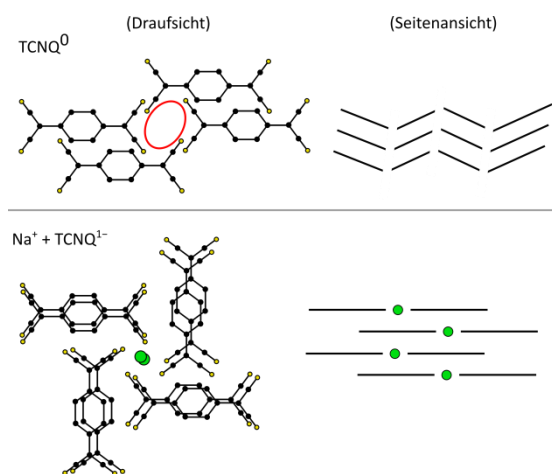


Abb. 64: Schematische Strukturzeichnung von TCNQ⁰ und (Na⁺TCNQ¹⁻) adaptiert nach Bond et al.²¹

Die ersten Natriumionen können schnell in das organische Material hinein diffundieren, sofern die Ausrichtung der Kanäle es zulässt. Mit der Umwandlung zu TCNQ¹⁻ lagern sich die Moleküle von einer flächig geschichteten Zick-Zack-Struktur in eine planar geschichtete Struktur um. Diese Strukturänderung ist laut Bond et al. reversibel. Wird weiterhin Natrium auf TCNQ abgeschieden, verhindern die schon besetzten Kanäle eine weiterhin zügige Diffusion. Da die CN-Gruppen in Richtung der schon besetzten Kanäle zeigen, sind die ausschließlich im C1s und Valenzband-Spektrum beobachteten Änderungen eventuell auf eine Einlagerung der Natriumkationen zwischen den Molekülebenen zurückzuführen. Theoretische Berechnungen von Li et al.¹⁰⁶ haben gezeigt, dass die Besetzung der Positionen nahe zum C-Sechsring zwar möglich, energetisch aber nicht favorisiert ist im Vergleich zur direkten Nachbarschaft zu den CN-Gruppen. Da die einfachen Positionen in den Kanälen aber schon besetzt sind, wird eine Besetzung der nicht-favorisierten Plätze für Natriumkationen in TCNQ möglich.

Für N1s und C1s wurden in Abb. 65 die relativen Intensitäten jedes Depositionsschritts in Bezug auf TCNQ^0 (#0) berechnet.

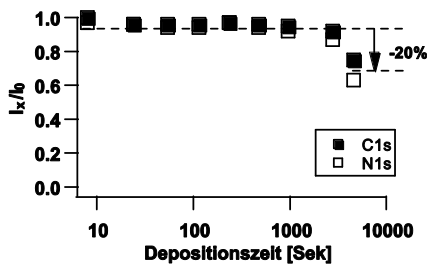


Abb. 65: Relative Änderung der N1s und C1s-Peakintensitäten in Bezug auf TCNQ^0

Es fällt auf, dass die Intensität in den ersten acht Schritten durch Verdichtung des TCNQs bei der Natrium-Einlagerung nur leicht gedämpft wird. Im letzten Schritt #9 nimmt die Intensität im Mittel aber um 20 % ab. Dieser starke Intensitätsabfall, zusammen mit dem großen Intensitätsanstieg des Na1s-Peaks in Abb. 58 und der oben diskutierten verringerten Ionenbeweglichkeit in TCNQ^{1-} , deuten auf eine Anreicherung des oberflächennahen TCNQs mit Natriumionen hin. In Abb. 66 ist schematisch die Entstehung einer Schicht aus TCNQ^{2-} (dargestellt durch blaue Dreiecke) im oberflächennahen Bereich dargestellt.

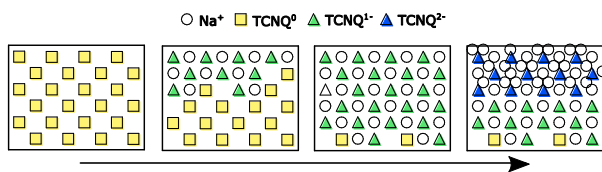


Abb. 66: Schema für die Einlagerung von Natrium in TCNQ und die Bildung von TCNQ^{1-} und TCNQ^{2-}

Die in Abb. 66 postulierte Bildung einer oberflächennahen TCNQ^{2-} -Schicht zeigt sich auch experimentell an einer mit etwa 5,5 % Lithium hochinterkalierten, auf Glas abgeschiedenen TCNQ-Schicht (in Abb. 67).



Abb. 67: Vorder- und Rückseite einer mit Lithium hochinterkalierten TCNQ-Schicht. Links: Vorderseite (TCNQ^{2-}), Mitte: Vorderseite in reflektierendem Licht, Rechts: Rückseite ($\text{TCNQ}^{0/1-}$).

Auf der Vorderseite (linkes Bild) ist eine blaue Schicht zu erkennen, die in reflektierendem Licht lachsfarben erscheint (mittleres Bild). An einigen Stellen hat sich die blaue Schicht abgelöst und darunter kommt eine gelb-grünliche TCNQ-Schicht zum Vorschein. Die Rückseite (rechtes Bild) liegt fast voll-

ständig in dem gelb-grünlichen Farbton vor. Die erkennbaren Strukturen kommen durch die auf der Vorderseite abgelöste Schicht zustande.

Die Berechnung der Natriumionen-Stöchiometrie pro TCNQ-Molekül unter Berücksichtigung der vollständigen TCNQ-Signale ergab für die mittleren Depositionsschritte (#3 - #7) eine Beladung von etwa einem Natriumion pro TCNQ-Molekül und im letzten Schritt #9 von drei bis vier Ionen pro Molekül. Dies übersteigt die von Tobishima et al. berechnete Elektronentransferzahl von etwa 2,3 pro TCNQ-Molekül⁴⁷ bei weitem. Zur genaueren Evaluierung des Verhältnisses von Natriumionen pro TCNQ-Molekül werden nur die reduzierten Komponenten des TCNQ (d. h. TCNQ⁻) berücksichtigt – eine Differenzierung der XPS-Spektren in TCNQ¹⁻ und TCNQ²⁻ erfolgt nicht.

Als Marker für TCNQ⁻ werden die neuen Komponenten der N1s und C1s-Spektren verwendet. In Abb. 68 sind die N1s-Differenzspektren des TCNQ⁻ dargestellt.

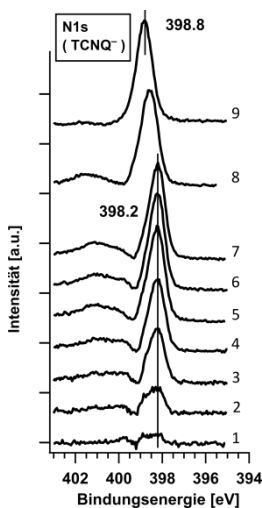


Abb. 68: N1s-Differenzspektren des TCNQ⁻

Die Differenzspektren wurden durch grafische Subtraktion des N1s-Peaks aus Schritt #0 von den Peaks #1 bis #9 gewonnen.

In Abb. 69 wurde mithilfe der N1s und C1s-Peaks das Verhältnis von TCNQ⁻ zum gesamten TCNQ-Signal (TCNQ⁰ + TCNQ⁻) berechnet.

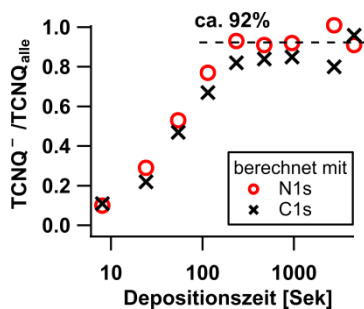


Abb. 69: Verhältnis von TCNQ⁻ zum gesamten TCNQ-Signal (TCNQ⁰ + TCNQ⁻)

Ab dem fünften Depositionsschritt stellt sich ein Plateau zwischen 87 % (für C1s) und 92 % (für N1s) ein. Dass in etwa 10 % des TCNQ kein Natrium eingelagert wird, kann ein Hinweis auf eine lateral inhomogene Interkalation oder auf eine verlangsamte Bewegung der Diffusionsfront sein, ähnlich wie es für TCNQ^{2-} im Zusammenhang mit der Struktur des TCNQ bereits diskutiert wurde.

In Abb. 70 sind die Neuberechnungen der Na/TCNQ^- -Stöchiometrien (berechnet aus den N1s und C1s-Peaks) dargestellt. In den ersten beiden Depositionsschritten #1 und #2 sind die Differenzspektren noch wenig ausgeprägt (vgl. Abb. 68 für N1s). Dies kann in der Berechnung von Intensitäts-Verhältnissen zu einem erhöhten Fehler führen. Um diese Fehlerquellen zu umgehen, werden die Messwerte aus den jeweils ersten beiden Depositionen als nicht-belastbare Werte angesehen, aber der Vollständigkeit halber als graue Datenpunkte dargestellt.

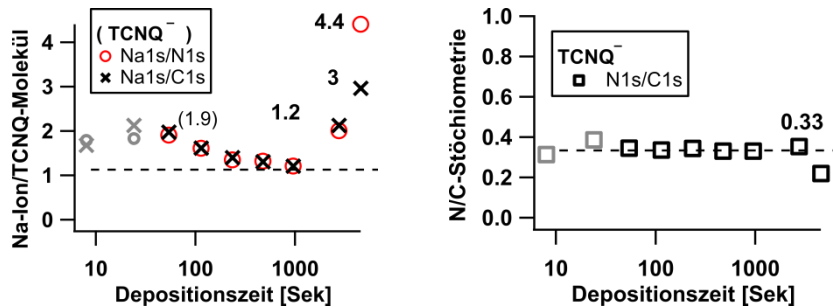


Abb. 70: Na-TCNQ: Stöchiometrieberechnung für das TCNQ^- -Signal. Links: Natrium-Stöchiometrie pro TCNQ^- -Molekül berechnet aus Na1s/N1s (rote Kreise) und Na1s/C1s (schwarze Kreuze) jeweils für das TCNQ^- -Signal. Rechts: N1s/C1s-Stöchiometrie des TCNQ^- -Signals während der Interkalation von Natrium.

Das N1s/C1s-Verhältnis ergibt den theoretisch erwarteten Wert von ca. 0,33. Die Berechnung der Natriumstöchiometrie weicht erkennbar von dem vorherigen Kurvenverlauf ab, aber die Berechnung von Na1s/N1s oder Na1s/C1s ergibt ähnliche Werte. Das Verhältnis beträgt zunächst etwa 1,9 und verringert sich mit zunehmender Depositionszeit von Natrium auf 1,2, bevor es erneut ansteigt und für Schritt #9 bei 3 (Na1s/C1s) bzw. 4,4 (Na1s/N1s) endet. Durch den Ausschluss von TCNQ^0 bei der Berechnung der Stöchiometrie nehmen die Verhältnisse von Na1s/N1s zu. Wie ist die hohe Differenz der hier berechneten Werte im Vergleich zu den in der Literatur von Tobishima et al. berichteten Elektronentransferzahlen von bis zu 2,3 Elektronen⁴⁷ pro TCNQ^- -Molekül zu erklären?

Einfluss unterschiedlicher kinetischer Energien in Interkalationsexperimenten

Bisher wurden die unterschiedlichen Tiefeninformationen in der XPS-Messung nicht berücksichtigt. Im Falle der Lithium-Einlagerung liegen die kinetischen Energien der N1s und Li1s Photoelektronen mit etwa 300 eV nicht weit auseinander. Bei der Natrium-Einlagerung mit einer Bindungsenergie des

Na1s von 1071,8 eV kommt dieser Effekt aber stärker zum Tragen. In Tabelle 2 sind die Bindungs- und kinetischen Energien der untersuchten Photoelektronen (mit Li1s als Vergleich) aufgetragen. Mit der Software „NIST electron inelastic mean-free-path database, Version 1.2“ wurden die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen in TCNQ (nach der Gries G1-Formel) berechnet.

Tabelle 2: Mittlere freie Weglängen (MFPW) von C1s, N1s, Na1s und Li1s (als Vergleich) in TCNQ

Photoemission	E_{bin} [eV]	E_{kin} [eV] = 1486,6 eV - E_{bin}	MFPW [nm]
C1s	284,5	1202,1	3,7
N1s	398,1	1088,5	3,4
Na1s	1071,8	414,8	1,6
Li1s	55,6	1431	4,2

Die Berechnung der mittleren freien Weglänge (engl.: mean free path way/MFPW) zeigt für C1s und N1s eine doppelt so große Informationstiefe im Vergleich zu Na1s. Durch die Normierung der Peakintensitäten mit den atomaren Sensitivitätsfaktoren (ASF) nach Formel 7 werden unterschiedliche Tiefeninformationen prinzipiell berücksichtigt, allerdings gilt dies nur für homogen verteilte Systeme⁸¹. Während der schrittweisen Einlagerung diffundieren die Alkaliionen nach und nach tiefer in das Material hinein, sodass die Voraussetzung eines homogen verteilten Systems nicht vorliegt. Die Schemazeichnung in Abb. 71 skizziert das Problem der unterschiedlichen Tiefeninformation in inhomogenen Einlagerungsexperimenten.

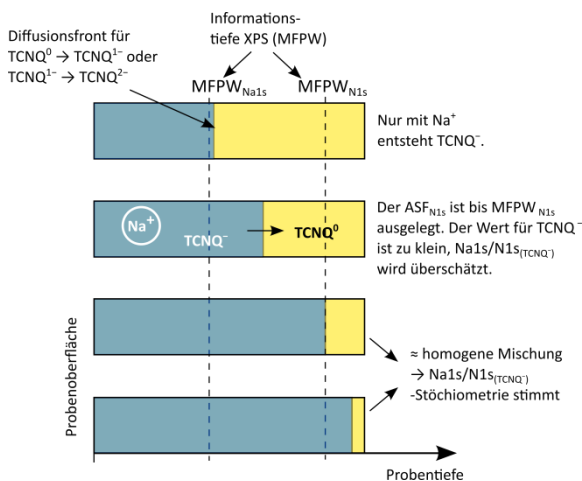


Abb. 71: Unterschiedliche Tiefeninformationen führen für TCNQ^- im inhomogenen Interkalationsexperiment (zu Beginn) zu einer Überschätzung der Na1s/N1s-Stöchiometrie. Dies gilt jeweils für die Bildung von TCNQ^{1-} und TCNQ^{2-} .

Solange die Diffusionsfront von Natrium sich links vor der maximalen Informationstiefe von TCNQ bzw. N1s (markiert mit MFPW_{N1s}) befindet, wird bei der Verwendung des ASF von N1s (das bis MFPW_{N1s} ausgelegt ist) das TCNQ^- unterschätzt. Die berechnete Stöchiometrie $\text{Na1s}/\text{N1s}_{(\text{TCNQ}^-)}$ fällt

dadurch zu groß aus. Unter der Annahme, dass sich bei der Umwandlung des TCNQ in die reduzierten Formen jeweils eine Natrium-Diffusionsfront in das organische Material hinein bewegt, kann davon ausgegangen werden, dass die anfängliche Überschätzung z. B. des Na1s/N1s-Verhältnisses sowohl für die Bildung von TCNQ^{1-} als auch von TCNQ^{2-} gilt.

In Abb. 72 ist die Natrium-Stöchiometrie für TCNQ^- aus Abb. 70 noch einmal abgebildet. Unter der Annahme, dass in jedem Reduktionsschritt des TCNQ die Na1s/N1s-Stöchiometrie zunächst überschätzt wird und dann zu einem passenden Wert absinkt, wurde der Graph in zwei Bereiche eingeteilt.

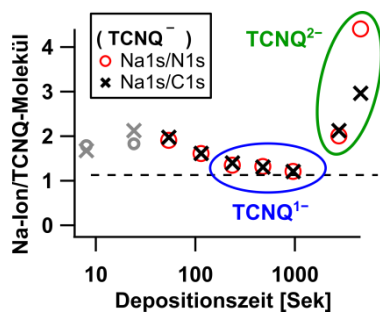


Abb. 72: Zuordnung des Na1s/N1s-Verhältnisses zu den zwei TCNQ-Reduktionsprozessen

Der erste Bereich, bis zum Erreichen einer Natriumstöchiometrie von etwa 1,2, wird dem Reduktionsprozess $\text{TCNQ}^0 \rightarrow \text{TCNQ}^{1-}$ zugeordnet. Daran anschließend folgt der zweite Reduktionsprozess $\text{TCNQ}^{1-} \rightarrow \text{TCNQ}^{2-}$.

Im ersten Reduktionsprozess ergibt sich zu Beginn anstelle von 1,2 ein überschätzter Wert von etwa 1,9. Wird dem zweiten Reduktionsprozess die gleiche Wert-Überschätzung zugrunde gelegt, lässt sich für den letzten Depositionsschritt ein Na1s/N1s-Verhältnis von 2,8 bzw. 1,8 für Na1s/C1s abschätzen.

In Abb. 73 wurden die Werte aus Abb. 72 der oben beschriebenen Tiefenkorrektur unterzogen.

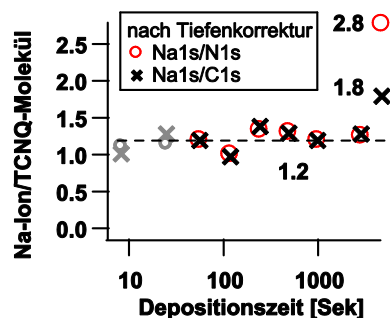


Abb. 73: Stöchiometrie des Natriums in TCNQ nach einer partiellen Tiefenkorrektur (Schritt #5 bis #7 sind unverändert)

Die letzten drei Werte des Plateaubereichs (Schritte #5 bis #7) wurden bei dieser Korrekturmaßnahme ausgespart, da nach Abb. 71 sich vermutlich eine nahezu homogene Mischung ausgebildet

hat, deren Element-Verhältnis eher der tatsächlichen Stöchiometrie entspricht. Für den Plateaubereich ergibt sich ein Verhältnis von 1,2 Natriumionen pro TCNQ-Molekül und im hinteren Anstieg werden Werte von 2,8 für Na1s/N1s und 1,8 für Na1s/C1s erreicht.

Wie bei Abb. 63 und Abb. 64 beschrieben wurde, legen die Veränderungen im C1s-Spektrum in Schritt #9 nahe, dass im letzten Schritt die Natriumionen primär neben Kohlenstoff eingelagert werden. Daher erscheint für die Natrium-Stöchiometrie von Schritt #9 die Berechnung unter Verwendung des C1s-Peaks exakter. Im Vergleich zu dem von Tobishima et al. veröffentlichten Wert von 2,3 erscheint 1,8 ein vertretbarer Wert zu sein, gerade im Hinblick auf das noch fehlende Plateau des zweiten Reduktionsprozesses in Abb. 73.

Dass dieser „Tiefeneffekt“ nur beim Natrium-Einlagerungsexperiment beobachtet wird, ist eventuell auf die Ionengröße zurückzuführen. Durch die geringere Größe der Lithiumionen¹⁰⁷ kann sich Lithium schneller und gleichmäßiger im TCNQ verteilen als Natrium und so früher eine homogene Verteilung erreichen.

Valenzbänder von TCNQ⁰, TCNQ¹⁻ und TCNQ²⁻

Im folgenden Abschnitt werden die Valenzbänder aus Abb. 58 genauer betrachtet. In einem direkten Vergleich der Valenzbandstrukturen des drittletzten (#7) und letzten (#9) Spektrums im Bereich von 5-8 eV werden Veränderungen der Signatur erkennbar. Ob eine Überlagerung verschiedener Signaturen vorliegt, soll durch die Erstellung von Differenzspektren (ähnlich zu den N1s-Differenzspektren) überprüft werden. In Abb. 74 sind daher das He II-Valenzband des reinen TCNQ⁰ (schwarz), sowie verschiedene Differenzspektren abgebildet. Aus den Stöchiometrieberechnungen der XPS-Spektren (u. a. Abb. 73) geht hervor, dass bis einschließlich Depositionsschritt #7 TCNQ¹⁻ vorliegt und in den letzten beiden Schritten (#8 und #9) ein Übergang zu TCNQ²⁻ stattfindet. Entsprechend wurden die Differenzspektren der Valenzbänder eingeteilt. Für die Spektren von Schritt #1 bis #7 wurde vom jeweiligen Valenzband das Spektrum des TCNQ⁰ graphisch abgezogen (blau in Abb. 74). Die Verschiebung wurde parallel zu den N1s und C1s-Peaks gestaltet, die Anpassung der Intensität des TCNQ⁰-Valenzbandes erfolgte per Augenmaß. Für die letzten beiden Differenzspektren in grün wurde jeweils das Valenzband von Schritt #7 abgezogen. In Abb. 74 ist auf der rechten Seite der Rechenweg dargestellt.

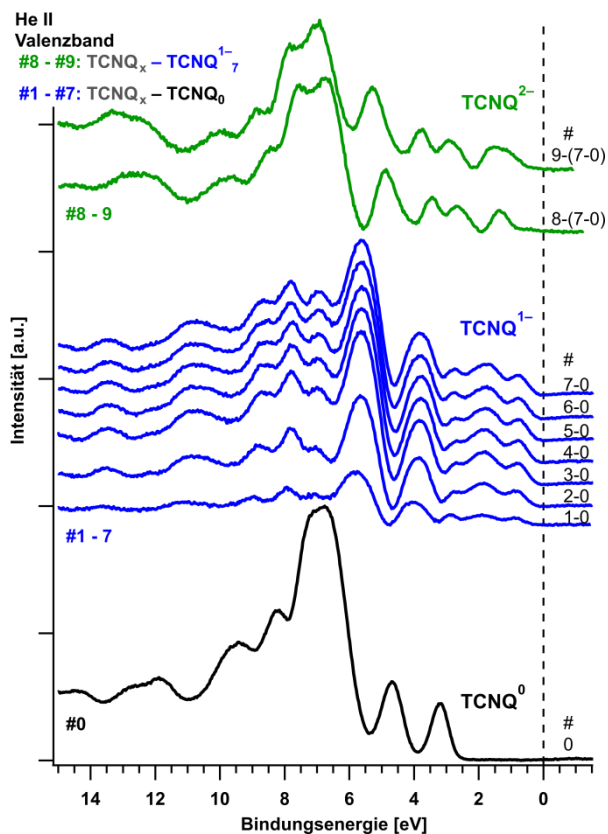


Abb. 74: Valenzbänder-Vergleich von TCNQ^0 (schwarz, gemessen), TCNQ^{1-} (blau) und TCNQ^{2-} (grün). Die blauen und grünen Spektren sind Differenzspektren (die Berechnung ist jeweils am rechten Rand des Spektrums aufgetragen).

Die blauen Differenzspektren zeigen die Entwicklung einer Valenzbandstruktur, die TCNQ^{1-} zugeschrieben wird. Auch die grünen Differenzspektren zeigen sehr ähnliche Signaturen, die vermutlich TCNQ^{2-} zugeordnet werden könnten. Da die Berechnungen der Natriumstöchiometrie (z. B. in Abb. 73) kein zweites Plateau ergeben, kann die Bildung von TCNQ^{2-} und damit auch die Zuordnung der neuen Valenzbandstruktur nicht zweifelsfrei bestätigt werden. Dennoch erscheint genau dies, gerade durch die beschriebene zusätzliche Valenzbandstruktur, als sehr wahrscheinlich.

Für die Erstellung der verschiedenen Differenzspektren des N1s-Peaks und des Valenzbandes wurde von einem gemessenen Spektrum das jeweilige Spektrum des TCNQ^0 abgezogen. In Abb. 75 ist die Dämpfung des TCNQ^0 -Spektrums über der Depositionszeit aufgetragen. Es fällt auf, dass bei der Erstellung der Valenzband-Differenzspektren (Anregung mit He II/40,2 eV) in Abb. 74 die Intensität des TCNQ^0 -Spektrums weniger abnimmt als im N1s-Differenzspektrum (Anregung mit 1486,6 eV). Dies widerspricht der Erwartung, nach der die Photoelektronen des Valenzbandes aufgrund der niedrigeren kinetischen Energie wesentlich oberflächenempfindlicher sind und dadurch bei geringsten Ober-

flächenabdeckungen die darunterliegenden Materialien schneller bzw. stärker gedämpft erscheinen (im Vergleich zu N1s mit der höheren kinetischen Energie).

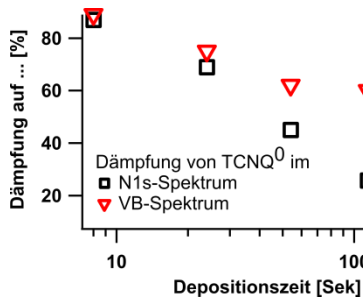


Abb. 75: Dämpfung des TCNQ⁰-Signals im Valenzband und im N1s-Spektrum

Denkbar für diesen beobachteten Effekt kann eine lateral inhomogene Diffusion von Natrium in TCNQ (bzw. TCNQ¹⁻) sein, wie es im Textabschnitt unter Abb. 69 schon thematisiert wurde. In Abb. 76 ist als ein möglicher Erklärungsansatz eine Schemazeichnung für ein Modell lateral inhomogener Diffusion von Natrium in TCNQ abgebildet.

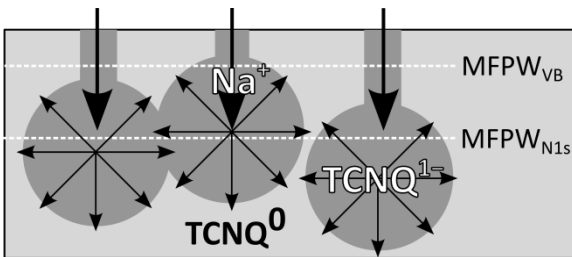


Abb. 76: Modell-Schema für eine lateral inhomogene Diffusion von Natrium in TCNQ

Lichtmikroskopische Aufnahmen (Abb. 117 in Kapitel 6.5.3) und XRD Spektren (Abb. 38 in Kapitel 4.3.3) lassen erahnen, dass TCNQ-Filme als polykristalline Strukturen vorliegen. Natrium könnte bevorzugt an Korngrenzen oder in die in Abb. 64 (in Kapitel 5.3) gezeigten Kanäle optimal ausgerichteter Körner hinein diffundieren und sich erst ab einer Tiefe von etwa $MFPW_{VB}$ im Volumenmaterial homogen verteilen. Da dieser Effekt erst bei höheren Depositionszeiten auftritt, ist er eventuell an höhere Natrium-Konzentrationen im TCNQ gekoppelt. Wird die Natriumkonzentration zu groß, werden zum Abbau des Konzentrationsgradienten eventuell auch weniger favorisierte Diffusionswege aktiviert, ähnlich zu den neuen Einlagerungsplätzen in TCNQ bei der Bildung von TCNQ²⁻ (siehe Abb. 63 und Abb. 64).

Ob die Na/TCNQ⁻-Stöchiometrie durch die postulierte Ausbreitung von TCNQ¹⁻ erst ab einer bestimmten Materialtiefe beeinflusst wird, lässt sich anhand der durchgeführten Experimente nicht abschätzen. Solange die tatsächliche Tiefe nicht genau bekannt ist, ab der sich Natrium homogen in

TCNQ verteilt in Relation zu $MFPW_{VB}$, $MFPW_{Na1s}$ und $MFPW_{N1s}$, können nur Mutmaßungen über einen Einfluss auf die Stöchiometrie angestellt werden.

Die Vorstellung, dass Natrium punktuell in TCNQ eindringt, in diesem Bereich also höher konzentriert vorliegt und sich in tieferen Bereichen ausbreitet, wird von Probenabbildungen wie in Abb. 77 mit der Einlagerung von Lithium in TCNQ unterstützt. Aus den Abbildungen kann zwar nicht abgeschätzt werden, ob die nahezu konzentrische Ausbreitung in tieferen Schichten stattfindet, aber die blau/lila-farbenen Punkte (hochinterkaliertes TCNQ) in der Mitte der kreisförmigen Strukturen sprechen für sich und das Modell.

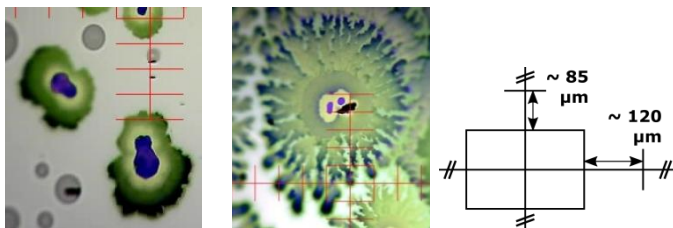


Abb. 77: Konzentrische Strukturen bei der Einlagerung von Lithium in TCNQ (rechts: geschätzter Maßstab)

An dieser Stelle soll nicht vorenthalten werden, dass neben konzentrischen „Einlagerungsstrukturen“ ähnlich zu Abb. 77 und Abb. 114 (in Kapitel 6.5.3) auch homogenere Farberscheinungen wie in Abb. 57 oder Abb. 117 (in Kapitel 6.5.3) beobachtet werden konnten.

Aus den Spektren der UPS-Messungen in Abb. 58 wurden die in Abb. 78 gezeigten Banddiagramme für $TCNQ^0$, $TCNQ^{1-}$ und $TCNQ^{2-}$ erstellt. Für die Elektronenaffinität E_A von TCNQ gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben (markiert mit *)^{57,58}. Nach Kanai et al. beträgt E_A für TCNQ 4,23 eV⁵⁶.

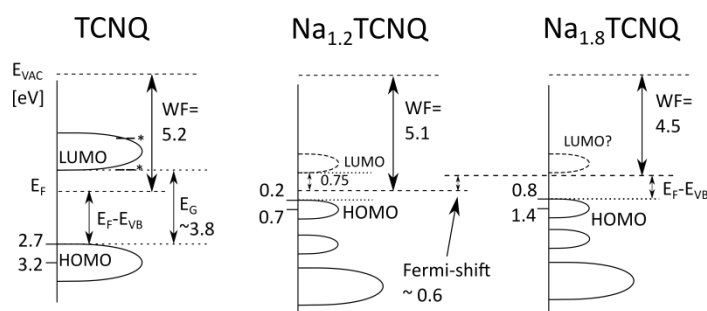


Abb. 78: Banddiagramm für $TCNQ^0$ und mit Natrium interkaliertes $TCNQ^{1-}$ sowie $TCNQ^{2-}$. Unterschiedliche Elektronenaffinitäten aus der Literatur sind mit (*) markiert⁵⁶⁻⁵⁸. LUMO-Position in $TCNQ^-$ experimentell bestimmt für isolierte Moleküle und Monolagen von TCNQ-Anionen⁹⁹. Energien in eV.

5.4 Vergleich der Interkalationsexperimente mit Natrium und Lithium in TCNQ

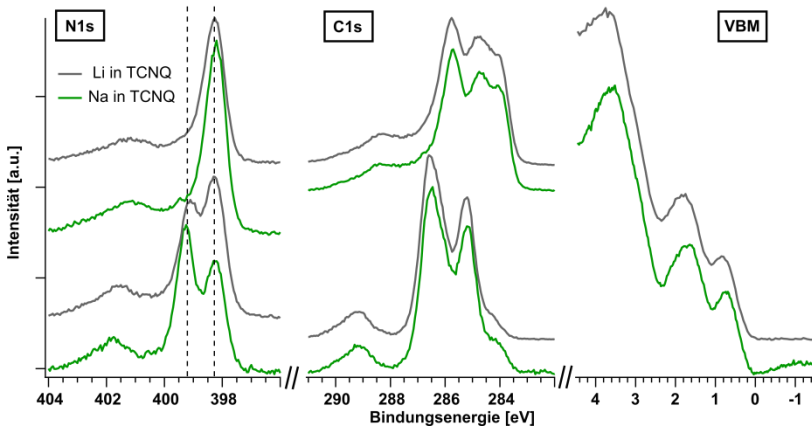


Abb. 79: Vergleich der N1s, C1s und Valenzbandspektren des Natrium- und Lithium-Interkalationsexperiments

In Abb. 79 sind die N1s und C1s XPS-Detailspektren sowie ein Valenzbandspektrum aus dem Lithium- und Natriuminterkalationsexperiment zum direkten Vergleich abgebildet. Alle Spektren wurden nach ähnlichen Depositionszeiten, die der Bildung von TCNQ^{1-} zugeordnet wurden, aufgenommen. Für die XPS-Detailspektren wurden zwei verschiedene Alkali-Beladungszustände gewählt. Es ist direkt ersichtlich, dass beide Experimente keine qualitativen Unterschiede vorweisen und daher zu gleichen Ergebnissen führen. Lediglich das untere N1s-Spektrum zeigt geringe Abweichungen in der Signatur, die aber den schwer einzustellenden Beladungszuständen mit Natrium oder Lithium geschuldet sind. Die Bindungsenergie der beiden Stickstoffkomponenten verändert sich nicht.

5.5 Diskussion der Einlagerungsexperimente

Nachfolgend sind die wesentlichen Ergebnisse der beiden Einlagerungsexperimente zusammengefasst:

Li-TCNQ: Es bildet sich TCNQ^- mit 1 Li^+ /TCNQ-Molekül. Das atomare Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff (C/N) ergibt für TCNQ keine Anzeichen einer Degeneration während der Lithiumeinlagerung. Etwa 17 % der untersuchten TCNQ-Schicht bleiben neutral. TCNQ^- liegt im Vergleich zu TCNQ^0 mit der N1s-Emission ca. 0,9 eV bei niedrigeren Bindungsenergien.

Na-TCNQ: Aus dem Na/N-Verhältnis wird eine Beladung von 1,2 und 1,8 e^- bzw. Na^+ pro TCNQ-Molekül berechnet. C/N zeigt keine Anzeichen für eine Degeneration des organischen

Materials. Mindestens bis zum Erreichen des TCNQ¹⁻-Bereichs ist noch TCNQ⁰ vorhanden. Die Verschiebung der N1s-Bindungsenergie von TCNQ⁻ zu TCNQ⁰ beträgt ca. 0,9 eV. Für die Bildung von TCNQ²⁻ wird ein Fermi-Energie-Shift um 0,6 eV, resultierend in höheren Bindungsenergien, beobachtet. Neben einer lateral inhomogenen Interkalation von Natrium (oder auch Lithium) in TCNQ neigt TCNQ²⁻ dazu, sich in oberflächennahen Bereichen als Schicht auszubilden.

Allgemein zeigen die Interkalationsexperimente, dass das TCNQ durch die Einlagerung von Lithium oder Natrium in TCNQ¹⁻, TCNQ²⁻ oder in Mischformen (TCNQ⁽¹⁻²⁾⁻) übergeht. Eine Einlagerung der Alkali-Ionen in TCNQ ist möglich, d. h. TCNQ ist prinzipiell als Elektrodenmaterial in Batterien geeignet. Die XPS-Signaturen der negativen Komponenten sind im Vergleich zu den TCNQ⁰-Spektren etwa 0,9 eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben. Eine vollständige Umsetzung von TCNQ⁰ in TCNQ⁻ wird nicht beobachtet. Etwa 10-17 % des TCNQs verbleiben in der neutralen Phase. Dieser Umstand ist eventuell einer unzureichenden Zufuhr von Alkaliatomen geschuldet, sodass nicht das gesamte TCNQ⁰ umgewandelt werden kann. Das neutrale TCNQ⁰ zeigt während der Einlagerung der Alkaliatome keine Anzeichen einer Änderung der Stöchiometrie, was als Indikator für eine ausbleibende Degeneration verstanden wird.

Im Natrium-Einlagerungsexperiment wurden zwei reduzierte Spezies des TCNQs festgestellt (TCNQ¹⁻ und TCNQ²⁻). Im Lithium-Einlagerungsexperiment wurde nur einfach reduziertes TCNQ (Li⁺TCNQ¹⁻) festgestellt, was eventuell auf eine schnellere Diffusion (und Verteilung) des Lithiums in TCNQ zurückzuführen ist. Durch Reduzierung der TCNQ-Schichtdicke oder Zuführung einer größeren Menge an Lithium ist die Bildung von (Li⁺₂TCNQ²⁻) denkbar.

Bei einer höheren Beladung mit bis zu zwei Natriumatomen pro TCNQ-Molekül, zeigte sich eine Verschiebung des Fermi-niveaus um etwa 0,6 eV näher zur Vakuumenergie hin. Interessanterweise liegen die beiden Redoxpotentiale von TCNQ etwa 0,5-0,6 V voneinander entfernt, wie bereits von Bond et al.²¹ berichtet wurde und später in den Kapiteln 6.2.3 und 6.4.2 mit eigenen Messungen gezeigt wird. Dies stützt die These, dass in den letzten Schritten der Natrium-Interkalation TCNQ²⁻ entstanden ist.

Die Spannung einer Batterie wird nach Tonti et al. durch die elektronische Komponente dominiert. In Abb. 80 sind die Anderson-Banddiagramme der Lithiumeinlagerung in TCNQ (aus Abb. 54) in Kombination mit Banddiagrammen von Lithium und LCO (aus Kapitel 2.3.2) dargestellt. Analog zu Abb. 2 wird aus der Differenz der Austrittsarbeiten für eine Batterie mit TCNQ-Kathode und Lithium-Anode eine Zellspannung von etwa 2,4 V erwartet.

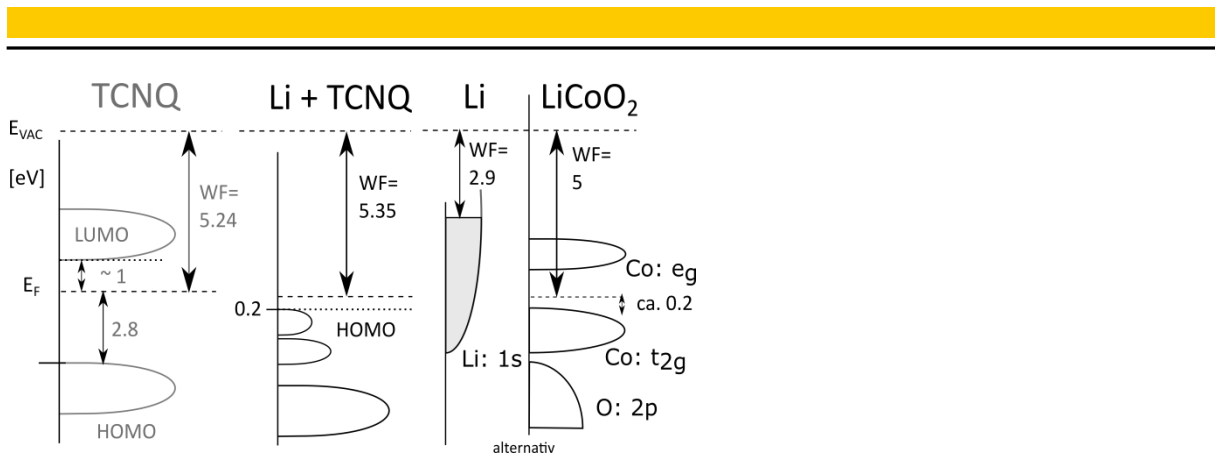


Abb. 80: Anderson-Banddiagramme von TCNQ, Lithium-interkaliertem TCNQ sowie von Lithium und LCO

Im entladenen Zustand, d. h. mit einer voll interkalierten TCNQ Elektrode, würde aufgrund des Fermi-Energie-Shifts (sofern dieser bei der Einlagerung von Lithium ebenfalls 0,6 eV beträgt) die Spannung mindestens auf etwa 1,8 V absinken.

Die im Natrium-Einlagerungsexperiment postulierten Effekte der lateral inhomogenen Einlagerung, der Schichtbildung von TCNQ^{2-} und die langsame Diffusion von Ionen in gefüllten Kanälen in TCNQ mit der Einlagerung von Alkaliionen in Zwischenebenen könnten in realen Zellen zu Überspannungen bei den Ein- und Auslagerungsprozessen führen oder auch irreversible Nebenreaktionen hervorrufen. Dies lässt sich aber nur durch praktische Versuche überprüfen (vergleiche u. a. Kapitel 6.3, 6.4.1 und 6.4.4).

6 Entwicklung einer Modellzelle mit TCNQ

Mit den UHV-Einlagerungsexperimenten konnten die erfolgreiche Einlagerung von Natrium und Lithium in TCNQ, aber auch eine Limitierung der Eindiffusion von Natrium in TCNQ durch Bildung hochinterkalierter, oberflächennaher Schichten beobachtet werden. In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Eigenschaften des TCNQs in Modellzellen untersucht. Dazu wurde durch die Kombination verschiedener lithiumhaltiger Elektrodenmaterialien und TCNQ-Elektroden mit Flüssig-elektrolyt, in Hybridansätzen mit Schutzschichten zwischen der TCNQ-Elektrode und dem Flüssig-elektrolyt und mit Feststoffelektrolyt zunächst eine Modellzelle entwickelt.

Es werden zwei Arten von Swagelok-Zellen untersucht: Neben einfachen Zellen mit Flüssigelektrolyt werden in einer hybriden Lösung die Elektroden mit einer dünnen Schutzschicht aus Feststoffelektrolyt überzogen und anschließend mit einem Flüssigelektrolyt zyklisiert. Im Hinblick auf vollständige Feststoffbatterien ist die Hybridlösung eine Art Testzelle, in der der Flüssigelektrolyt als Ionenbrücke zwischen den „Feststoffelektrolyt-Elektrode“-Halbzellen dient. Ein Delaminations- bzw. Adhäsions-test soll mechanische Schwachstellen der gewählten Materialkombinationen aufdecken.

Anschließend folgen als Feststoff-Dünnschichtbatterien TCNQ-Modellzellen in Kombination mit LiAl und LCO, welches in der Arbeitsgruppe bereits etabliert ist, als lithiumhaltige Gegenelektroden. Für LCO wurde eine Referenzzelle gegen eine Lithiumaluminiumanode untersucht.

Die Nomenklatur der hergestellten Testzellen leitet sich aus dem Zellenaufbau bzw. der Schichtreihenfolge ab:

(Au | LCO | LiPON | TCNQ | Au)

Die Einzelkomponenten einer Swagelok-Zelle bzw. die verschiedenen Schichten einer Dünnschicht-batterie werden durch vertikale Striche getrennt.

Angaben zur spezifischen Kapazität: In den selbst hergestellten Batterien wurden nur sehr dünne Schichten an LCO oder TCNQ abgeschieden. Aufgrund der sehr geringen Dicke bzw. aufgrund der nicht wägbaren abgeschiedenen Masse an TCNQ wird die Kapazität der hergestellten Dünnschicht-batterien auf die Elektrodenoberfläche normiert. Für die Umrechnung von $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ in besser vergleichbare mAh/g wird Formel 12 verwendet.

$$\text{Spezifische Kapazität} = \frac{x}{y \cdot z} \cdot 10 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad (12)$$

Für die Berechnung der spezifischen Kapazität eines TCNQ-Films werden folgende Parameter verwendet: Kapazität x [$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$], Schichtdicke y [μm] und Dichte (TCNQ): $z = 1,315 \text{ g}/\text{cm}^3$ ¹⁰⁸. Mit einer theoretischen Kapazität von 263 mAh/g ergibt sich nach Formel 12 eine spezifische Kapazität von etwa $35 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$.

Um Verwechslungen verschiedener Datensätze zu verhindern und Abbildungen leichter zuordnen zu können, werden in den Bildunterschriften teilweise die Bezeichnungen der verwendeten Proben und Spektren in eckigen Klammern angegeben.

6.1 Swagelok-Zellen

6.1.1 Flüssigelektrolyt

Um die elektrochemischen Eigenschaften des TCNQ kennenzulernen, wurden zu Beginn Swagelok-Zellen mit Lithiumanode, TCNQ-Kathode, Polymerseparator und dem flüssigen Elektrolyt LP30 gebaut. In dieser als (TCNQ|LP30|Li) beschriebenen Zelle dient TCNQ als Kathodenmaterial, d.h. beim Laden wird Lithium aus dem TCNQ ausgelagert und TCNQ wird oxidiert.

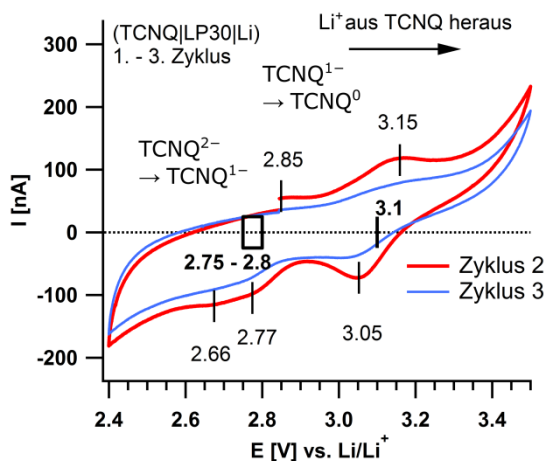


Abb. 81: CV-Messung einer TCNQ/Li Swagelok-Zelle mit flüssigem Elektrolyt LP30 [LP30_01_CV02]

Die CV-Messung einer (TCNQ|LP30|Li)-Zelle zeigt in Abb. 81 beim Laden Peaks bei 2,85 V und 3,15 V. Lithiumkationen werden dabei schrittweise aus der organischen Elektrode heraustransferiert und das TCNQ wird oxidiert ($\text{TCNQ}^{2-} \rightarrow \text{TCNQ}^{1-} \rightarrow \text{TCNQ}^0$). Der erste CV-Zyklus ist nicht dargestellt, da dort üblicherweise Prozesse ablaufen, die mit dem normalen Lade- und Entladezyklus einer Batterie nichts

zu tun haben und zum Teil irreversibel sind. Beim Entladen der Zelle fallen drei Peaks bei etwa 3,05 V, 2,8 V und 2,7 V auf. Der Potentialabstand zwischen Oxidations- und Reduktionspeak des ersten Redoxprozesses beträgt etwa 100 mV. Die Differenz der beiden Redoxprozesse liegt mit 0,3 bis 0,4 V unterhalb der in der Literatur für gelöstes TCNQ berichteten Werte. Nach Bond et al. liegen die Redoxpotentiale von $\text{TCNQ}^0/\text{TCNQ}^{1-}$ bzw. $\text{TCNQ}^{1-}/\text{TCNQ}^{2-}$ in einer TCNQ-Lösung etwa 0,5 V voneinander entfernt. Der Unterschied kann auf die Struktur der reinen TCNQ-Schichten aus den Experimenten dieser Arbeit oder auf unterschiedliche benutzte Lösungsmittel bzw. Elektrolytmaterialien zurückgeführt werden, die sich auf die Redoxpotentialabstände²¹ auswirken.

Eine Lade-/Entladekurve einer zweiten (TCNQ|LP30|Li)-Zelle zeigt in Abb. 82 im ersten Zyklus beim Entladen eine starke irreversible Einlagerung von Lithium in TCNQ. Im zweiten Zyklus beträgt die Ladekapazität nur noch etwa ein Drittel der Entladekapazität des ersten Zyklus, insgesamt gleichen sich die weitere Lade- und Entladekapazität aber an (siehe auch Abb. 83). Aus dem ersten Zyklus lassen sich Redoxpotentiale bei etwa 3,1 bis 3,2 V und 2,8 V abschätzen. Im zweiten Zyklus wird die Schätzung der Redoxpotentiale durch stark geneigte „Plateaubereiche“ erschwert.

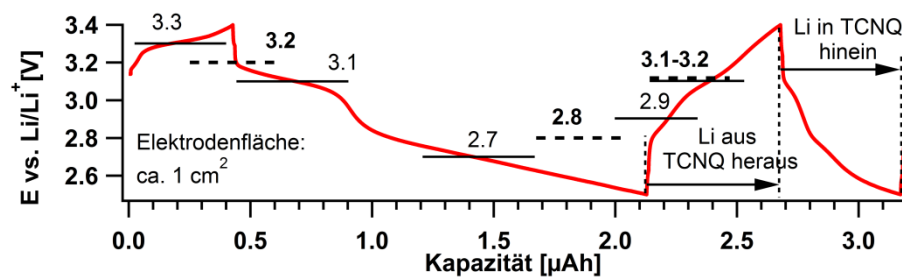


Abb. 82: Ausschnitt der Lade-/Entladekurve der zweiten TCNQ/Li Swagelok-Zelle mit LP30-Flüssigelektrolyt mit einem Strom von $\pm 0,5 \mu\text{A}$ [LP30_05]

Die Kapazitäten für fünfzehn vollständige Lade- und Entladezyklen sind in Abb. 83 dargestellt.

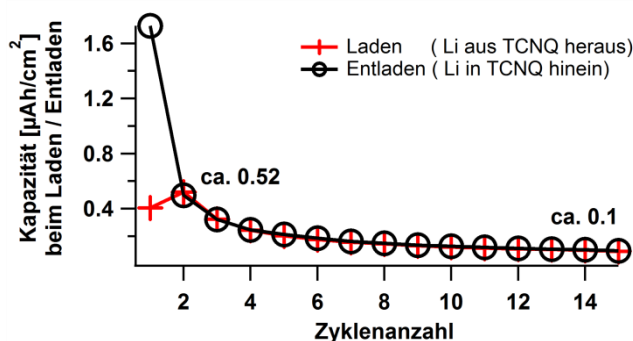


Abb. 83: Vergleich der Kapazität beim Laden und Entladen der Zelle aus Abb. 82 [LP30_05]

Ab dem zweiten Zyklus zeigt sich eine hohe Effizienz von 95-97 % der Lade- und Entladezyklen, d. h. die Einlagerung von Lithium in TCNQ überwiegt tendenziell den Auslagerungsprozess. Die Zellkapazität nimmt kontinuierlich von etwa $0,52 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ auf $0,1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ab. Die irreversible Einlagerung des Lithiums in TCNQ sowie die Auflösung des TCNQs im Flüssigelektrolyt sind als mögliche Gründe für die niedrige Zyklenstabilität anzunehmen. Die Auflösung des TCNQs kann nach Öffnung der Swagelok-Zellen (vgl. Abb. 84) visuell bestätigt werden. In über längere Zeit zyklerten Proben wird das nach der Zyklisierung blaufärbte TCNQ vollständig vom Aluminium-Substrat gelöst.



Abb. 84: Vergleich von unzyklierten und zyklierten TCNQ-Proben auf Aluminiumsubstraten. Links und Mitte: Aluminium-Substrat ohne und mit TCNQ-Schicht. Rechts: TCNQ nach wenigen Zyklen mit Flüssigelektrolyt. Durch Einlagerung von Alkaliionen in das TCNQ verfärbt es sich von gelb zu einem dunkelblauen Farbton. Nach zwei bis drei Lade-/Entladezyklen zeigt die Probe (rechts) bereits erste Auflösungserscheinungen des TCNQ. Länger zyklerte Proben wie die Probe aus Abb. 82 und Abb. 83 nach dem neunten Zyklus erscheinen wie unbeschichtetes Aluminium (vgl. links im Bild).

Wie erwartet zeigen Swagelok-Zellen mit TCNQ und dem organische Lösungsmittel enthaltenden Flüssigelektrolyt innerhalb von etwa fünf bis zehn Zyklen eine rasche Auflösung des organischen Materials. Die Lade-/Entladekurve in Abb. 82 zeigt die irreversible Einlagerung des Lithiums in TCNQ. Das TCNQ zeigt im Flüssigelektrolyt zwei Redoxpotentiale bei etwa 2,8 V und 3,1 bis 3,2 V gegen eine Referenzelektrode aus Lithium.

6.1.2 Hybridzellen / TCNQ-Elektrode mit LiPON-Schutzschicht

Auf dem Weg hin zu Dünnschichtbatterien wurde versucht, zwei Elektroden, jeweils mit LiPON besputtert, durch direkten Kontakt zu einer Feststoffbatterie zu kombinieren. Allerdings führte der Materialabrieb bei dem Verschrauben der Swagelok-Zellen zu Kurzschlüssen. Alternativ wurden in Hybridzellen die Elektroden mit einer Feststoffelektrolyt(LiPON)-Schutzschicht überzogen und über einen Flüssigelektrolyten miteinander in Kontakt gebracht. Wird der Flüssigelektrolyt lediglich als Ionenbrücke betrachtet, dann simuliert das Hybrid-System mit einer Swagelok-Zelle eine Feststoffbatterie.

Anodenseitig wurde metallisches Lithium mit LiPON 900 nm dick besputtert und als Kathode TCNQ mit einer etwa 20 nm dicken LiPON-Schicht überzogen. Das TCNQ zeigte nach einer LiPON-Sputter-

zeit von 8 Minuten in einer visuellen Kontrolle der Schichthomogenität keine Anzeichen für eine Schädigung der organischen Schicht. Die Schichtdicke des TCNQs kann aufgrund des rauen Al-Substrats nicht mit dem Profilometer gemessen werden. Eine Abschätzung über die Bedampfungszeit und den Kammerinnendruck ergibt eine TCNQ-Schichtdicke von etwa 150 bis 300 nm. Die beiden Schichten aus LiPON wurden mit LP30-getränkten Polymerseparatoren verbunden. Um jegliche Auflösungserscheinungen zu unterdrücken wurde das LP30 so dosiert, dass in der Swagelok-Zelle keine freie Flüssigkeit vorliegt.

Die Hybrid-Zelle (Cu-Au-Li-LiPON|LP30|LiPON-TCNQ-Al) mit einer Elektrodenfläche des TCNQ von etwa $1,1 \text{ cm}^2$ wurde mit $\pm 100 \text{ nA}$ zyklisiert. Ein Ausschnitt der Lade- und Entladekurve ist in Abb. 85 dargestellt. Nur in den ersten beiden Zyklen (hier nicht gezeigt) wurden Kapazitäten bis etwa $2 \mu\text{Ah/cm}^2$ erreicht – bei gleicher Form wie der in Abb. 85 dargestellten Lade-/Entladekurve. Wie in Abb. 85 zu sehen ist, wurde nur ein Elektronentransferprozess adressiert. Die Kapazität der ersten beiden Zyklen entspricht etwa 80 % der theoretischen Kapazität. Nach Formel 12 wird für eine 150 nm dicke TCNQ-Schicht mit zwei Elektronentransferprozessen eine Kapazität von ca. $5 \mu\text{Ah/cm}^2$ erwartet.

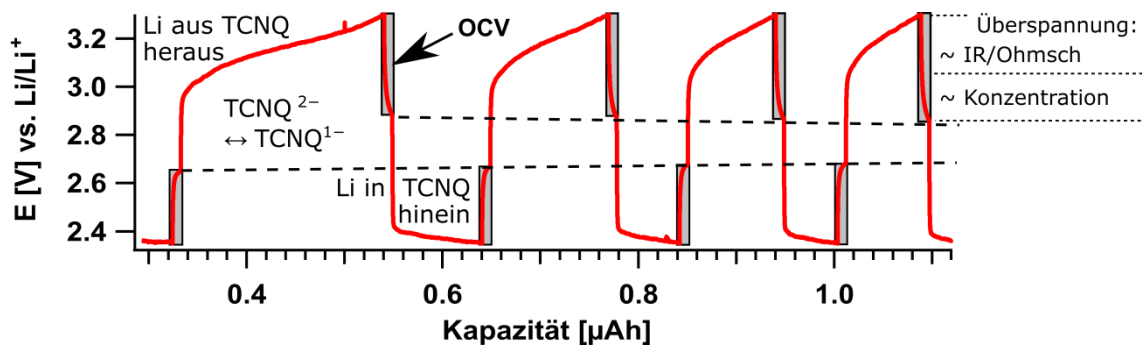


Abb. 85: Lade-/Entladekurve einer Hybrid-Zelle mit TCNQ-Kathode [20_c5_07]. Die Messung der offenen Zellspannung (OCV) ist grau unterlegt. Der Strom beträgt $\pm 100 \text{ nA}$. Die Zelle zeigt große Überspannungen von mindestens 420 mV nach dem Ladevorgang und ca. 320 mV nach dem Entladen.

Die Hybridzelle wurde mit konstantem Strom geladen und entladen. Nach Erreichen der Ladeschlussspannung von 3,3 V wurde fünf Minuten lang die offene Zellspannung (OCV) gemessen, um Überspannungen zu erkennen. Die Hybridzelle zeigte sehr hohe Überspannungen von etwa 420 mV bzw. 320 mV nach dem Lade- bzw. Entladevorgang. Werden das Lade- und Entladeplateau um den Betrag der Überspannung nach unten bzw. oben korrigiert, kann das Redoxpotential zu etwa 2,7 V abgeschätzt werden. Nach der Lade-/Entladekurve in Abb. 82 wird in Abb. 85 nur der zweite Redoxprozess $\text{TCNQ}^{2-} \leftrightarrow \text{TCNQ}^{1-}$ adressiert. Die hohen Überspannungen sind ein Indiz für einen kinetisch gehemmten Ionentransport durch den Feststoffelektrolyt, durch die Grenzfläche (IR) oder für eine kine-

tische Hemmung von Ionen- und Elektronentransport in TCNQ (Konzentration/Diffusion). Die hohen Überspannungen für den Ionentransport sind wahrscheinlich der Grund, warum in der Hybridzelle im Vergleich zu den normalen Swagelok-Zellen (in Abb. 82) nur ein Plateau zu finden ist. Das zweite Plateau wird bei den normalen Swagelok-Zellen bei etwa 3,2 V gegen eine Li/Li⁺-Anode erwartet. Aufgrund der hohen Überspannungen könnte das zweite Plateau für die Hybridzelle bei 3,6 V bis 3,7 V liegen. Versuche, die Zelle bis 4 V zu laden, zeigten aber auch nur ein einzelnes Plateau, da die Überspannung mit zunehmender Ladeschlussspannung ebenfalls zunahm.

Die auf die Elektrodenfläche normierte Kapazität der TCNQ-Hybridzelle aus Abb. 85 ist in Abb. 86 über der Zyklenanzahl aufgetragen.

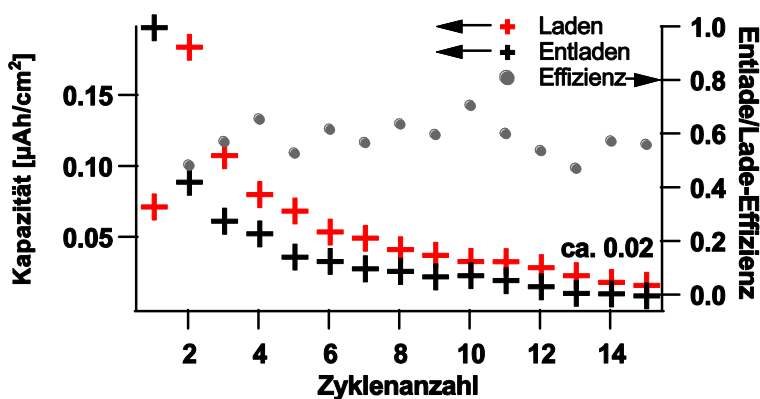


Abb. 86: Kapazität und Effizienz der Hybrid-Zelle mit TCNQ-Kathode [20_c5_07]

Abgesehen von einer geringen Kapazität von 0,1 bis 0,01 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, was etwa einem Zehntel der erreichten Kapazität der Swagelok-Zelle mit Flüssigelektrolyt in Abb. 83 entspricht, beträgt die Entlade/Lade-Effizienz meist nur 60 %. Theoretisch würde für einen Elektronentransferprozess eine Kapazität von 2,5 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ erwartet werden. Ungewöhnlich ist die im Vergleich zur Entladung höhere Ladekapazität, was auf eine bessere Auslagerung von Lithium aus der TCNQ-Elektrode hinweist. Eine dauerhaft höhere Ladekapazität kann durch einen Leckstrom oder durch eine Rückdiffusion der Lithiumionen auch während des Ladevorgangs in das TCNQ verursacht werden. Hinweise auf die Diffusion von Lithium aus LiPON in TCNQ ergeben sich später im LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiment in Kapitel 7.2.

Neben Lithium wurde auch auf Aluminiumsubstraten abgeschiedenes LCO als Elektrodenmaterial für eine Halbzelle verwendet, allerdings konnten in den CV-Messungen dieser Zellen keine Redoxpotentiale gemessen werden. Deshalb werden diese Messungen hier nicht gezeigt.

Die Tests mit der Swagelok-Zelle zeigen durch die Messbarkeit von zwei Redoxpotentialen prinzipiell eine Eignung des organischen Materials als Kathodenmaterial, jedoch werden auch Einschränkungen bezüglich der Reversibilität durch zu hohe ohmsche Widerstände deutlich.

6.1.3 Delaminations-/Adhäsionstest

Da die ersten Swagelok-Zellen keine oder nur eine verminderte Funktionsfähigkeit aufwiesen, wurde die Adhäsion zwischen dem Substrat und den verschiedenen anorganischen und organischen Schichten mit einem Delaminationstest überprüft. Neben Aluminium wurde auch Titan als Substratmaterial überprüft, da Titan in der Arbeitsgruppe teilweise als Substrat für Batterien verwendet wird.

Auf verschiedene Swagelok-Halbzellen wurde klar transparenter Tesafilm aufgeklebt. Durch langsames und schnelles Abziehen des Tesafilms von den Halbzellensubstraten wurde die Adhäsionsfestigkeit überprüft. Im Folgenden sind die Ergebnisse dargestellt:

Al-TCNQ: Weder durch langsames noch durch schnelles Abziehen wird das TCNQ vom Aluminiumsubstrat gelöst. Auf dem Tesastreifen sind keine gelben Spuren des TCNQs zu erkennen.

Al-LCO-LiPON: In der Durchsicht des Tesastreifens ist zu erkennen, dass das transparente LiPON vollständig von dem LCO delaminiert. Das LCO selbst bleibt auch bei schnellem Abziehen auf dem Aluminiumsubstrat haften. Der Tesafilm zeigt keine dunkle Verfärbung, die auf abgelöstes LCO hindeutet.

Ti-TCNQ: TCNQ delaminiert leichter von poliertem Titanblech als von dem rauen Aluminiumblech. Bereiche des Tesafilms zeigen gelbe Flecken.

Ti-LCO-LiPON: LiPON delaminiert auch bei der Verwendung von Titan als Substratmaterial sehr leicht von LCO. Das LCO selbst löst sich erst bei schnellem Abziehen von dem Titanblech. Der Tesafilm zeigt in diesem Fall auf der gesamten aufgeklebten Fläche deutliche braun-graue Verfärbungen.

Der Delaminationstest zeigt, dass das verwendete Aluminiumblech im Gegensatz zu poliertem Titanblech ein geeignetes Substratmaterial für TCNQ und LCO-Schichten, z. B. für Swagelokzellen, darstellt. Der direkte Kontakt von organischem und anorganischem Material an der LiPON-TCNQ-Grenzfläche wurde nicht untersucht, allerdings ist denkbar, dass eine geringe Haftungsfähigkeit des organischen Materials auf LiPON den Übertritt von Lithiumionen verringert oder erschwert. Um den Ionentransfer zu erleichtern wären rein organische Schichtsysteme wahrscheinlich besser geeignet. Der Delaminationstest zeigt, dass selbst der LiPON-LCO-Kontakt recht schwach ist. Schon mit geringen Kräften lässt sich LiPON vollständig von der LCO-Schicht abziehen. Obwohl die Grenzfläche zwischen LCO und LiPON aufgrund der geringeren Haftungsfähigkeit eine Schwachstelle für den Ionentransport in Feststoffbatterien zu sein scheint, können funktionsfähige Feststoff-Zellen hergestellt werden.

Allein eine geringe Haftfestigkeit der Schichten auf verformungsstabilen Substraten ist daher kein Ausschlusskriterium für die Herstellung funktionaler Zellen.

6.2 Dünnschichtbatterien

Die Dünnschichtbatterien wurden mit LiPON als Feststoffelektrolyt hergestellt. Durch die englische Bezeichnung *all-solid-state battery* werden die Dünnschichtbatterien auch mit ASS abgekürzt. In der kurzen Beschreibung der Dünnschichtbatterien, analog zu den Bezeichnungen der Swagelok-Zellen, werden die standardmäßig verwendeten Komponenten wie das Glassubstrat und die Goldkontakte nicht extra erwähnt.

Zur Veranschaulichung der Schichtstrukturen und ihrer Größenordnungen ist in Abb. 87 ein REM-Querschnitt einer Dünnschichtbatterie mit LCO-Gegenelektrode abgebildet.

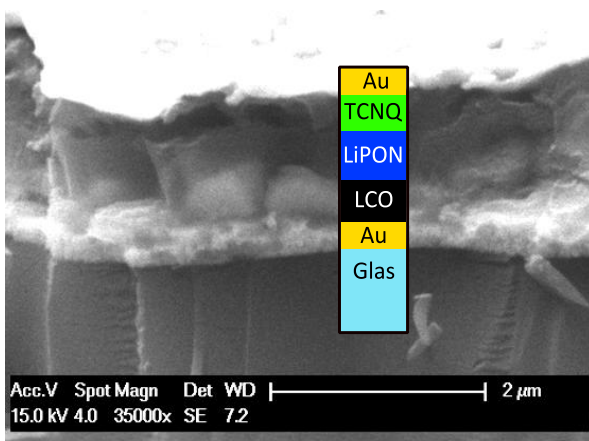


Abb. 87: REM-Querschnitt einer Dünnschichtbatterie mit LCO- und TCNQ-Elektroden

Zur Herstellung von Dünnschichtbatterien mit TCNQ als Elektrodenmaterial wurden für die Gegenelektrode metallisches Lithium, Lithiumaluminium (LiAl) und LCO getestet. Da TCNQ selbst kein Lithium enthält, kommen nur lithiumhaltige Materialien als Gegenelektroden in Frage.

Lithiumfolie bietet im Maßstab einer Dünnschichtbatterie ein unbegrenztes Reservoir an Lithiumionen an. Während der Herstellung vollständiger Dünnschichtbatterien auf weicher Lithiumfolie traten häufig Kurzschlüsse auf, die vermutlich auf Rissbildung in LiPON zurückzuführen waren. Da mit den Lithiumdispensern durch Aufdampfen keine geschlossenen Lithiumschichten hergestellt werden konnten und die Arbeit mit Lithium präparativ und zeitlich sehr aufwändig war, wurde auf metallisches Lithium als Anode verzichtet.

6.2.1 Gesputterte LiAl-Gegenelektrode

Die ersten ASS mit TCNQ-Elektrode wurden durch RF-Sputtern eines LiAl-Sputtertargets mit LiAl als Anodenmaterial hergestellt. Eine (LiAl|LiPON|TCNQ)-Zelle mit einer, direkt nach dem Zusammenbau, offenen Zellspannung OCV von etwa 2,6 V zeigte nur eine geringe Kapazität von ca. $0,3 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. Das CV-Diagramm einer solchen Zelle, dargestellt in Abb. 88 (linkes Bild) zeigt für die Entladung/die Einlagerung von Lithium in das TCNQ zwei Peaks bei etwa 2,4 V und 2,7 V. Während des Ladevorgangs/der Auslagerung von Lithium aus TCNQ ist bei ca. 3,2 V ein breiter Peak mit einer Schulter bei 3,1 V zu erkennen. Die Distanz der Oxidations- und Reduktionspotentiale zueinander offenbart mit 400 mV bis 500 mV einen hohen Transferwiderstand an der Grenzfläche. Die Überspannungen werden auch aus den stark ansteigenden und abfallenden Potentialen um mehr als 0,5 V im Bereich der OCV-Messungen der Lade-/Entladekurve im rechten Bild in Abb. 88 bemerkbar.

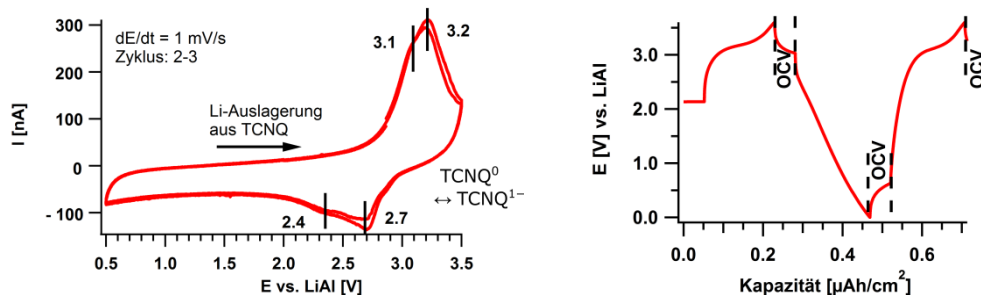


Abb. 88: CV-Diagramm (links) und Lade-/Entladekurve (rechts) einer (LiAl|LiPON|TCNQ)-Zelle [ASS_06]

Aus dem Mittelwert der Oxidations- und Reduktionspeaks lassen sich Redoxpotentiale von 2,7 bis 2,95 V (gegen eine LiAl-Anode bzw. 3 bis 3,25 V gegen Li/Li⁺) abschätzen. Bei elektrochemischen Messungen mit gelöstem TCNQ ergaben sich Redoxpotentiale der Lithiumein- und auslagerung bei etwa 2,7 V und 3,2 V^{21,47} gegen Lithiumanoden. Den hohen Überspannungen ist es zu verdanken, dass hier, entsprechend dem Redoxpotential bei 3,2 V aus Abb. 81, vermutlich nur der erste Reduktionsschritt von $\text{TCNQ}^0 \leftrightarrow \text{TCNQ}^{1-}$ beobachtet wurde.

Im CV-Diagramm irritiert zunächst, dass die zwei Oxidationspeaks sehr nahe beieinander liegen, die zwei Reduktionspeaks aber mit einer Potentialdifferenz von etwa 0,3 V besser zu unterscheiden sind. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass während des Redoxprozesses $\text{TCNQ}^0 \leftrightarrow \text{TCNQ}^{1-}$ in der TCNQ-Elektrode eventuell strukturell unterschiedliche Ein- und Auslagerungsmechanismen mit verschiedenen Überspannungen wirken.

Die CV-Kurven des zweiten und dritten Zyklus liegen im linken Bild in Abb. 88 gut übereinander und aus der Lade-/Entladekurve in Abb. 88 (rechtes Bild) ergeben sich beim Laden und Entladen Kapazitäten von etwa $0,18 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$.

Trotz der guten Effizienz der LiAl-Zellen zeigten die meisten Zellen mit gesputterter LiAl-Anode keine elektrochemische Aktivität. Als Ursache wurde die Bildung von Aluminiumoxid auf der LiAl-Elektrode, z. B. zur LiPON-Schicht hin, vermutet. Mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) wurde die mögliche Bildung von Aluminiumoxid in der Anode überprüft. Das SIMS-Spektrum der LiAl-Zelle ist nachfolgend in Abb. 89 dargestellt.

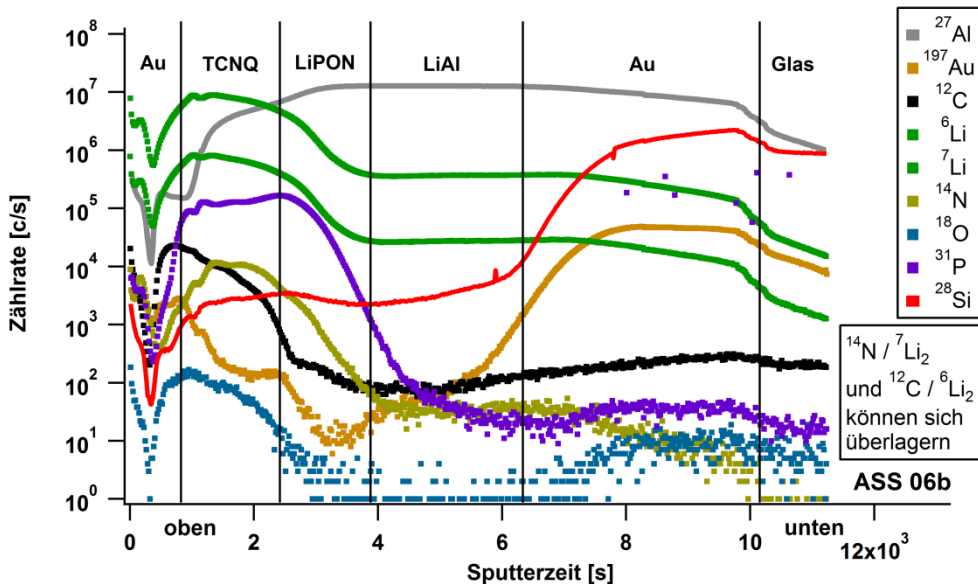


Abb. 89: SIMS-Tiefenprofil der (LiAl|LiPON|TCNQ)-Zelle nach der Zyklisierung. Senkrechte Linien deuten die ungefähre Position der Grenzfläche zwischen den Schichten an. Als Primärion wurden ^{16}O -Ionen verwendet. SIMS-Messung: Dr. Stefan Flege.

Durch die relative Entwicklung der den verschiedenen Elementen zugeordneten Zählraten wurden die Übergänge der einzelnen Schichten abgeschätzt (im Bild durch vertikale Striche markiert). Durch das Sputtern der Probe mit Ionen verbreitern sich die Grenzflächen der Schichten. Beim Sputtern bleibt es nicht aus, dass die Ionen einer Schicht durch den Beschuss mit (Primär-)Ionen in tiefere Schichten hineingetrieben werden. Daher ist es möglich, auch in tieferen Bereichen der untersuchten Probe z. B. Ionen einer oberen Schicht der Zelle zu finden.

Die Ausbildung von Aluminiumoxid kann in der LiAl-Schicht aufgrund des sehr niedrigen Anteils an ^{18}O -Ionen nicht bestätigt werden. Es ist jedoch denkbar, dass sich an der Grenzfläche zwischen LiAl und LiPON eine sehr dünne Schicht aus Aluminiumoxid gebildet hat, die im SIMS-Tiefenprofil nicht aufgelöst werden kann.

Bemerkenswert ist, dass der Lithiumgehalt im Bereich der TCNQ-Schicht höher ist als im LiAl. Innerhalb der TCNQ-Schicht scheint sich eine Grenzschicht zwischen Bereichen mit geringer (links zum Gold-Stromableiter hin) und höherer Lithiumkonzentration (zum LiPON hin) entwickelt zu haben.

In einer weiteren Zelle mit LiAl-Anode wurden TCNQ und zusätzliches Lithium geschichtet aufgebracht. In Lade-/Entladeversuchen konnte diese modifizierte Probe allerdings nur laden und nicht entladen.

6.2.2 LCO-Referenzzelle mit LiAl-Legierungsanode

Als weiteres lithiumhaltiges Material wurde HT-LCO untersucht. Die Parameter zur reproduzierbaren Herstellung von RF-gesputterten LCO-Elektroden sind in der Arbeitsgruppe bereits bekannt. Um die Einflüsse der LCO-Elektrode in den Lade-/Entlade- oder CV-Messungen von Testzellen mit TCNQ-Elektrode zu identifizieren, wurde für eine HT-LCO-Elektrode eine Referenzzelle gegen eine LiAl-Elektrode elektrochemisch untersucht.

Für die Referenzzelle wurden 150 nm LCO, 300 nm LiPON und Lithium aus dem Dispenser mit einer gesputterten Aluminiumdeckschicht abgeschieden. Die unter Vakuum aufgesputterte Al-Deckschicht sollte die Lithiumschicht vor Oxidation schützen, wenn die Goldkontakte außerhalb des integrierten Systems auf die Proben gesputtert wurden. Nach dem Zusammenbau der Referenzzelle und nach der Aufnahme eines Impedanzspektrums, zur Funktionskontrolle der Zelle, wurde eine offene Zellspannung (OCV) von 0,1 V gemessen. Da die meisten Dünnschichtbatterien direkt nach der Herstellung sehr kleine oder teilweise auch negative OCV zeigten, die Zellen später jedoch normal zyklisiert werden konnten, wird der unzyklisierten OCV keine übermäßige Bedeutung beigemessen, z. B. bezüglich einer Gegenelektrode aus einer LiAl-Legierung anstelle von metallischem Lithium.

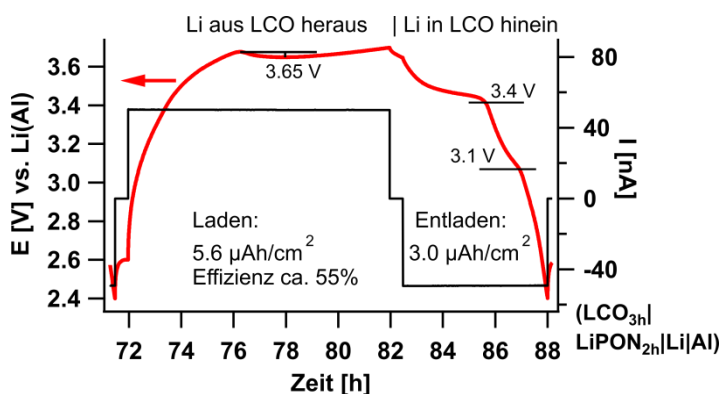


Abb. 90: Lade-/Entladekurve der (LCO|LiPON|Li|Al) Referenzzelle [ASS31_c1_04]. Der Lade- und Entladestrom beträgt 50 nA.

In Abb. 90 ist eine Lade-Entladekurve mit gut abgegrenzten Plateaubereichen der Referenzzelle abgebildet. Die dargestellte Kurve entspricht insgesamt dem siebten Lade-/Entladezyklus, wobei die letzten fünf der ersten acht Zyklen analoge Kurvenverläufe aufweisen. Die Ladekurve zeigt kurz vor Er-

reichen des Plateaubereichs bei 3,6 V mit einem geringen Spannungsabfall von etwa 30 mV ein untypisches Verhalten von LCO. Das niedrigere Spannungsplateau sowie der geringe Spannungseinbruch werden der LiAl-Gegenelektrode zugeschrieben, die sich durch Diffusion von Lithium in die Aluminiumschicht oder durch den Sputterprozess des Aluminiums auf Lithium gebildet haben könnte. Die Überspannung, bestimmt aus der Potentialänderung im stromlosen Zustand, beträgt nach dem Entladen 0,2 V und nach dem Laden 0,05 V. Dies zeigt, dass die Auslagerung von Lithium aus der LiAl-Legierung im Vergleich zur Auslagerung aus LCO deutlich gehemmt wird. Die Entladekurve zeigt zwei Plateaus bei etwa 3,5 V und schwach ausgeprägt bei 3,1 V. Der zweite „Knick“ in der Entladekurve zwischen 3,4 V und 3,1 V wird voraussichtlich durch die LiAl-Gegenelektrode verursacht. In der Arbeitsgruppe wurden Dünnschichtbatterien hergestellt, die mit auf Kupfer metallisch abgeschiedenen Lithiummetallanoden beim Entladen zwar das Plateau bei 3,9 V, aber kein zweites Plateau unterhalb von 3,4 V zeigten¹⁰⁹. Mit dem Redoxpotential von LiAl etwa bei +0,3 V gegen Li/Li^+ ^{74,110} erklärt sich auch das Spannungsplateau bei 3,6 V anstelle von den erwarteten 3,9 V⁷² gegen Lithium.

In Abb. 91 ist die Lade-/Entladekurve aus Abb. 90 als dq/dE -Kurve bzw. in der analogen dt/dE -Kurve dargestellt. Die dt/dE -Kurve umfasst sechs Zyklen, wobei die schwarze Kurve dem fünften Zyklus bzw. Abb. 90 entspricht. Die Kurven der Zyklen liegen größtenteils übereinander, was eine gute Reversibilität der Lade-/Entladekurven anzeigt.

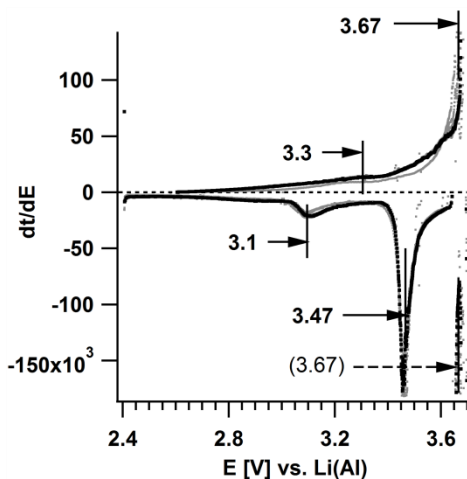


Abb. 91: dt/dE -Kurve der (LCO|LiPON|Li|Al) Referenzzelle. Der fünfte (schwarze Kurve) von sechs Zyklen entspricht Abb. 90. [ASS31_c1_04]

Der negative dt/dE -Peak bei 3,67 V ist ein Messartefakt und wird durch das kurze Absacken der Spannung nach dem ersten Erreichen des Spannungsmaximums (vgl. Abb. 90 bei der Zeitmarke: 76 Stunden) in jedem Zyklus erzeugt. Formal gehört dieser Peak daher zum positiven dt/dE -Peak bei 3,67 V dazu.

Mit der in Kapitel 2.3.2 genannten Faustformel zur Abschätzung der theoretischen Kapazität einer LCO-Schicht wird eine Kapazität von etwa $10,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ erwartet. Die Kapazität des in Abb. 90 dargestellten Zyklus beträgt $5,57 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ beim Laden bzw. $3,04 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ beim Entladen. In Abb. 92 ist die transferierte Kapazität der ersten 14 Lade-/Entladezyklen mit Lade-/Entladeströmen von 50 nA (8x) und 100 nA (6x) aufgetragen.

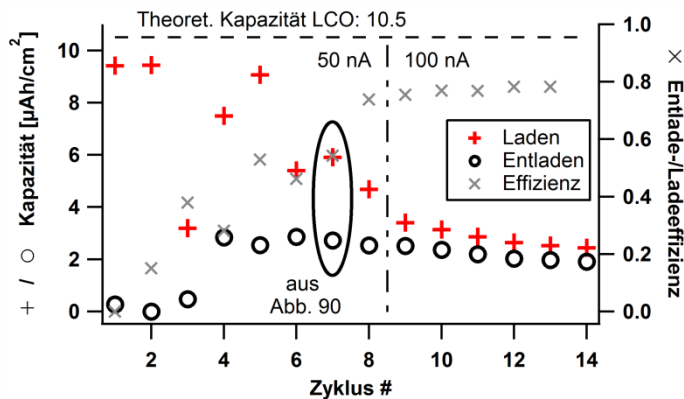


Abb. 92: Kapazität und Effizienz der LCO-Referenzzelle in den ersten acht Zyklen mit 50 nA und sechs Zyklen mit 100 nA

Mit zunehmender Zyklenzahl nähert sich in den ersten acht Zyklen die Lade- der Entladekapazität an, sodass sich die Effizienz erhöht. In weiteren sechs Lade-/Entladezyklen mit 100 nA werden parasitäre Nebenprozesse bei niedrigen Stromstärken nicht mehr adressiert (vergleiche dazu Kapitel 6.4.5 zur *Entlade-/Lade-Effizienz in Abhängigkeit des aufgeprägten Stroms*). Die Kapazität verringert sich ohne Änderung des Zyklierungs-Spannungsintervalls auf etwa $2,4 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. Die Lade-/Entlade-Effizienz erhöht sich gleichzeitig auf 78 %. Ein Vergleich der Gesamtladekapazität in Abb. 92 mit der theoretisch verfügbaren Kapazität der LCO-Schicht von $10,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ weist offensichtliche Abweichungen auf. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist eine erhöhte Selbstentladung der Zelle, bei der die Lithiumionen während des Ladeprozesses in die Kathode zurückdiffundieren, eventuell verursacht durch eine zu dünne LiPON-Elektrolytschicht und/oder die metallische Lithiumanode. Die vermutliche Hauptursache für die niedrige Entlade-/Ladeeffizienz von 78 % liegt in einer fehlenden Verkapselung der Zelle, wodurch Lithium durch die LiAl-Elektrode und den Goldstromableiter nach außen diffundieren kann und dort irreversibel oxidiert wird.

6.2.3 LCO-Gegenelektrode

Das Redoxpotential von LCO liegt mit etwa +3,9 V gegenüber Li/Li^+ positiver als das von TCNQ mit ca. 2,8-3,2 V. Um weiterhin positive Spannungswerte zu erhalten, wurde die Arbeitselektrode des Potentiostats mit der LCO-Elektrode und die Gegen- bzw. Referenzelektrode mit der TCNQ-Elektrode verbunden. Die LCO-Elektrode entspricht dadurch in den weiteren Messungen der Kathode und die TCNQ-Elektrode der Anode. Da die Modellzelle mit zwei Kathodenmaterialien (vgl. Abb. 81 und Abb. 90 [plus 0,3 V durch LiAl-Anode]) betrieben wird, fallen die erwarteten Spannungen mit 0,7-1,5 V geringer aus als mit klassischen Lithiumionenbatterien. Die Messung der Batteriespannung wird (mit TCNQ stärker als mit LiAl) durch die Potentialänderungen in den beiden Elektrodenmaterialien beeinflusst (vgl. Abb. 93).

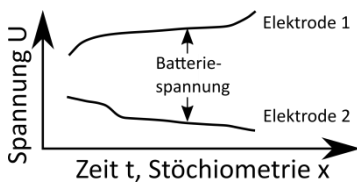


Abb. 93: Abhängigkeit der Batteriespannung von den Potentialentwicklungen der Halbzellen (Schema)

In Abb. 94 ist eine Lade-/Entladekurve einer (LCO|LiPON|TCNQ)-Zelle abgebildet, die mit einem Strom von 50 nA zyklisiert wurde. Im Ladevorgang sind ein breiter und ein schmaler plateau-ähnlicher Bereich bei 0,8 V bis 1,0 V und bei 1,6 V zu erkennen. Anders als in Zellen mit einem Flüssigelektrolyt wiesen die Plateaus in den hergestellten Feststoffbatterien immer eine Steigung auf. Dies kann z. B. auf eine Änderung der Zusammensetzung des Aktivmaterials oder auf Änderungen des Zellwiderstands während des Ent-/Ladens zurückgeführt werden²⁷. Nach Erreichen der Schluss-Spannung von 1,6 V wurde 20 Minuten die offene Zellspannung (engl.: open circuit voltage = OCV) gemessen. Mit der OCV können die Überspannungen der hier dargestellten Zelle zu 0,37 V und 0,3 V beim Laden bzw. beim Entladen abgeschätzt werden. Der Innenwiderstand lässt sich aus dem fast senkrecht abfallenden ohmschen Anteil der Überspannung zu 0,07 V bis 0,1 V abschätzen. Damit betragen die Konzentrations- oder Aktivierungspolarisation ca. 0,2 V nach dem Entladen und 0,3 V nach dem Laden. Dies sind sehr hohe Werte – die TCNQ-Swagelokzelle mit Flüssigelektrolyt wies im Vergleich dazu Gesamtüberspannungen von 0,1 V nach dem Laden und etwa 0,08 V nach dem Entladen auf. Dies zeigt, dass in den selbst hergestellten Feststoffbatterien für den Ionentransfer hohe Durchtrittswiderstände und eher mäßig hohe Innenwiderstände überwunden werden müssen.

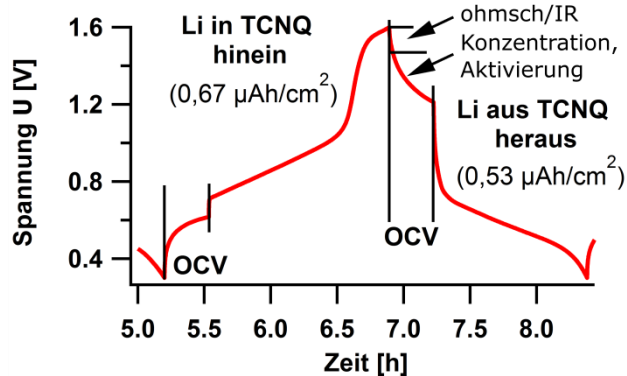


Abb. 94: Lade-/Entladekurve einer (LCO|LiPON|TCNQ)-Zelle mit einem Strom von ± 50 nA [24c2 03]

Die Entladekurve zeigt nur einen Plateaubereich bei 0,7 V bis 0,5 V an. Werden die beiden langen Plateauphasen einem Redoxprozess zugeordnet, kann aus dem Mittelwert des Spannungsintervalls, bei dem die Plateaus auftreten, ein Redoxpotential bei etwa 0,75 V abgeschätzt werden.

In Abb. 95 sind von Bond et al. bestimmte Redoxpotentiale von TCNQ-Mikrokristallen (in Wasser auf pyrolytischem Graphit) referenziert auf eine Silberchlorid(AgCl)-Elektrode, auf eine Li/Li⁺-referenzierte Skala näherungsweise übertragen.

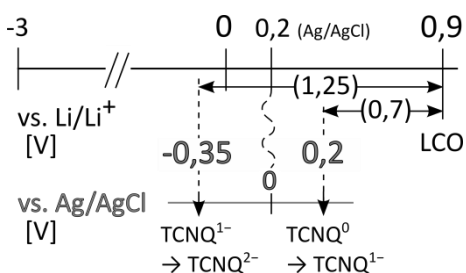


Abb. 95: Abschätzung der von Bond et al. bestimmten Redoxpotentiale von TCNQ -Mikrokristallen (in Wasser auf pyrolytischem Graphit, gegen eine Ag/AgCl-Elektrode referenziert) in Bezug auf die Li/Li⁺-Skala

Auf der Li/Li⁺-referenzierten Skala sind das Redoxpotential der AgCl-Elektrode sowie, zum Vergleich mit Abb. 94, das Redoxpotential einer HT-LCO-Elektrode aufgetragen. Dies ergibt nur eine sehr grobe Abschätzung, da die Redoxpotentiale vom verwendeten Elektrolytmaterial abhängen²¹.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung des Redoxpotentials von etwa 0,75 V der eigenen CV-Messung aus Abb. 94 mit den Messungen von Bond et al. (ca. 0,7 V gegen LCO)²¹. Auch das zweite Redoxpotential, von dem nur die Einlagerung von Lithium in TCNQ beobachtet werden konnte, liegt im Rahmen der von Bond et al. durchgeführten Messungen (ca. 1,25 V gegen LCO). Geringe Differenzen der Redoxpotentiale der eigenen Messungen (dünn aufgedampfte Schichten) zu denen von Bond et al. (Mikrokristalle in Wasser) sind durch unterschiedliche Strukturen und damit verschiedene chemische Umgebungen des TCNQs zu erklären. Auch bei Bond et al. ist aus den Messungen eine verringerte Auslagerung von Li aus TCNQ im Vergleich zur Li-Einlagerung zu erkennen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass Lithium tendenziell in TCNQ eingelagert wird.

derlich. Geringe Rest-Kapazitäten nach mehreren Zyklierschritten der Swagelok-Zelle sind durch nicht vollständig gelöstes oder in Lösung vorliegendes TCNQ zu erklären.

Zwischen der maximalen Kapazität und dem jeweiligen Zell-Typ ist keine Korrelation zu erkennen. In Dünnschichtbatterien (ASS), ohne Chromverunreinigungen in der LCO-Elektrode, konnten spezifische Kapazitäten bis $2,3 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ erreicht werden (vergleiche Zelle #6). Ein signifikanter Einfluss der Anzahl an Redoxpotentialen, des Spannungsbereichs oder der Entlade-/Ladeeffizienz auf die erreichte Kapazität der Batterien ist nicht zu erkennen. Tendenziell erreichen Zellen mit niedrigeren gemessenen Überspannungen höhere Kapazitäten. Der direkte Vergleich von den Zellen # 7 und # 9 zeigt, dass trotz des gleichen Zyklierungsintervalls und eines zweiten Redoxpotentials für Zelle #7 nicht automatisch eine höhere Zellkapazität erzielt wird. Da die erreichten Kapazitäten überwiegend unter $1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ liegen, entsteht der Eindruck, dass die Ioneneinlagerung in TCNQ anderweitig limitiert wird als durch das Elektrodenvolumen (siehe dazu auch das nachfolgende Kapitel 6.4.4).

Für die TCNQ-Feststoffbatterien (ASS) deutet sich in Abb. 96 eine Abhängigkeit zwischen dem Spannungsbereich ΔU der Zyklierung und der gemessenen Überspannung an. Die Begrenzung des Spannungsbereichs ΔU bei etwa 1,2 V führt nur zu Überspannungen von bis zu 0,1 V während Messungen bis 1,6 V Überspannungen von etwa 0,35 V beinhalten. Mit dem erweiterten Spannungsintervall wird der zweite Redoxprozess $\text{TCNQ}^{1-/2-}$ erfasst. Einen Erklärungsansatz für die Zunahme der Überspannung liefert die im Na-Einlagerungsexperiment abgeleitete Ausbildung einer TCNQ^{2-} -Schicht: durch Ioneneinlagerung in TCNQ-Zwischenebenen wird der Ionentransfer behindert, sodass zur Aufrechterhaltung des Stroms (in der Lade-/Entlademessung) bzw. der Ionendiffusion eine höhere Spannung nötig ist, d. h. die Überspannung nimmt zu.

Zusammengefasst lassen sich zu Abb. 96 folgende Aussagen treffen:

- Für eine maximale Kapazität: kein Vorzug von Swagelok oder ASS oder Hybrid-Zellen
- Tendenziell: geringe Überspannungen führen zu höheren Kapazitäten (nicht zwingend!)
- Der Spannungsbereich ist kein Garant für das Vorliegen von 2 Redoxpotentialen
- TCNQ-haltige Zellen erreichen maximal 75 % der Kapazität der LCO-Referenz-Zelle (meist nur etwa 17 %)
- Entlade/Lade-Effizienz überwiegend im Bereich von 82-100 %.

Als Interkalationsmaterialien für die Gegenelektroden wurden gesputtertes LiAl, „Legierungs“-LiAl und gesputtertes LCO getestet. Mit LiAl und TCNQ konnten vereinzelt offene Zellspannungen von etwa 2,6 V und Kapazitäten bis $0,3 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ erreicht werden. Die überwiegende Anzahl an LiAl-haltigen Zellen zeigte aber keine Funktionsfähigkeit. Der Verdacht, dass sich an der Grenzfläche

zwischen LiAl und LiPON eine isolierende Aluminiumoxidschicht ausgebildet hatte, konnte mittels SIMS-Messungen nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Die meisten funktionierenden Dünnschichtbatterien konnten mit HT-LCO-Gegenelektroden hergestellt werden. Daher wurde LCO als Gegenelektrode für die überwiegende Anzahl an Proben sowie für die weitergehende elektrochemische Charakterisierung von TCNQ ausgewählt (siehe folgendes Kapitel 6.4).

6.4 Elektrochemische Charakterisierung von TCNQ in (LCO|LiPON|TCNQ)-Modellzellen

Nachdem in den Kapiteln 6.1 bis 6.2 die Herstellung funktionsfähiger Modellzellen für eine Feststoffbatterie mit TCNQ-Elektrode beschrieben und die Effizienzen und Kapazitäten dieser Zellen in Kapitel 6.3 verglichen wurden, befassen sich die folgenden Kapitel mit der weitergehenden elektrochemischen Charakterisierung von TCNQ, besonders im Hinblick auf Feststoffbatterien. Aus der Vielzahl an elektrochemischen Untersuchungen der Modellzellen wurden die Ergebnisse der Experimente in Kapitel 6.4 in Themenblöcke zusammengefasst: anhand von CV-Messungen werden der Transferwiderstand, die Reversibilität der Redoxprozesse sowie die Redoxpotentiale von TCNQ untersucht. Neben den Lithiumdiffusionskoeffizienten (GITT) werden auch Einflüsse durch unterschiedliche Schichtdicken der TCNQ-Elektrode, die Zyklenstabilität der Zellen und Lade-/Entlade-Effizienzen in Abhängigkeit des aufgeprägten Stroms diskutiert. Über rein elektrochemische Themen hinausgehende Untersuchungen der Modellzellen mit der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX), genauere Beobachtungen der optischen Veränderungen von TCNQ als Elektrodenmaterial mit Lichtmikroskopen sowie die Optimierung der Modellzelle mit einer Chrom-Haftvermittlerschicht sind in Kapitel 6.5 und im Anhang in Kapitel 11.3 zu finden.

Elektrochemische Prozesse in einer LCO-TCNQ-Batterie

Die primären elektrochemischen Prozesse, welche beim Laden und Entladen in einer TCNQ-LCO-Batterie ablaufen, werden schematisch in Abb. 97 dargestellt. Die zwei Redoxreaktionen des TCNQs sind hier mit einer Kurve vereinfacht dargestellt. Parallel ablaufende mögliche Nebenreaktionen werden der Einfachheit halber nicht betrachtet.

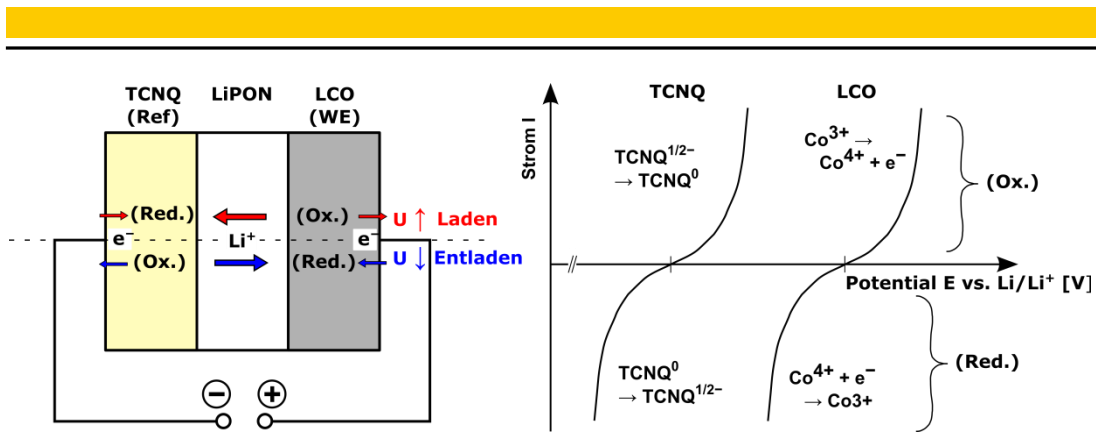


Abb. 97: Elektrochemische Prozesse in einer Batterie mit TCNQ- und LCO-Elektroden mit vereinfachter Zuordnung zu den Halbzellenpotentialen³⁹ der Elektroden

Beim Laden ändern sich die Elektrodenpotentiale und Lithiumionen werden aus dem LCO in das TCNQ transferiert. Das TCNQ wird zumindest auf der dem Stromab-/zuleiter zugewandten äußeren Seite durch die Elektronen zu TCNQ^{1-} bzw. TCNQ^{2-} reduziert. In der LCO-Elektrode wird Co^{3+} zu Co^{4+} oxidiert. Beim Entladen läuft der Prozess umgekehrt ab: TCNQ wird oxidiert, Elektronen und Lithiumionen werden ausgelagert und Co^{4+} wird in der LCO-Elektrode wieder zu Co^{3+} reduziert.

In Abb. 98 ist ein reales CV-Diagramm einer eigenen (LCO|LiPON|TCNQ)-Dünnschichtbatterie dargestellt. Die offene Zellspannung zu Beginn beträgt 0,95 V und Redoxprozesse liegen bei etwa 0,6 V und 1,34 V.

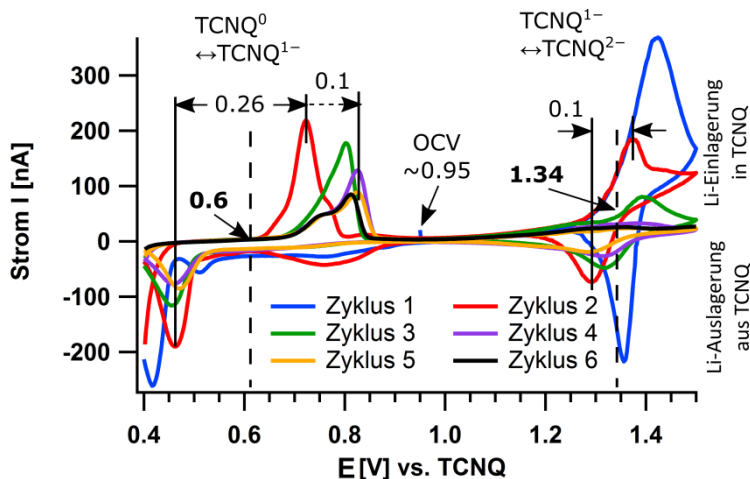


Abb. 98: CV-Diagramm einer (LCO|LiPON|TCNQ)-Zelle mit zwei Elektronentransferprozessen bei etwa 0,6 V ($\text{TCNQ}^0 \leftrightarrow \text{TCNQ}^{1-}$) und 1,34 V ($\text{TCNQ}^{1-} \leftrightarrow \text{TCNQ}^{2-}$). Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,05 mV/Sek.

[13c1_18]

Reversibilität der Redoxprozesse des TCNQs

Insgesamt nehmen sowohl die Oxidationsströme als auch die Reduktionsströme beider Redoxpotentiale ab, wobei die Ströme des zweiten Prozesses ($\text{TCNQ}^{1-/2-}$) schneller reduziert werden. Während sich im ersten Prozess ($\text{TCNQ}^{0/1-}$) ab dem fünften Zyklus ein etwa konstanter Lade- und Entladestrom einstellt, verschwindet der zweite Prozess nahezu. Tendenziell sind die Peakflächen des zweiten Redoxpotentials kleiner als die Flächen des ersten Redoxpotentials (siehe auch Abb. 98). Dies wird auch erwartet, da der zweite Redoxschritt nur nach dem bereits abgeschlossenen ersten Redoxschritt ablaufen kann. Insgesamt zeigten aber nur wenige Proben den zweiten Elektronentransferprozess bei 1,3 bis 1,4 V aus Abb. 98, was vermutlich auf hohe Überspannungen zurückzuführen ist, u. a. bedingt durch Grenzflächen-Transferwiderstände.

In den nachfolgenden Unterkapiteln wird das CV-Diagramm aus Abb. 98 ausgewertet.

6.4.1 Transferwiderstand

Aus der Differenz des Oxidations- und Reduktionspeaks in Abb. 98 kann der Transferwiderstand in der Zelle abgeschätzt werden. Dieser beträgt für den ersten Redoxprozess ($\text{TCNQ}^0 \leftrightarrow \text{TCNQ}^{1-}$) etwa 0,13 V und für den zweiten Redoxprozess ($\text{TCNQ}^{1-} \leftrightarrow \text{TCNQ}^{2-}$) etwa 0,05 V. In den folgenden drei Zyklen erhöht sich der Transferwiderstand für die Einlagerung von Lithium in TCNQ um etwa 0,1 V, bevor er sich ab dem vierten Zyklus stabilisiert. Der Reduktionspeak und der zweite Redoxprozess zeigen keine nennenswerten Verschiebungen. Anders als in Abb. 98 eingezeichnet kann der Transferwiderstand auch unsymmetrisch in Lade- und Entladerichtung verteilt sein.

Da elektrochemische Messungen (Kapitel 6.2.3) und Grenzflächenexperimente (Kapitel 7.2) auf eine bevorzugte Diffusion von Lithium in TCNQ hindeuten, wird ein großer Anteil des Transferwiderstands im ersten Redoxprozess der Auslagerung von Lithium aus TCNQ zugeordnet. Demnach müsste das Redoxpotential in Übereinstimmung mit der Lade-/Entladekurve aus Abb. 94 tendenziell bei höheren Potentialwerten liegen.

Der Wert des zweiten Elektronentransfers fällt mit 1,34 V höher aus, als er nach Abb. 95 mit etwa 1,25 V erwartet wird. Dies ist, neben Überspannungen, auf Potentialveränderungen in der LCO- und in der TCNQ-Elektrode bei zunehmendem Lithium-Transfer zurückzuführen (vgl. die schematischen Darstellungen in Abb. 93 und Abb. 99).

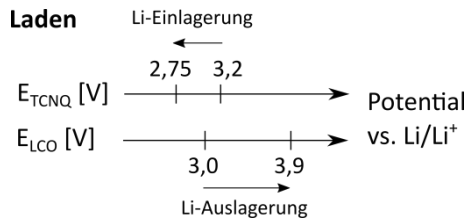


Abb. 99: Potentialänderungen in LCO- und TCNQ-Elektrode, schematisch dargestellt für den Ladeprozess.

Zudem wurden zur Abschätzung der Redoxpotentiale in Abb. 95 TCNQ-Zellen mit unterschiedlichen Elektrolytmaterialien, sowie ein vollständig festes System (in den eigenen Messungen) und Messungen mit Mikrokristallen in Wasser (von Bond et al.) zugrunde gelegt, was ebenfalls zu Abweichungen führen kann.

Für den zweiten Redoxprozess $\text{TCNQ}^{1-} \leftrightarrow \text{TCNQ}^{2-}$ ist im CV-Diagramm bei hohen Potentialen eine Diffusionslimitierung²⁷ zu erkennen.

Bei der Einlagerung von Lithium in TCNQ wird neben einem erhöhten Transferwiderstand im ersten Redoxprozess auch eine diffusionsbedingte Behinderung der TCNQ^{2-} -Bildung beobachtet. Im Einlagerungsexperiment von Natrium in TCNQ (in Kapitel 5.3) konnte gezeigt werden, dass sich bei einem höheren Interkalationsgrad mit Natrium eine TCNQ^{2-} -Schicht nahe der Oberfläche ausbildet. In Dünnschichtbatterien ist die Bildung einer solchen Schicht, nahe der Grenzfläche zu LiPON, ebenfalls denkbar. Eventuell blockiert diese dünne TCNQ^{2-} -Schicht die weitere Einlagerung von Natriumionen in tiefere Bereiche der TCNQ-Elektrode. Eine solche Schicht könnte im hier vorliegenden Experiment sowohl die Erhöhung des Transferwiderstands im ersten Redoxprozess um 0,1 V als auch die Limitierung durch Diffusion im zweiten Redoxprozess erklären – insbesondere da durch das anfängliche Laden der Probe weiteres Lithium in TCNQ eingelagert wird, zusätzlich zu dem nach der Herstellung in TCNQ bereits vorhandenen Lithium. Eine alternative Erklärung für den Anstieg des Transferwiderstands ist die Änderung der chemischen Struktur in der TCNQ-Elektrode bei der Lithiumeinlagerung.

Bei der Auslagerung von Lithium aus TCNQ gibt es keine Anzeichen, dass eine TCNQ^{2-} -Schicht sich störend auswirkt. Der hohe Transferwiderstand bei der Reduktion zu neutralem TCNQ wird eher der hohen Elektronenaffinität von TCNQ zugeschrieben.

6.4.2 Redoxpotentiale von TCNQ

Die Bestimmung der Redoxpotentiale von TCNQ aus Feststoffbatterien ist nur bedingt mit CV-Kurven möglich. Daher werden im folgenden Abschnitt die Redoxpotentialdifferenzen von etwa 0,6 V und 1,34 V von LCO gegen TCNQ aus Abb. 98 aus der Kombination einzelner TCNQ- und LCO-Lade-

/Entladekurven jeweils gegen eine Lithiumanode überprüft. Da die Lade-/Entladekurven teilweise starke Steigungen in den „Plateaus“ aufweisen, werden sie nach Formel 8 als dt/dE-Kurven (analog zur differentiellen Kapazität) dargestellt. Plateaubereiche werden nun als Peaks dargestellt. Die Lade-/Entladekurven von TCNQ und LCO wurden beide mit einem Strom von 50 nA aufgenommen. Daraus sollten nur geringe Überspannungen resultieren, die keinen nennenswerten Einfluss auf das Redoxpotential haben.

In Abb. 100 (links) ist eine Peakübersicht von normalisierten dt/dE-Messungen von zwei TCNQ/Li/Au- (schwarz, Peaks 1-3) und LCO/Li/Al-Zellen (rot, Peaks a-b), jeweils mit Feststoffelektrolyt, auf einer gemeinsamen Potentialskala dargestellt. Mit den Differenzen der Redoxpotentiale von der TCNQ- und LCO-Zelle sollen die aus dem CV-Diagramm in Abb. 98 bestimmten Werte verifiziert werden. Die Zusammenfassung zu Paaren wurde anhand gleicher Peakformen entschieden. Zur besseren Übersichtlichkeit der überlappenden Kurven wurden sie in der y-Achse verschoben.

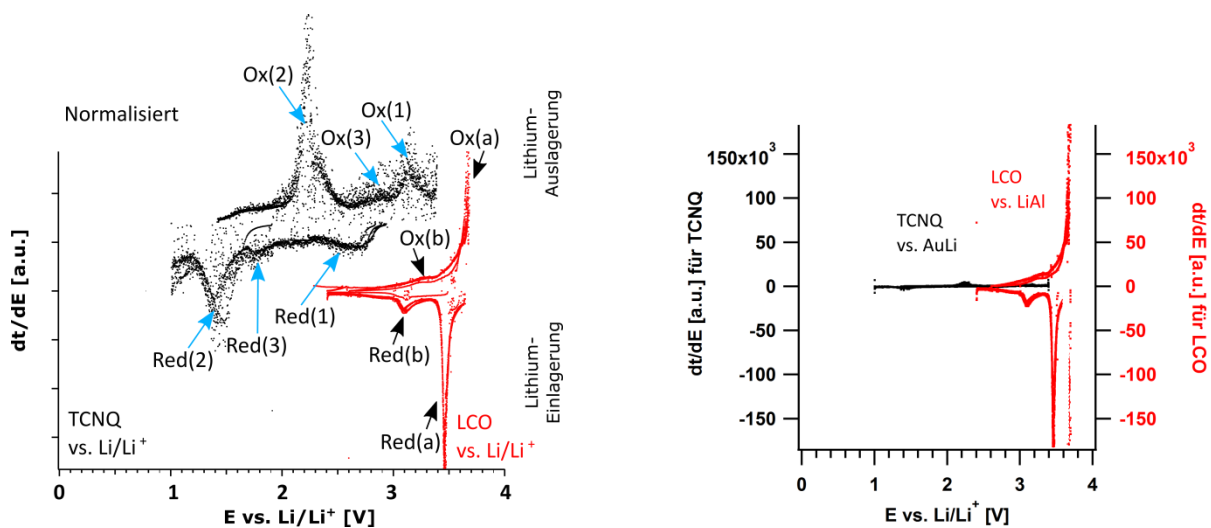


Abb. 100: Normalisierte dt/dE-Kurven von (TCNQ|LiPON|Li|Au) und (LCO|LiPON|Li|Al). Rechts: nicht normalisiert.

Die Redoxpotentiale werden aus dem Mittelwert der Oxidations- und Reduktionspeak-Paare (1-3 für TCNQ und a-b für LCO) abgeschätzt.

Zunächst fällt für die LCO-Zelle das zu geringe Redoxpotential von „a“ bei 3,6 V auf. Aufgrund der Schichtreihenfolge ist auch hier mit einer LiAl-Elektrode zu rechnen, sodass die Potentialwerte der roten Kurve um +0,3 V⁷⁴ korrigiert werden müssen. Für die TCNQ-Zelle ist eine Lithiierung der Gold-elektrode nicht auszuschließen. Dadurch kann das Referenzpotential bei etwa 0,2 V (vs. Li/Li⁺)^{111,112} liegen. Die Potentialwerte der schwarzen Kurve müssten daher um etwa +0,2 V korrigiert werden.

In der dt/dE -Kurve der TCNQ-Zelle werden die Oxidations- und Reduktionspeaks (1) dem ersten ($TCNQ^0 \leftrightarrow TCNQ^{1-}$) und (2) dem zweiten ($TCNQ^{1-} \leftrightarrow TCNQ^{2-}$) Redoxpotential zugeordnet. Das dritte Peak-Paar (3/gelbe Markierungen in Abb. 101) wird aufgrund seiner geringen Größe zunächst nicht betrachtet.

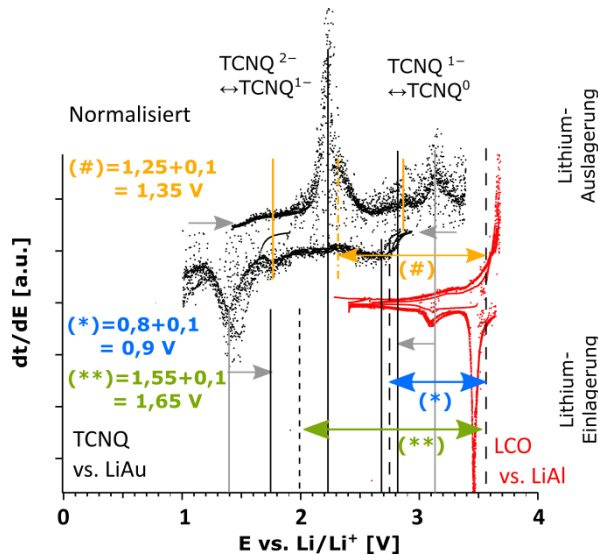


Abb. 101: Abschätzung der Redoxpotentiale einer (LCO|LIPON|TCNQ)-Zelle aus dt/dE -Kurven. Die Potentialdifferenz muss entsprechend den Referenzelektroden angepasst werden (LiAu: +0,2 V vs. Li/Li⁺; LiAl: +0,3 V vs. Li/Li⁺).

Für die TCNQ-Elektrode fallen die hohen Überspannungen von etwa 0,35 V nach dem Laden und Entladen auf (siehe graue Linien und Pfeile in Abb. 101). Unter Berücksichtigung dieser Überspannungen können die Redoxpotentialdifferenzen zwischen LCO und den beiden Elektronentransferprozessen in TCNQ inklusive der Korrektur der jeweiligen Referenzpotentiale um +0,1 V zu 0,9 V (blauer Pfeil/*) und 1,65 V (grüner Pfeil/**) abgeschätzt werden. Als Ursachen für die Überspannungen kommen bei hohen Potentialen die strukturelle Umordnung von flach gestapelten $TCNQ^{1-}$ zu zickzack-förmig geschichteten $TCNQ^0$ -Molekülen in Betracht (siehe auch Abb. 64 in Kapitel 5.3). Bei niedrigen Potentialen behindert die Ausbildung einer $TCNQ^{2-}$ -Schicht die Diffusion von Lithiumionen in tiefere Regionen der TCNQ-Elektrode (vgl. Abb. 66 und Abb. 67 in Kapitel 5.3).

Weitere Abweichungen können daraus resultieren, dass die transferierte Ladung in der TCNQ- und LCO-Elektrode sich stark unterscheidet (vergleiche nicht-normalisierte dt/dE -Kurven in Abb. 100, rechts). In der LCO-Elektrode wird deshalb möglicherweise nicht der erwartete Redoxprozess „a“ bei 3,9 V vs. Li/Li⁺, sondern Redoxprozess „b“ bei einem niedrigeren Potential adressiert, dessen Wert allerdings nicht bekannt ist. Dieser Effekt ist schematisch in Abb. 102 dargestellt.

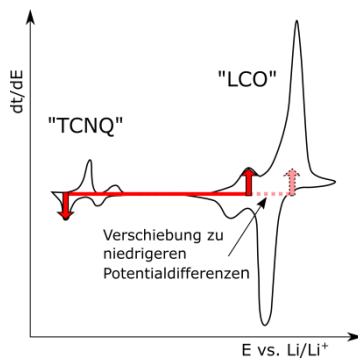


Abb. 102: Symbolbild zur Verschiebung der Redoxpotentiale zu niedrigeren Werten

Werden hier 0,2 V bis 0,3 V als weiterer Korrekturwert angenommen, ergeben sich für die Potentialdifferenzen 0,6 V bis 0,7 für (*) und 1,35 V bis 1,45 V für (**). Das Ergebnis bestätigt die aus der CV-Kurve in Abb. 98 bestimmten Potentialdifferenzen von 0,6 bis 0,7 V und 1,34 V.

Drittes Redoxpotential

In Abb. 101 konnte eine dritte Redoxpotentialdifferenz (#) von 1,05 V bis 1,15 V (inklusive aller oben genannter Korrekturfaktoren) bestimmt werden. Vereinzelt wurde dies auch in CV-Messungen bei Potentialen von etwa 1,1 V festgestellt (vgl. Abb. 113 in Kapitel 6.5.2). Das Redoxpotential bei 1,1 V ist aber nicht in allen Messungen deutlich erkennbar und für TCNQ werden nur zwei Elektronen- bzw. Lithiumionentransfers erwartet. Neben einer ungewollten Nebenreaktion könnte auch die Kristallstruktur des TCNQs als Ursache in Betracht kommen.

In Abb. 104 ist für die Literaturreferenz von Bond et al.²¹ (Zelle Nr. 10) neben 0,7 V auch ein Redoxpotential bei 1,1 V angegeben. Beim Vergleich der XRD-Spektren der TCNQ-Mikrokristalle aus der Veröffentlichung von Bond et al. mit den hier untersuchten TCNQ-Schichten (in Abb. 38 in Kapitel 4.3.3) fallen bei Bond et al. mindestens drei zusätzliche Reflexe bei ca. 11°, 18° und 30° auf, die etwa die gleiche Intensität besitzen sollten wie die (120)- und (220)-Reflexe bei 26° und 28° (vgl. Abb. 103).

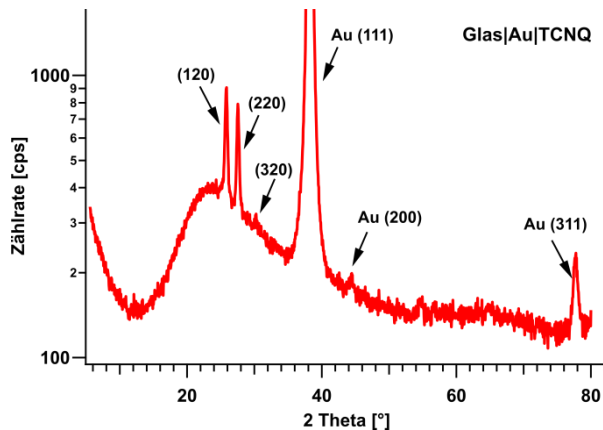


Abb. 103: XRD-Spektrum einer TCNQ-Schicht auf Gold mit den zusätzlichen Reflexen von Bond et al. (Pfeile)

Eventuell ist die Einlagerung von Lithiumionen in die Ebenen der zusätzlichen Reflexe mit dem Redoxpotential bei 1,1 V gekoppelt. Im eigenen XRD-Spektrum sind bei 11°, 18° und etwa 30° (der (320)-Reflex) durch den hohen Untergrund kaum Reflexe zu erkennen. Da das Redoxpotential bei 1,1 V ebenfalls nur schwach zu erkennen ist, liegt der Verdacht nahe, dass eine Korrelation zwischen der Anzahl und der Intensität der Reflexe im XRD-Spektrum mit den Redoxpotentialen besteht. Mit dem Fokus auf der Herstellung funktionierender Dünnschichtbatterien wurde ein Einfluss aus der Kristallstruktur auf die Redoxpotentiale aber nicht weiter vertieft.

Aus der CV-Kurve in Abb. 98 wurden Potentialdifferenzen der (LCO|LiPON|TCNQ)-Dünnschichtbatterie zu 0,6 bis 0,7 V und 1,34 V bestimmt. Unter Annahme des LCO-Redoxpotentials bei 3,9 V gegen Li/Li^+ können daraus die beiden Redoxpotentiale von TCNQ zu 2,6 V und 3,2 bis 3,3 V abgeschätzt werden. Im Vergleich zu den Redoxpotentialen aus Swagelokzellen mit Flüssigelektrolyt mit 2,75 V und 3,1 V sind in Zellen mit Feststoffelektrolyt eine Aufweitung der Redoxpotentialabstände von etwa 0,5 V auf 0,8 V zu bemerken.

Zur Visualisierung sind in Abb. 104 die gemessenen Redoxpotentiale der selbst hergestellten TCNQ-Batterien (Swagelok-Zellen/Flüssigelektrolyt und Dünnschichtbatterien/Feststoffelektrolyt aus Kapitel 6) im Vergleich zu Literaturwerten, welche mit Flüssigelektrolyt gewonnen wurden, aufgetragen. Über dem Doppelstrich stehen ausgewählte eigene TCNQ-Zellen, welche mit Flüssigelektrolyt (Fl.El.), mit dem Hybrid-Ansatz und mit Festkörperelektrolyt (Fk.El.) hergestellt wurden. Zu beachten ist, dass TCNQ in Gegenwart von LCO-Elektroden als Anode fungiert und daher als Gegenelektrode verwendet wurde. Für die TCNQ-Elektrode ändern sich damit auch die Einlagerungsprozesse: gegen eine Lithiumanode liegt $\text{TCNQ}^{0/1-}$ in Abb. 104 bei höheren Potentialwerten als $\text{TCNQ}^{1-/2-}$. In Zellen mit TCNQ-Anode liegt $\text{TCNQ}^{0/1-}$ bei niedrigeren Potentialwerten als $\text{TCNQ}^{1-/2-}$.

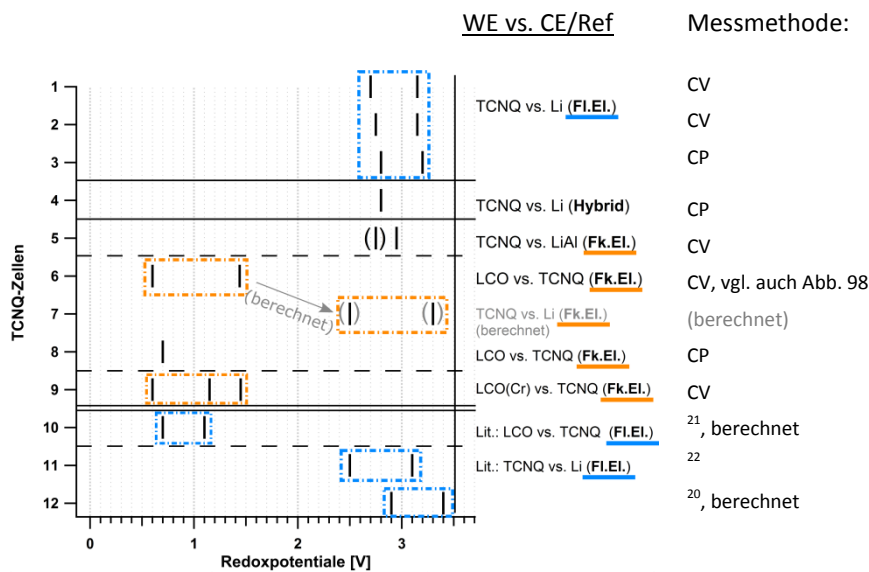


Abb. 104: Vergleich der Redoxpotentiale der verschiedenen TCNQ-Zellen mit Literaturwerten. Gegen LCO fungiert TCNQ als Anode und wurde deshalb in diesen Zellen nicht als Arbeitselektrode (WE) sondern als Gegenelektrode (CE/Ref) verwendet. In einigen Zellen konnte, vermutlich aufgrund hoher Überspannungen, nur ein Redoxpotential beobachtet werden.

In Zelle Nr. 9 wurde vor der LCO-Abscheidung eine Chrom-Haftvermittlerschicht aufgesputtert. Durch den nachfolgenden LCO-Sputterprozess gelangte Chrom in die LCO-Schicht hinein (Näheres dazu im Anhang in Kapitel 11.3). Unterhalb des Doppelstrichs (Zellen Nr. 10-12) sind drei Messungen aus der Literatur zum Vergleich aufgetragen. Da bei diesen Messungen mit Flüssigelektrolyt z.B. Ag/AgNO₃-Referenzelektroden verwendet wurden, wurden zur besseren Vergleichbarkeit die Potentialwerte in Bezug zu einer Lithiummetall-Anode umgerechnet.

Differenzen der Redoxpotentiale

Die Redoxpotentiale der selbst hergestellten Zellen mit Flüssigelektrolyt liegen mit 2,7-2,8 V und 3,1-3,2 V in ähnlichen Potentialbereichen, wie sie in der Literatur genannt werden. Allerdings weisen die Messungen aus der Literatur tendenziell größere Differenzen der Redoxpotentiale auf als die selbst hergestellten Zellen. Die Ursache könnte in unterschiedlichen Morphologien des verwendeten TCNQs liegen. In den Literaturmessungen wurden TCNQ-Kristalle in die Elektroden eingearbeitet. XRD-Messungen des selbst aufgedampften TCNQs zeigen neben einer kristallinen Struktur auch einen amorphen Anteil (vgl. Abb. 103) in den dünnen Schichten. Die höheren Redoxpotential-Differenzen sind daher wahrscheinlich auf die veränderte chemische Umgebung des TCNQs zurückzuführen. Beim Vergleich der Redoxpotentiale zwischen gelöstem TCNQ^{20,21}, TCNQ-Kristallen in Flüssig-

elektrolyt^{22,113} (siehe Zellen 10 – 12 in Abb. 104) und TCNQ-Schichten in Kontakt mit einem Feststoffelektrolyt (eigene Experimente) kann für die Differenzen der Redoxpotentiale in Abhängigkeit der chemischen Umgebung allerdings kein Trend festgestellt werden.

Besonders fällt in Abb. 104 allerdings der signifikant große Abstand von etwa 0,9 V der Redoxpotentiale in den reinen Festkörperbatterien im Vergleich zu den Zellen mit Flüssigelektrolyt (ca. 0,4-0,5 V) auf. Neben dem Einfluss von Überspannungen durch unterschiedliche Elektrolytmaterialien sind auch Einflüsse durch die Morphologie denkbar: eventuell wächst das TCNQ auf einer LiPON-Schicht (in Feststoffelektrolyt-Zellen) anders auf als auf einem Aluminium-Substrat (in Flüssigelektrolyt-Zellen).

6.4.3 GITT

In den Lade- und Entladekurven der Dünnschichtbatterien zeigte sich, dass überwiegend nur geringe Ströme um 50 bis 100 nA aufgeprägt werden konnten, ohne große Überspannungen zu erzeugen. Ursache für ein schnelles Ansteigen von Überspannungen können hohe Grenzflächenwiderstände oder eine geringe Diffusionsfähigkeit der Lithiumkationen innerhalb der Dünnschichtbatterien sein. Daher wurde versucht, mithilfe der galvanostatischen intermittierenden Titrationstechnik (GITT) die Diffusionskoeffizienten von Lithium in einer Dünnschichtbatterie zu bestimmen. Die dazu verwendete (LCO|LiPON|TCNQ)-Zelle ASS38 setzt sich aus einer etwa 275 nm dicken LCO-Schicht (5 Stunden abgeschieden), einer etwa 300 nm dicken LiPON Schicht (2 Stunden abgeschieden) und einer dünnen zwei Minuten abgeschiedenen TCNQ-Schicht (bei einem Kammerdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar) zusammen.

Idealerweise werden GITT-Messungen mit einer metallischen Lithium-Gegenelektrode durchgeführt, die im Vergleich zum untersuchten Elektrodenmaterial ein konstantes Redoxpotential und vernachlässigbare Überspannungen an der Grenzfläche zum Elektrolytmaterial erzeugt. Solch ein Fall liegt in der hier untersuchten Probe mit einer LCO- und einer TCNQ-Elektrode aber nicht vor, d.h. die hier berechneten Diffusionskoeffizienten können nicht einem bestimmten Elektrodenmaterial, sondern nur der Summe der Zellschichten zugeordnet werden, einschließlich der Grenzflächen, die sich zwischen den Einzelschichten ausgebildet haben.

In den theoretischen Grundlagen in Kapitel 3.2.4 wurden zwei Formeln zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten D_{Li} vorgestellt. Die Diffusionskoeffizienten (D_{Li}) des Li^+ werden aus Formel 11 berechnet, welche zur Erinnerung direkt nachfolgend noch einmal dargestellt wird.

$$D_{Li} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_S}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (11)$$

Aus der Literatur sind nur „ideale“ GITT-Messungen mit metallischen Lithiumanoden bekannt. Literaturquellen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für Zellen mit zwei verschiedenen Interkalationselektroden in einer GITT-Messung wurden nicht gefunden. Für die Bestimmung von D_{Li} der Zelle ASS38 kann zudem, aufgrund der kurzen TCNQ-Bedampfungszeit von zwei Minuten, keine Aussage über die Schichtdicke der organischen Schicht getroffen werden. Um trotzdem eine Idee für D_{Li} in den Testzellen zu bekommen, wird der Klammerausdruck $\left(\frac{m_B V_M}{M_B S}\right)^2$ in Formel 11 durch die quadrierte Schichtdicke der LCO-Elektrode angenähert, wohl wissend dass D_{Li} auch von der TCNQ-Elektrode und den Grenzflächen der Feststoffbatterie beeinflusst wird. Zur Berechnung der Diffusionskonstanten des Lithiums werden folgende Parameter verwendet: Dauer des Stromflusses $\tau = 420$ Sek und LCO-Schichtdicke ca. $275 \cdot 10^{-7}$ cm.

ΔE_s und ΔE_t wurden nach dem Schema in Abb. 32 (vgl. auch Abb. 105) aus den GITT-Spektren gewonnen.

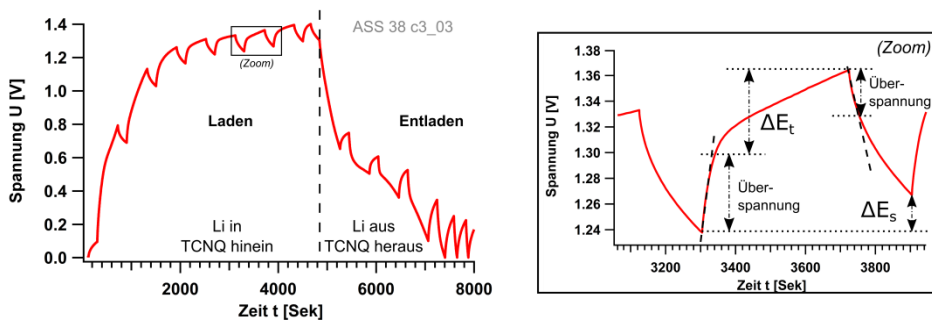


Abb. 105: GITT-Spektrum der Zelle ASS38 ($I=50$ nA, $\tau=420$ Sek, Potentialbereich: 0 V bis 1,4 V)

ΔE_t wird aus der Spannungsänderung während des Strompulses abzüglich der ohmschen Potentialabfälle iR („Überspannung“) erhalten. Diese sind in den GITT-Messungen durch einen Knick während der Lade- oder Entladepulse erkennbar. Aus dem Spannungsverlauf im Spektrum (vgl. vergrößerter Ausschnitt in Abb. 105) können die Überspannungen allerdings nur grob abgeschätzt werden und zusätzlich variieren die ohmschen Potentialabfälle während und nach dem Strompuls. Daher wurden die Diffusionskoeffizienten exemplarisch mit zwei verschiedenen Überspannungswerten berechnet. Durch Änderung der eingesetzten Überspannung oder der LCO-Schichtdicke werden die absoluten Werte, aber nicht der Trend der Diffusionskoeffizienten D_{Li} beeinflusst. Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Schichtdicken, Überspannungen und Unwägbarkeiten durch zwei Interkalationselektroden wird der *Schwerpunkt auf die Entwicklung und nicht auf absolute Werte der Diffusionskoeffizienten* gelegt.

In Abb. 106 sind D_{Li} für ASS38 über der Anzahl an Strompulsen beim Laden (linke Bildhälfte) und Entladen (recht Bildhälfte, schwarz umrandete Dreiecke) aufgetragen. Dreiecke mit der Spitze nach oben

entsprechen den Berechnungen mit höherer Überspannung und Dreiecke mit der Spitze nach unten den Berechnungen mit niedrigerer Überspannung.

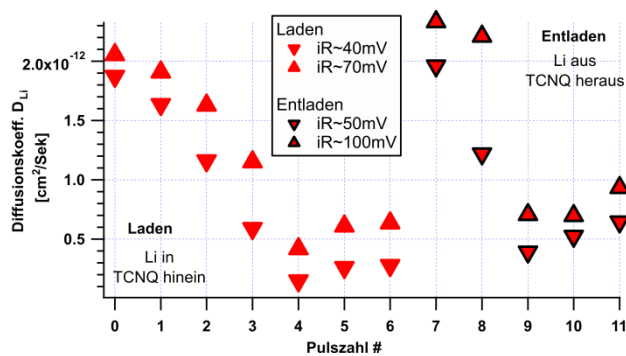


Abb. 106: Diffusionskoeffizienten D_{Li} einer TCNQ-Feststoffbatterie (Min: $1,5 \cdot 10^{-13}$, Max: $2,3 \cdot 10^{-12}$ cm^2/sek). Durch Unsicherheiten bei der Bestimmung der Schichtdicken und Überspannungen können die berechneten Werte für D_{Li} von den tatsächlichen D_{Li} abweichen.

Aus der Auftragung in Abb. 106 ergibt sich beim Laden bzw. bei der Einlagerung von Li^+ in das TCNQ eine Abnahme von D_{Li} etwa um den Faktor 4-5. D_{Li} bildet beim Laden und Entladen gegen Ende einen plateau-ähnlichen Bereich aus.

Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt liefert das Einlagerungsexperiment von Natrium in TCNQ (siehe Kapitel 5.3): Analog zu Natrium wird Lithium beim Laden zunächst in die einfach zu erreichenden freien Plätze zwischen den TCNQ-Molekülen eingelagert. Sind diese Kanal-Strukturen gefüllt, werden die Lithiumionen in die Zwischenebenen eingelagert. Diese Einlagerung wird aber durch die mit Lithium-Ionen belegten „Zubringer“-Kanäle behindert, sodass der Diffusionskoeffizient sinkt (vgl. Abb. 64 in Kapitel 5.3).

Dass die Verringerung der Diffusionskoeffizienten beim Laden der Zelle mit der LCO-Elektrode zusammenhängt, wird ausgeschlossen, da nach Xie et al. die Erniedrigung des Li-Gehalts in LCO (beim Laden einer Zelle) zu einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten führt¹¹⁴. Xie zeigt für LCO, dass die Diffusionskoeffizienten von der Struktur des Materials abhängen – daher wird dies auch als Möglichkeit für TCNQ angesehen.

Beim Entladen werden zunächst die Lithium-Ionen aus den Kanälen im TCNQ entnommen. Sind die Kanäle leer, können auch die Lithium-Ionen aus den Zwischenebenen wieder heraus diffundieren. Durch die sterische Hinderung zwischen den TCNQ-Molekül-Schichten oder die Elektronendichte am Kohlenstoff-Sechsring (in der Mitte des TCNQ-Moleküls) ist es gut denkbar, dass die Lithium-Ionen nur eine geringe Triebkraft zur Entfernung aus den Zwischenebenen erfahren. Dies wird beim Entladen der Feststoffbatterie in Abb. 106 mit einer erneuten Verringerung des Diffusionskoeffizienten beobachtet. Aufgrund der ähnlichen Entwicklung der Werte beim Entladen im Vergleich zum Laden

werden die Diffusionskoeffizienten im Bereich von $1,5 \cdot 10^{-13}$ bis $2,3 \cdot 10^{-12}$ cm^2/Sek dem TCNQ zugeordnet. Ein Vergleich der eigenen D_{Li} -Werte mit Literaturwerten zeigt, dass sie in Bereichen ähnlicher Größenordnungen liegen wie die Diffusionskoeffizienten von LCO-Elektroden ($6 \cdot 10^{-14}$ bis 10^{-12} cm^2/Sek für 300 nm dicke LCO-Schicht mit bevorzugter (003)-Orientierung¹¹⁴ und etwa 10^{-11} cm^2/Sek für gesputterte 500-1000 nm dicke LCO-Schichten¹¹⁵).

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten D_{Li} in Kombination mit den vorgestellten Einlagerungsmechanismen von Lithium in TCNQ unterstützen rückwirkend die Erklärungsansätze zur Zunahme der Transferwiderstände (in Kapitel 6.4.1), die im Na-Einlagerungsexperiment postulierte Ausbildung einer TCNQ²⁻-Schicht (Kapitel 5.3) sowie die daraus resultierenden Folgen zunehmender Überspannungen in bestimmten Spannungsbereichen (in Kapitel 6.3).

Neben den angesprochenen ionischen Ursachen für die geringen aufprägbaren Ströme um 50 nA bis 100 nA sind auch einige elektronische Effekte möglich. So kann in der TCNQ-Elektrode der Ladungstransfer durch Polaronentransport gehemmt werden. Ebenfalls ist zu berücksichtigen, dass in hochinterkalierten Bereichen¹¹⁶ des TCNQ sich vermutlich elektrisch isolierende Bereiche ausbilden, die den Ladungstransfer behindern und hohe Überspannungen verursachen können.

6.4.4 ASS mit unterschiedlichen TCNQ-Schichtdicken und Zyklenstabilität der Zellen

Die LCO-haltigen Dünnschichtbatterien wurden in der Grundzusammensetzung mit TCNQ-Elektrode meist in folgender Schichtabfolge hergestellt: ($\text{LCO}_{100-150 \text{ nm}} | \text{LiPON}_{300 \text{ nm}} | \text{TCNQ}_{70-1900 \text{ nm}}$). Bei der elektrochemischen Untersuchung der TCNQ-Dünnschichtbatterien fallen die allgemein niedrigen Kapazitäten der Zellen auf (siehe Kapitel 6.3). In diesem Kapitel werden Testzellen mit unterschiedlichen TCNQ-Schichtdicken miteinander verglichen, um einerseits zu evaluieren, ob die Schichtdicke und damit z. B. niedrige elektrische (ionische und elektronische) Leitfähigkeiten eine Ursache für niedrige Batteriekapazitäten sind und andererseits, ob Lithium irreversibel in TCNQ eingelagert wird. Eine irreversible Einlagerung würde in sehr dicken TCNQ-Schichten viel stärker ins Gewicht fallen als in dünnen TCNQ-Schichten und eine niedrigere Lade-/Entladeeffizienz zur Folge haben. Daher wird nachfolgend die Zyklisierung mit konstanten Strömen von Testzellen mit unterschiedlichen TCNQ-Schichtdicken genauer betrachtet. Die Schichtzusammensetzung der Zellen ist in Tabelle 3 angegeben. Die Schichtdicke des TCNQs variiert von etwa 70 nm (in den Zellen 24c4, 33c3 und 37c4) bis 1900 nm (in Zelle 12c1). Eine Besonderheit der Testzelle mit der dicksten TCNQ-Schicht ist, dass die Kapazität theoretisch durch die LCO-Elektrode beschränkt wird. Da trotz des großen TCNQ-Elektrodenvolumens nicht die volle Kapazität des LCOs gemessen werden konnte (siehe später Tabelle 4)

wird ASS12 weiter für den Schichtdickenvergleich verwendet. In Zelle 30c3 wurde anstelle von LCO eine metallische Lithiumschicht aus einem Lithium-Dispenser dünn aufgedampft. In den beiden rechten Spalten von Tabelle 3 sind die theoretischen Kapazitäten der LCO- und TCNQ-Elektrode angegeben. Die die Kapazität begrenzende Elektrode ist durch einen schwarzen Schriftzug markiert. Für die Berechnung der theoretisch erreichbaren Kapazität werden folgende spezifische Kapazitäten angenommen: LCO: $70 \mu\text{Ah}/(\mu\text{m}\cdot\text{cm}^2)$, TCNQ: ca. $35 \mu\text{Ah}/(\mu\text{m}\cdot\text{cm}^2)$ (nach Formel 12).

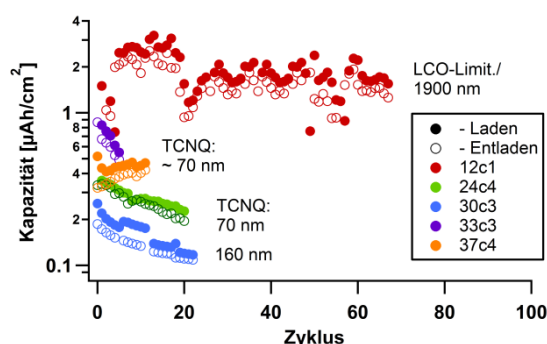
Tabelle 3: Schichtparameter der in Abb. 107 verglichenen Dünnschichtzellen (ASS). In ASS30 wurde LCO durch eine aufgedampfte Li-Elektrode mit unbekannter Schichtdicke ersetzt.

ASS	LCO [nm]	LiPON [nm]	TCNQ [nm]	Theoret. Kapazität - Limit [$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$]	
12 c1	~ 110	~ 300	1900	LCO: 7,7	TCNQ: 66,5
24 c4	90	~ 300	70	LCO: 6,3	TCNQ: 2,45
30 c3	Li: n. a.	~ 300	~ 160	N.A.	TCNQ: 5,6
33 c3	~ 330	1200	vermutl. 70	LCO: 23,1	TCNQ: 2,45 (~)
37 c4	~ 220	600	vermutl. 70	LCO: 15,4	TCNQ: 2,45 (~)

In den Zellen ASS33 und ASS37 konnte die Dicke der TCNQ- und LCO-Schichten, durch eine passgenaue Überlagerung der TCNQ- und LCO-Elektroden, nicht differenziert werden. Anhand der Bedampfungszeit und des Prozessdrucks (während der Deposition von TCNQ) in der Depositionskammer wird eine ähnliche Schichtdicke und damit auch eine ähnliche Kapazität wie bei ASS24 erwartet.

In Abb. 107 (links) sind die Kapazitäten (in $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$) der in Tabelle 3 aufgeführten Zellen über der Zyklenzahl aufgeführt. Die entsprechenden Maximal-Messbedingungen während der Zyklisierung (z. B. höchstes Spannungsintervall) sind in der Tabelle, rechts in Abb. 107, angegeben.

Die Anzahl an aktivierten Redoxprozessen wird aus den erkennbaren Plateaus der galvanostatischen Messungen abgelesen. Mit den in Tabelle 3 aufgeführten Zellen wurden keine CV-Messungen durchgeführt, um die Zellen nicht unnötig hohen Belastungen auszusetzen.



ASS	Spannung U	Strom I	Plateaus
12	0,6 – 1,3 V	$\pm 100 \text{ nA}$	1x breit
24	0,3 – 1,0 V	$\pm 50 \text{ nA}$	1-2
30 vs. Li	1 – 3,5 V	$\pm 50 / 50 / 100 / 150 \text{ nA}$	2x, *
33	0,3 – 1,0 V	$\pm 50 \text{ nA}$	1x
37	0,3 – 1,6 V	$\pm 1 \mu\text{A} / 50 \text{ nA}$	ca. 2x

Abb. 107: Kapazitäten von Dünnschichtbatterien mit unterschiedlichen TCNQ-Schichtdicken. Rechts: die Konditionen der Lade-Entlademessungen; (*:OCV-Messungen deuten eine hohe Selbstentladung an); Gefüllte Marker repräsentieren Kapazitäten aus Ladekurven, leere Marker entsprechend aus Entladekurven.

Die höchste auf die Fläche normierte Entladekapazität von etwa $2,3 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ zeigt in Abb. 107 die Zelle 12c1 mit der größten TCNQ-Schichtdicke von etwa 1900 nm. Nach sechzig weiteren Zyklen verringert sich die mittlere spezifische Kapazität auf etwa $1,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. Die Zellen mit den niedrigsten TCNQ-Schichtdicken liegen nicht am unteren Rand der Kapazitäten, sondern sie bilden mit $0,3$ bis $0,9 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ das Mittelfeld. Die niedrigste Kapazität von $0,2 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ besitzt die Zelle mit Lithiumanode und 160 nm dicker TCNQ-Schicht.

ASS12 zeigt zwar mit Abstand die höchste Kapazität, liegt aber mit einer theoretisch möglichen Kapazität von $7,7 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ (etwa 30 % der theoretischen Kapazität der LCO-Elektrode) noch weit unterhalb ihrer Möglichkeiten. Da auch unterschiedliche TCNQ-Schichtdicken anscheinend keinen Einfluss auf die erreichbare Zellkapazität haben, entsteht der Eindruck, dass nur eine dünne grenzflächen-nahe TCNQ-Schicht mit Lithium interkaliert wird.

In Tabelle 4 sind die theoretisch möglichen Kapazitäten der begrenzenden Elektrode (aus Tabelle 3) neben den Entladekapazitäten des ersten und letzten Lade-/Entladezyklus aufgetragen.

Tabelle 4: Vergleich der theoretischen Kapazitäten mit den gemessenen Entladekapazitäten aus dem ersten und letzten Zyklus in Abb. 107

ASS	Kapazität [$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$]	
	theoretisch	Gemessen / Entladung
12 c1	LCO: 7,7	2,3 - 1,3
24 c4	TCNQ: 2,45	0,34 - 0,2
30 c3	TCNQ: 5,6	0,19 - 0,1
33 c3	<i>ähnlich 24 c4</i>	0,86 - 0,49
37 c4	<i>ähnlich 24 c4</i>	0,32 - 0,42

Die Spannungsbereiche, in denen die Zellen zyklisiert wurden, lassen eigentlich nur für die Zellen ASS30 und ASS37 ein zweites Redoxpotential zu. Zellen mit zwei Redoxpotentialen sollten eine höhere Kapazität aufweisen als solche mit nur einem Redoxpotential. Ein Blick in Tabelle 4 zeigt aber, dass dies mitnichten der Fall ist. Bei den Zellen ASS24 und ASS33, welche im gleichen Spannungsintervall ($0,3 - 1 \text{ V}$) mit dem gleichen Strom von 50 nA zyklisiert wurden, wird kein zweites Plateau bzw. kein zweiter Redoxprozess festgestellt. Dennoch wird eine bis zu doppelt so hohe Kapazität gemessen wie in den Zellen ASS30 und ASS37. Es entsteht der Eindruck, dass der zweite Redoxprozess durch irreversible Einlagerung z. B. bei der Bildung von TCNQ^{2-} -Schichten mit einer Reduktion der Entladekapazität gekoppelt ist. Die Auftragung der Entlade-/Ladeeffizienzen der fünf untersuchten Zellen in Abb. 108 zeigt entgegen der aufgestellten These allerdings keine besonders niedrige Effizienz für die Zellen ASS30 und ASS37.

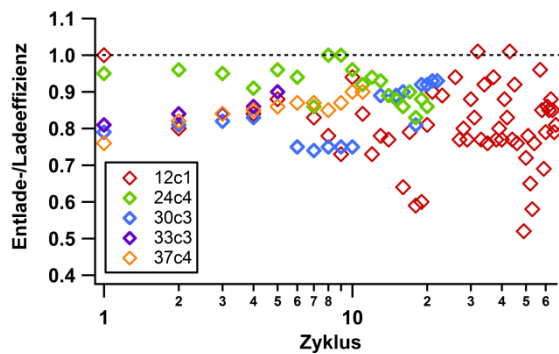


Abb. 108: Effizienzen von Dünnschichtbatterien mit unterschiedlichen TCNQ-Schichtdicken (zwecks Übersichtlichkeit auf einer logarithmischen Skala)

Die Entlade-/Ladeeffizienzen liegen für alle Zellen in einem breiten Bereich von 75 – 95 % (vgl. auch Abb. 96 in Kapitel 6.3). Die Effizienz von ASS24, der Zelle mit der dünnsten LCO- und der dünnsten TCNQ-Schicht, gehört mit Werten von über 90 % mit zu den besten Zellen.

Zyklusstabilität mit TCNQ-Elektroden

Zur besseren Vergleichbarkeit der gemessenen Kapazitäten mit Literaturwerten wurden in Abb. 109 von den Zellen ASS12, ASS24 und ASS30 die spezifischen Kapazitäten berechnet.

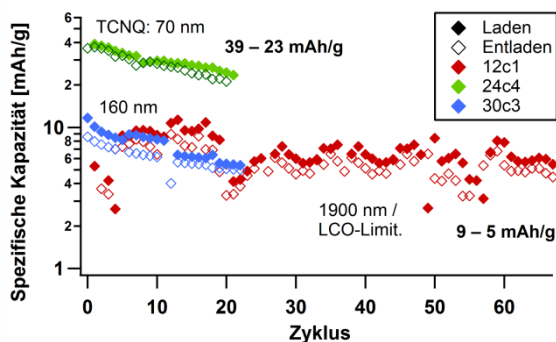


Abb. 109: Spezifische Kapazitäten von Dünnschichtbatterien mit unterschiedlich dickem TCNQ. Rot: 1900 nm TCNQ, blau: 160 nm TCNQ, grün: 70 nm TCNQ.

Bei der Bestimmung der spezifischen Kapazität wird das gesamte Elektrodenmaterial berücksichtigt, einschließlich des durch die TCNQ²⁻-Schichten abgeschirmte, vermeintlich unberührte, zum Stromableiter hin gelegene nicht-interkalierte TCNQ. Dies reduziert die berechneten spezifischen Kapazitäten des interkalierten TCNQs auf Werte bis etwa 10 mAh/g. Lediglich Zelle 24c4 mit einer der dünnsten TCNQ-Schichten von 70 nm erreicht zu Beginn eine spezifische Kapazität von 39 mAh/g. Dies entspricht etwa 15 % der theoretisch erreichbaren spezifischen Kapazität von 260 mAh/g. Innerhalb von 20 Zyklen reduziert sich die spezifische Zellkapazität auf ca. 23 mAh/g bzw. auf 9 % der Anfangs-

kapazität. In Annahme eines linearen Kapazitätsverlusts entspricht dies in jedem Zyklus einer Reduzierung der Kapazität auf ca. 97,4 %. Für die anderen beiden Zellen werden ähnliche Faktoren von 97 bis 99 % (für die dickste TCNQ-Schicht) berechnet. Die Schichtdicke zeigt keinen deutlichen Einfluss auf die Zyklenstabilität.

Eine Ursache für die allgemein niedrigen erreichbaren Kapazitäten kann, wie bereits mehrfach genannt, die Bildung einer TCNQ²⁻-Schicht sein.

Effizienzen von 75-95 % bedeuten den Verlust von aktivem Lithium in den Zellen – dies erklärt aber nicht, warum schon im ersten Zyklus nur etwa 10 % der Entladekapazität erreicht werden. Auf ITO-Substrate abgeschiedene TCNQ-Filme, auf die Lithium langsam bzw. in mehreren kurzen Schritten abgeschieden wurde, zeigten auf der Vorder- und Rückseite die gleichen grünen Farbänderungen (durch Mischung von gelbem TCNQ⁰ und blauem TCNQ¹⁻¹¹⁶). Eine TCNQ-Schicht, auf die in kurzer Zeit eine hohe Menge an Lithium abgeschieden wurde, zeigte auf der Vorderseite eine dunkelblaue Farbe, während die Rückseite weiterhin die gelbe Farbe des TCNQ⁰ zeigte (vergleiche Abb. 67 in Kapitel 5.3). Dies stützt die These, dass sich bei schneller Einlagerung einer größeren Menge Lithium in TCNQ an der Lithiumfront eine Sperrschicht ausbildet, welche die Diffusion und Drift der Lithiumkationen durch eine geringe Kinetik behindert. Durch diese Sperrschicht wird das für Lithiumkationen verfügbare Volumen im TCNQ begrenzt, was eine niedrigere Kapazität als die theoretische Kapazität zur Folge haben könnte.

Messtechnische Ursachen für niedrige Kapazitäten relativ zu den theoretischen Kapazitäten können in der Umrechnung der Kapazität von $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ in mAh/g in der Schichtdickenmessung und in der als konstant angenommenen Dichte liegen. Die Schichtdicken wurden überwiegend im Kantenbereich gemessen oder konnten für TCNQ aufgrund der geringen Schichtdicke nach kurzen Bedampfungszeiten aus der Differenz von Gesamtdicke des Schichtstapels und der übrigen Schichtdicken des LCO, LiPON und der Goldkontakte berechnet werden. Da die LCO- und TCNQ-Elektrode idealerweise genau übereinander angeordnet sind, ist eine Trennung der Schichtdicken nicht in jedem Fall eindeutig. Die Abschätzung der Schichtdicke aus Depositionsraten und der Depositionszeit war nicht möglich, da die Depositionsrate des TCNQs vom Füllstand der Verdampfungsquelle abhängt. Bei einem hohen Quellenfüllstand wird das organische Material mit einem weitgewinkelten Molekularstrahl auf dem Substrat abgeschieden. Bei niedrigem Quellenfüllstand mit einem schmalgewinkelten Strahl wird eine ähnliche Menge auf einer kleineren Fläche verteilt, d. h. die Depositionsrate fällt höher aus. In die Umrechnung der Einheiten der Kapazität geht auch die Dichte des Materials mit ein. Diese wird aus Mangel an Literaturwerten von lithiuminterkaliertem TCNQ als konstant angenommen. Die XPS-Messungen der Einlagerungsexperimente mit Lithium oder Natrium in TCNQ zeigen aber mit der

Dämpfung der Substratmissionen eine Erhöhung der Dichte des interkalierten TCNQs (vergleiche Abb. 59 in Kapitel 5.3).

6.4.5 Entlade-/Lade-Effizienz in Abhängigkeit des aufgeprägten Stroms

Eine (LCO|LiPON|Li)-Referenzzelle wurde mit unterschiedlichen Strömen geladen und entladen (siehe Abb. 110). Für Ströme über 100 nA reduziert sich, wie in der Literatur bereits beschrieben²⁷, aufgrund höherer Überspannungen die Kapazität der Batterie. Allerdings steigt dabei die Entlade-/Lade-Effizienz der Zelle an. Vermutlich wird dieser Effekt dadurch ausgelöst, dass bei hohen aufgeprägten Strömen Nebenreaktionen, welche nur geringe Ströme benötigen, einen geringen Anteil des Gesamtstroms ausmachen und somit vernachlässigbar werden. Der Ladungstransfer beim Laden und Entladen gleicht sich zunehmend an, sodass die Effizienz insgesamt steigt. Wird der Strom wieder verringert, nimmt der Anteil der Nebenreaktionen am Gesamtstrom zu und die Entlade-/Lade-Effizienz der Zelle nimmt wieder ab. Mögliche Seitenreaktionen sind z. B. chemische Reaktionen an allen Grenz- und Oberflächen der Dünnschichtbatterien. So ist die Diskussion um Nebenreaktionen in Feststoffbatterien nicht auf Zellen mit TCNQ-Elektrode beschränkt, sondern muss allgemein für Dünnschichtbatterien geführt werden.

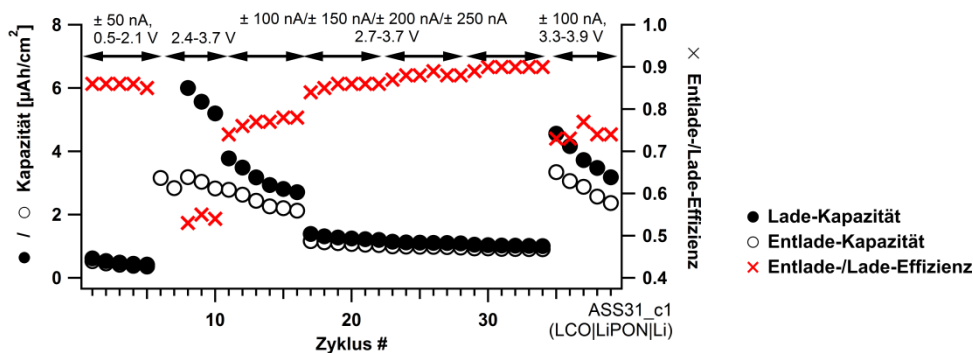


Abb. 110: Bei höheren Strömen steigt die Entlade-/Lade-Effizienz von Dünnschichtbatterien und die Lade- und Entladekapazitäten gleichen sich an.

6.4.6 Empirische Trends der TCNQ-Modellzellen und -Feststoffbatterien

Mit Swagelok-Zellen und Dünnschichtbatterien wurden zwei verschiedene Arten von Zellen hergestellt. Mit Swagelok-Zellen konnten die ersten Zellen zur qualitativen Analyse des TCNQs als Elektrodenmaterial präpariert werden. In Kombination mit flüssigem Elektrolyt zeigten die Zellen ein starkes Auflösungsverhalten, das eine Zyklierung einer Zelle mit Dünnschichtelektroden über mehr

als etwa zehn Lade-/Entladezyklen kaum ermöglichte.

Die Feststoff-Dünnschichtbatterien zeigten keinerlei Auflösungserscheinungen der TCNQ-Elektrode. Im Betrieb der Dünnschichtbatterien sollten hohe Überspannungen möglichst vermieden werden. Da aufgrund des Ionentransfers durch einen Festkörperelektrolyt und über Festkörpergrenzflächen im Vergleich zu Flüssigelektrolyt verringerte ionische Leitfähigkeiten vorliegen, wurden die Zellen nur mit Strömen von etwa 50 bis 100 nA zyklert. Eventuell ist es den niedrigen Strömen mit niedrigeren Überspannungen zu verdanken, dass die spezifischen Kapazitäten der Dünnschichtbatterien in der gleichen Größenordnung oder darüber liegen wie die der Swagelok-Zellen mit Flüssigelektrolyt oder mit dem Hybrid-Ansatz. Allerdings wird die Entlade-/Ladeeffizienz durch die niedrigen Ströme kleiner gehalten als sie mit größeren Strömen sein könnte.

In der vorliegenden Arbeit lag der Fokus auf der Herstellung von Batterie-Test-Zellen und weniger auf der Optimierung einzelner funktionaler Schichten, weshalb keine gezielte Variation der verschiedenen Prozessparameter durchgeführt wurde. Aus der Vielzahl an verwendeten Prozessparametern der hergestellten Dünnschichtbatterien können aber dennoch einige Trends herausgelesen werden:

Spezifische Kapazität:

- Die höchste spezifische Kapazität von bis zu 39 mAh/g wurde nur mit der dünnsten TCNQ-Schicht von etwa 70 nm erreicht. Die LiPON- und LCO-Schichtdicken zeigen keinen eindeutigen Einfluss auf die spezifische Kapazität.

Entlade-/Lade-Effizienz:

- Die höchsten maximalen Effizienzen werden mit LCO-Schichten erreicht, die 180 Minuten abgeschieden wurden. Hohe Temperaturen ab 550 °C bei der LCO-Abscheidung begünstigen hohe Effizienzen über 90 %.

Zell-Kapazität:

- Hohe Temperaturen ab 550 °C bei der LCO-Abscheidung führen zu höheren maximalen Zell-Kapazitäten von über 1 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$.
- 300 nm dicke LiPON-Schichten (bzw. 120-minütige Abscheidungen) führen zu höheren Kapazitäten. Das eingesetzte LiPON konnte in der XPS meistens ohne Neutralisator vermessen werden, allerdings zeigten sich in Dünnschichtbatterien nur selten Kurzschlüsse. Das bedeutet, dass in der XPS kleine Ströme, welche der positiven Aufladung der Oberfläche entgegenwirken, durch die LiPON-Schicht abfließen können, Ströme größer als 50 bis 100 nA aber blockiert werden.

-
- Für TCNQ-Schichten von 300 bis 2000 nm Dicke wurden die höchsten Kapazitäten von etwa 1,5 bis 2,5 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ erreicht, obwohl es bei der Variation der TCNQ-Schichtdicke keinen Einfluss auf die Zellkapazität zu geben scheint. Denkbar ist ein Einfluss durch die Morphologie des TCNQs bei unterschiedlichen Schichtdicken.

Überspannungen:

- Eine Korrelation zwischen der TCNQ-Schichtdicke und der Überspannung der Zellen kann nicht ausgemacht werden.

6.5 Weitere Untersuchungen der Feststoffbatterien

Neben elektrochemischen Messungen wurden an den Feststoffbatterien auch Untersuchungen mittels Sekundärionenmassenspektrometrie, rein optisch mit einem Lichtmikroskop und mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) im Hinblick auf Veränderungen beim Zyklieren der TCNQ-Elektroden durchgeführt.

6.5.1 SIMS-Messungen von Dünnschichtbatterien

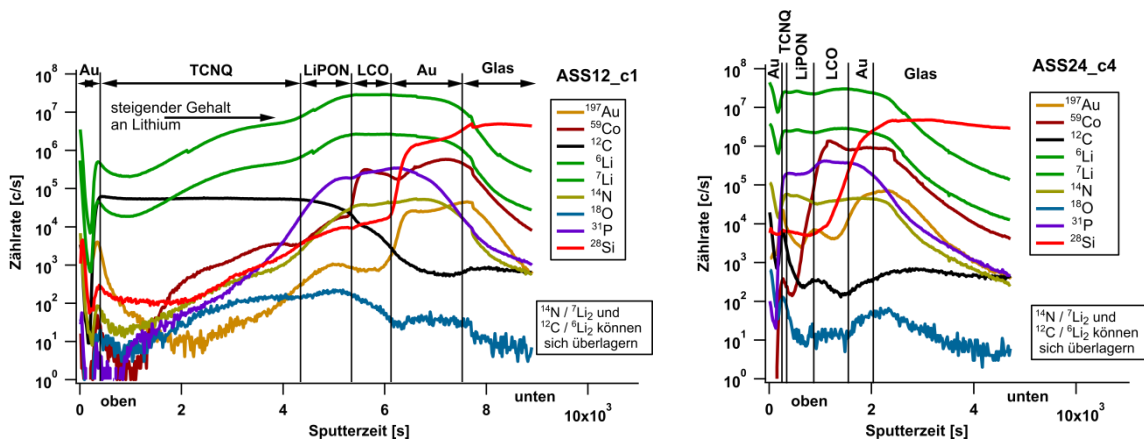
Mit der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) wurden nach Abschluss der elektrochemischen Charakterisierung einige Dünnschichtbatterien auf ihren Schichtaufbau hin untersucht. Mit der Messung soll zum einen überprüft werden, ob es an Grenzflächen unterschiedlicher Schichten, z. B. bei der Sputter-Deposition durch Material-Durchmischungen, zu Abweichungen der tatsächlich vorhandenen Schichten gekommen ist und ob sich, beispielsweise während der Aufheiz- und Abkühlphasen in Gasatmosphäre, unerwartete (Oxid-)Zwischenschichten ausgebildet haben, die die Leistungsfähigkeit der Batterien begrenzen.

Für die SIMS-Messungen wurden die Proben mit negativen ^{16}O -Sauerstoffionen beschossen. Die positiven Sekundärionen wurden für die in Abb. 111 gezeigten SIMS-Spektren detektiert.

In SIMS-Messungen werden die Sekundärionen nach ihren Atommassen sortiert und nach dem Masse-Ladungs-Verhältnis detektiert. Die Sekundärionen bestehen dabei nicht ausschließlich aus einzelnen Atomen, sondern teilweise auch aus kleinen Clustern (z.B. Li_2^+). So können sich, aufgrund gleicher Massen, ^{12}C und $2 \times ^6\text{Li}$ ($^6\text{Li}_2$) sowie ^{14}N und $2 \times ^7\text{Li}$ ($^7\text{Li}_2$) in den SIMS Spektren überlagern. Die Dünnschichtbatterien wurden vollständig durchsputtert. Dies ist auch am Anstieg der ^{28}Si -Konzentration des Glassubstrats zu erkennen. Konzentrations sprünge im Bereich einer Zählrate von 10^6 sind

auf ein Umschalten zwischen unterschiedlichen Detektorsystemen zurückzuführen und daher zu vernachlässigen.

Unterhalb der Spektren sind jeweils die aus den Depositionsparametern abgeschätzten und teilweise gemessenen Schichtdicken angegeben. Anhand der Konzentrationsänderungen wurde der Schichtverlauf in den SIMS-Spektren rekonstruiert (über den Spektren in Abb. 111 durch Pfeile und die jeweilige Schichtbezeichnung markiert). Die Oberseite der Dünnschichtbatterien ist bei niedrigen Sputterzeiten (am linken Rand der Spektren) zu finden.



ASS12: Au (200 nm) | TCNQ (1900 nm) | LiPON (300 nm) | LCO (110 nm) | Au (128 nm) | ASS24: Au (100 nm) | TCNQ (70 nm) | LiPON (300 nm) | LCO (90 nm) | Au (100 nm)

Abb. 111: SIMS-Spektren der Dünnschichtbatterien ASS12/24, jeweils mit den einzelnen Schichtdicken. Aus den Konzentrationsverläufen der einzelnen Elemente wurde die jeweilige Schichtreihenfolge abgeschätzt (markiert durch vertikale schwarze Linien).

In der Zuordnung der Schichten zu den SIMS-Spektren fällt auf, dass die Schichteinteilung nur in geringem Maße mit den angegebenen Schichtdicken in Einklang zu bringen ist. Die gemessenen Zählraten der verschiedenen Elemente erreichen, entgegen der Erwartung, teilweise vor und nach der eigentlichen Schicht höhere Werte. Im Herstellungsprozess der Dünnschichtbatterien werden die Schichten, welche sich auf der rechten Seite der SIMS-Spektren befinden, zuerst abgeschieden. Durch Aufspüttern weiterer Schichten wird die bereits abgeschiedene Schicht teilweise aufgeraut oder oberflächennahe Atome werden durch den Ionenbeschuss teilweise wieder abgelöst und lagern sich zu einem späteren Zeitpunkt wieder auf der Oberfläche ab. So ist die Bildung eines Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche zu einem aufgesputterten Material möglich, der sich in den SIMS-Spektren links von der eigentlichen Schicht bemerkbar macht.

Durch den Beschuss mit den Primärionen während der SIMS-Messungen werden Sekundärionen nicht nur von der Oberfläche abgelöst, sondern teilweise auch tiefer in das Restmaterial hineingetrieben. Dies hat zur Folge, dass Elemente einer bestimmten Schicht auch aus größeren Tiefen, d. h. in

einem SIMS-Spektrum weiter rechts, detektiert werden können, als es die Schichtposition eigentlich erwarten lässt. Dies führt ebenfalls zu geringen Abweichungen zwischen der gemessenen bzw. berechneten Schichtdicke und der durch die vertikalen schwarzen Striche markierten abgeschätzten Dicke.

In den SIMS-Spektren ist jeweils am linken Rand der Spektren ein starker Abfall aller Kurven zu beobachten. Diese Entwicklung wird einem technischen Effekt der SIMS-Messung und nicht z. B. einem Anstieg des Lithiumgehalts an der Oberfläche zugeschrieben, da sonst der Siliziumgehalt an der Oberfläche nicht erklärbar wäre.

In der in Abb. 111 dargestellten Zelle ASS12 ist, vom oberen Gold-Stromableiter (links) her gesehen, ein stufenartiger Anstieg des Lithiumgehalts (grüne Kurve) in der TCNQ-Elektrode zu erkennen. Nach dem ersten Drittel der TCNQ-Schicht steigt der Lithiumgehalt im zweiten Drittel bis zum Erreichen eines plateau-ähnlichen Bereichs an. Dies zeigt, dass sich Lithium nicht homogen im TCNQ verteilt, sondern dass sich zwei getrennte Bereiche mit unterschiedlichen Lithiumkonzentrationen ausbilden. Dies passt zu der Annahme, dass sich beim Einlagern von Lithium in TCNQ Schichten von TCNQ^{2-} ausbilden. Für die nachfolgende Untersuchung der elektronischen Struktur und für die Abschätzung möglicher Ursachen für eine geringe Batterie-„Performance“ ist die mögliche Ausbildung einer weiteren Grenzfläche innerhalb der TCNQ-Elektrode (zwischen niedrig- und hochinterkaliertem Bereich) zu berücksichtigen. So können für die Vorder- und Rückseite dicker TCNQ-Elektroden z.B. unterschiedliche elektronische Eigenschaften erwartet werden, welche sich eventuell auf die Leistung und/oder die Kennwerte der Zelle auswirken.

6.5.2 Optimierung der Dünnschichtbatterien mit Chrom-Haftvermittler

In REM-Messungen der Feststoffbatterien wurden häufig Teilablösungen des unteren Gold-Stromableiters festgestellt. Durch eine zusätzliche Chromschicht zwischen Gold und Glas konnte die Haftfestigkeit deutlich verbessert und die Blasenbildung im Kreuzungsbereich der Stromableiter (bzw. im Bereich der Elektroden) verringert werden (siehe Abb. 112, links ohne Chrom-, rechts mit Chromschicht). Die ausführlichere u. a. elektrochemische Untersuchung der chromhaltigen Feststoffbatterien ist im Anhang in Kapitel 11.3 zu finden.

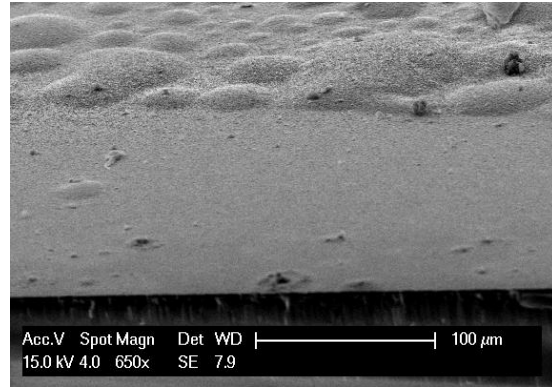
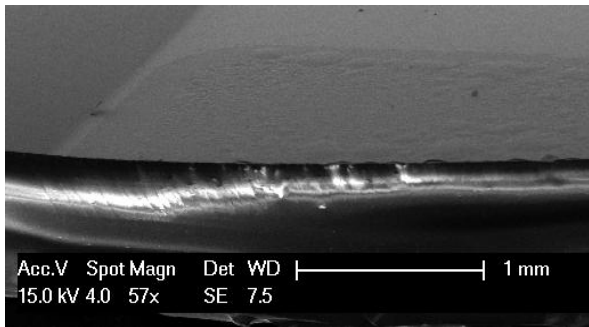


Abb. 112: Feststoffbatterie ohne (links) und mit Chrom-Haftvermittlerschicht (rechts). Die Bruchkante der Proben durchläuft jeweils die aktive Elektrodenfläche.

Ohne Chromschicht ist nahe der Bruchkante eine Aufräumung der Oberfläche durch die Teilablösungen zu erkennen. Mit der Chromschicht wurden die Ablösungen verringert. In Abb. 112 (rechts) treten sie nur noch im oberen Bereich außerhalb der Elektrodenflächen auf.

XPS-Messungen von Zellen mit einer Chrom-Gold-Schichtabfolge offenbarten allerdings eine Verunreinigung der LCO-Schicht mit bis zu 6 % Chrom. CV-Diagramme dieser Zellen zeigen in Abb. 113 im Vergleich zu den chromfreien Zellen eine ausgeprägtere Struktur mit einem dritten Redoxpotential bei etwa 1,1 V. XRD-Spektren von TCNQ sprechen für die Struktur des TCNQs als Ursache für das dritte Redoxpotential (siehe Kapitel 6.4.2). Allerdings kann auch eine Nebenreaktion oder eine elektrochemische Reaktion in der Zelle, eventuell bedingt durch Chrom, nicht ausgeschlossen werden, da die überwiegende Zahl an Dünnschichtbatterien dieses Redoxpotential nicht deutlich zeigte.

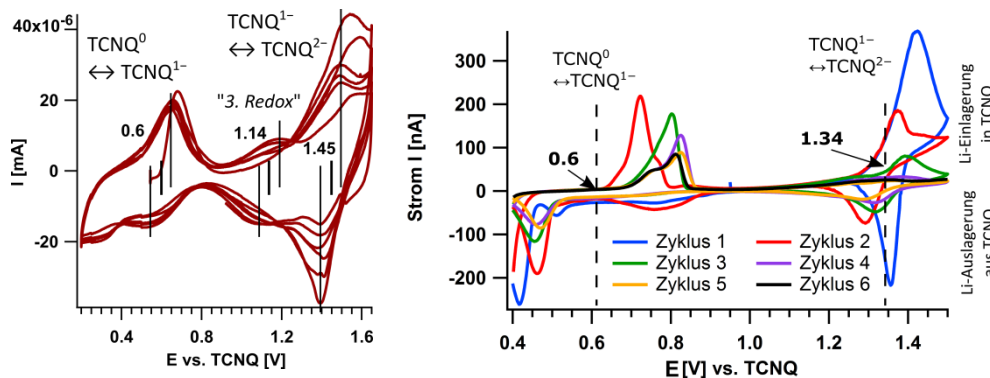


Abb. 113: CV-Diagramme einer chromhaltigen (links) und einer chromfreien Dünnschichtbatterie (entspricht Abb. 98)

Die chromhaltige Zelle auf der linken Seite in Abb. 113 (siehe auch Abb. 171 in Kapitel 11.3) zeigt beim Redoxpotential von 1,45 V eine stärkere Abnahme des Reduktionsstroms im Vergleich zum Oxidationsstrom. Dies lässt auf eine irreversible Reaktion beim Einlagern von Lithium in TCNQ schließen, sodass Lithium beim Entladen der Zelle nicht mehr ausgelagert werden kann. Die chromfreie Probe

auf der rechten Seite in Abb. 113 zeigt ähnliche Tendenzen, allerdings nehmen hier beim Redoxpotential von 1,34 V der anodische und der kathodische Strom gleichmäßiger ab. Die zweite Redoxreaktion im TCNQ scheint daher generell irreversibel zu verlaufen.

In Tabelle 5 sind die offene Zellspannung (OCV), die Kapazität, die Überspannung beim Laden (Lad.) und Entladen (Entl.) sowie die Entlade-/Lade-Effizienz einiger chromfreier und chromhaltiger Zellen aufgetragen.

Tabelle 5: Kennwerte-Vergleich für chromfreie und -haltige Zellen mit TCNQ/LCO-Elektroden

Probe		OCV [V]	Kapazität [$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$]	Überspannung Lad./Entl. [V]	Effizienz
ohne Chrom in LCO	ASS12	1,1	1,5-2,3	0,02-0,05	85 %
	ASS24	0,8-0,9	0,35-0,2	0,3-0,37	ca. 90 %
	ASS37	N.A.	0,4-0,45	?	70-90 %
mit Chrom in LCO	ASS25	0	0,8-1,1	0,05 / 0,2	95 %
	ASS27	0,5	1-1,5	0,16 / 0,33	80-90 %
	ASS28	0,54	< 0,5	0,35 / 0,18	ca. 80 %

Da weder die Kapazität noch die Entlade-/Lade-Effizienz der chromhaltigen Zellen signifikante Änderungen aufweisen, kann eine generelle Untauglichkeit von Chrom in Lithiumionen-Dünnschichtbatterien nicht festgestellt werden. Lediglich die offene Zellspannung (OCV) der chromhaltigen Zellen erscheint mit etwa 0,5 V gegenüber den chromfreien Zellen mit ca. 0,8-1,1 V reduziert zu sein. Nach Entdeckung der Chrom-Verunreinigungen in der LCO-Schicht wurde ihr Einfluss auf die (Langzeit-)Stabilität von Dünnschichtbatterien nicht tiefergehend untersucht. Daher ist auch nicht auszuschließen, dass es sich in der Entwicklung der OCV in Tabelle 5 um einen Zufallsbefund handelt. Da in den ersten Versuchen mit chromhaltigen Zellen keine eindeutig negativen Auswirkungen zu erkennen waren, ist eine gezielte Untersuchung von Chromverunreinigungen in LCO-Schichten im Hinblick auf die Haftfestigkeit von Goldelektroden auf Glassubstraten überlegenswert.

6.5.3 Optische Veränderungen der TCNQ-Elektrode durch eingelagertes Lithium

Im folgenden Kapitel werden an einigen Bildern optische Veränderungen der TCNQ-Elektrode nach der Lithium-Einlagerung erläutert.

Je nach Interkalationsgrad mit Alkaliionen verändert TCNQ seine Farbe von gelb über grün, dunkelblau nach hellblau bzw. transparent (siehe auch Abb. 57 in Kapitel 5.3). Mit Kameras, die im Profilometer Dektak XT und dem Raman-Spektrometer integriert sind, konnten detailliertere, über den

allgemein optischen Eindruck hinausgehende Bilder aufgenommen werden. In den Bildern des Profilometers sind am linken und rechten Rand schwarz die Abtast-Nadel sowie der Schatten der Nadel auf der Probe zu erkennen.

Bei der Herstellung der Dünnschichtbatterien konnte der Ablauf der TCNQ-Blaufärbung nicht betrachtet werden, da nach Aufdampfen der TCNQ-Elektrode auf LiPON das TCNQ meist bereits vollständig blau gefärbt war.

Die Eindiffusion in das TCNQ erscheint nach Abb. 114 auf zwei Arten abzulaufen. Zum einen flächig (grüne und blaue Schleier), teilweise von Defekten ausgehend und sich dann beinahe konzentrisch im TCNQ ausbreitend, zum anderen auch bevorzugt um Poren, erkennbar als dunkelblaue Konturen, oder im Bereich anderer Defekte (dunkelblaue kreisförmige Farbflecken). Der gelbe Streifen am linken Bildrand sowie die gelb gefüllten Poren kommen durch darunterliegende Goldkontakte zustande.

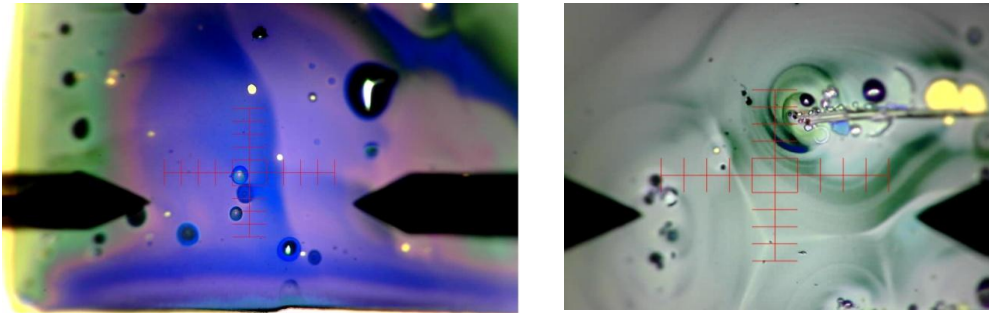


Abb. 114: TCNQ-Elektrode mit flächiger Eindiffusion (grün und blau) von Lithium auf einer Goldelektrode (gelber Rand links). Die Bilder sind im Dektak XT entstanden. Maßstab siehe in Abb. 116.

Der punktuelle Übertritt des Lithiums in TCNQ kommt auch in Abb. 115 deutlich zum Vorschein.

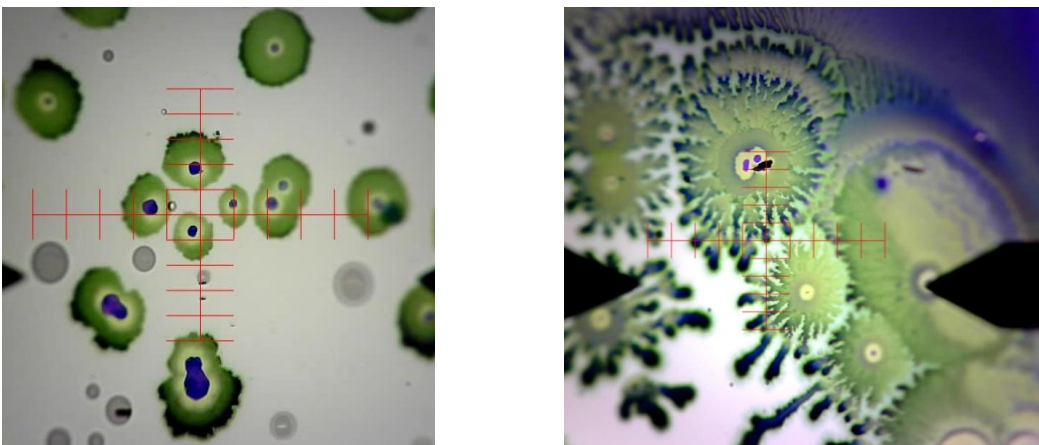


Abb. 115: TCNQ-Elektrode mit punktueller Eindiffusion von Lithium. Die Bilder sind im Dektak XT entstanden.

In beiden Bildern sind kleine dunkelblaue Bereiche zu erkennen, von denen sich grüne Bereiche konzentrisch, teilweise mit dendritisch anmutenden Figuren, ausbreiten.

Wird einer TCNQ-Elektrode eine größere Menge an Lithium zur Eindiffusion angeboten (vgl. das Lithium-TCNQ-Grenzflächenexperiment in Kap. 5.2) und kann sich Lithium lange genug verteilen, werden im Profilometer auch kristalline Strukturen (vgl. Abb. 116) beobachtet. Dass reines TCNQ schon eine kristalline Struktur aufweist, konnte bereits in Kapitel 4.3.3 mittels Röntgen-Diffraktogrammen gezeigt werden. Für TCNQ-Salze sind aus der Literatur²¹ die Kristallstrukturen bekannt.

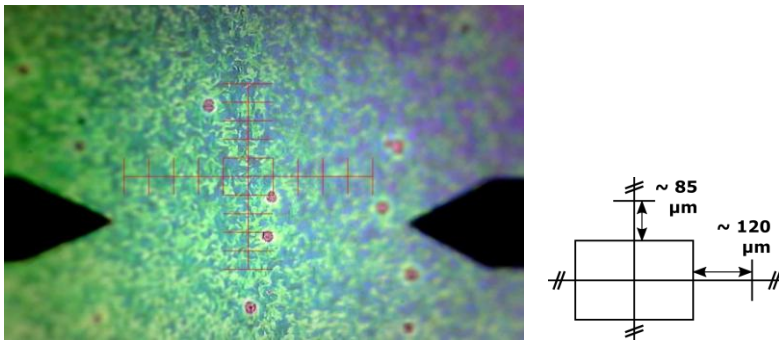


Abb. 116: Kristalline Struktur einer mit Lithium eingelagerten TCNQ-Elektrode im Profilometer Dektak XT.
Rechts: abgeschätzter Maßstab des „Fadenkreuzes“.

Bei Untersuchungen mit einem Raman-Spektrometer wurden mit einem Lichtmikroskop Bilder der Elektrodenoberflächen mit unterschiedlichem Lithiumgehalt aufgenommen. In Abb. 117 (mit verfälschten Farben) sind eine vorwiegend gelbe (linkes Bild) und eine tendenziell hellblaue TCNQ-Schicht (rechtes Bild) dargestellt.

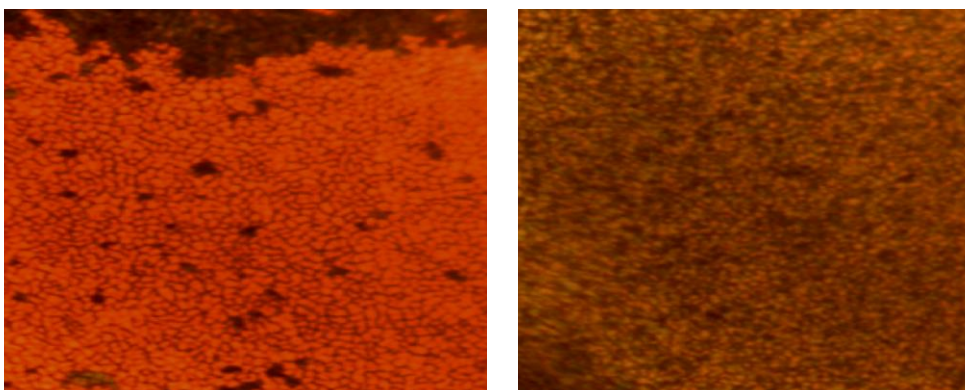


Abb. 117: TCNQ-Elektroden im Raman-Lichtmikroskop. Links: gelbe Farbe, rechts: hellblaue Färbung der Elektrode. Die dargestellten Farben entsprechen nicht den unter Tageslicht erscheinenden Farben.

Die Oberfläche erscheint wie aus kleinen Körnern zusammengesetzt. Im Hinblick auf XRD-Messungen (in Abb. 38 in Kapitel 4.3.3 und^{21,117}) scheint dies auch tatsächlich der Fall zu sein.

In dem überwiegend hellen Bereich der gelben TCNQ-Schicht liegen nur sehr wenige dunkle, im Mikrometerbereich liegende Körner. Die hellblaue Schicht zeigt im Bild der Raman-Messung eine homogene Verteilung unterschiedlich stark gefärbter Körner im TCNQ. Es gibt keine größeren Bereiche mit gleich stark eingefärbten Körnern, vielmehr liegt ein Flickenteppich unterschiedlich stark interkalierter Körner vor.

6.5.4 EDX-Messungen von Auswüchsen auf einer zyklerten Batterie

Verwendete Zelle: ASS 29 (Glas|Au|LCO_{3h}|LiPON_{2h}|TCNQ_{12min}|Cu_{6min}|Au|LiPON_{2h}).

Die hier untersuchte Probe wurde nach der Aufbringung der oberen Goldkontakte mit einer zwei-stündig gesputterten LiPON-Schicht überzogen, welche die Probe vor Einflüssen durch Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit schützen sollte.

Trotz der LiPON-Schutzschicht zeigen einige der Zellen (vermutlich Lithium- oder Lithiumoxid-) Auswüchse an der Oberfläche der aktiven Fläche der Batterie. REM-Aufnahmen in Abb. 118 zeigen „Kristall-Büschel“ und wurmförmige Auswüchse auf der Probenoberfläche.

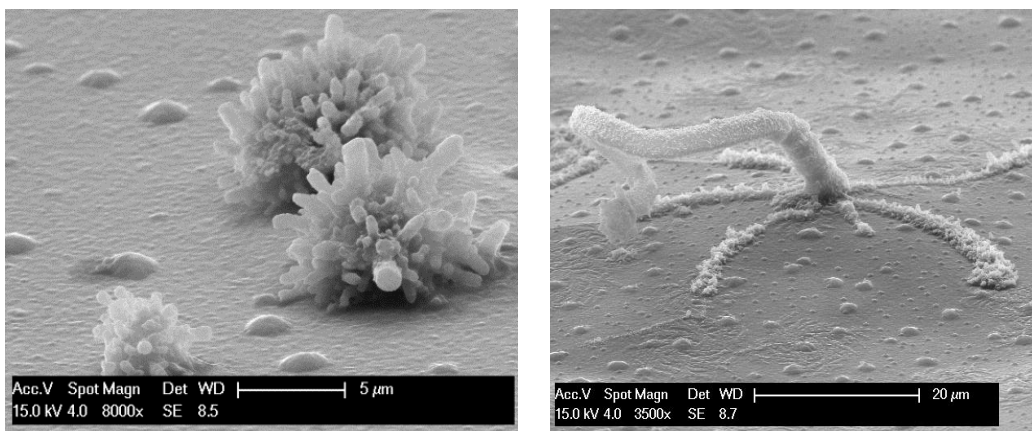


Abb. 118: REM-Aufnahmen von Dünnschichtbatterie-Auswüchsen

In Abb. 119 ist eine weitere REM-Aufnahme eines solchen Auswuchses dargestellt. Bemerkenswert sind die Abmessungen des Gebildes. Bei einer Dicke der gesamten Probe von etwa 2 µm erreicht der Auswuchs eine Länge von über 60 µm und eine Sockelbreite von bis zu 10 µm.

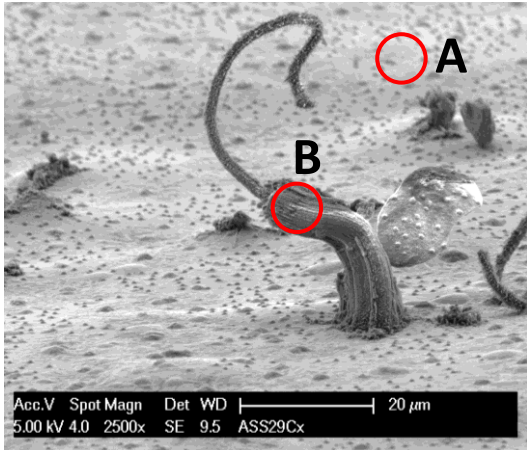


Abb. 119: REM-Aufnahme von wurmförmigen Auswüchsen [ASS29_c2]

Die qualitative und quantitative Untersuchung der Auswüchse gestaltet sich in vielerlei Hinsicht als schwierig. Aufgrund der sehr kleinen Dimensionen der Auswüchse konnte eine qualitative Materialanalyse mittels SIMS, XRD oder XPS mangels geeigneter lateraler Auflösung und Anvisierung der Auswüchse nicht durchgeführt werden. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) verfügt durch einen fokussierbaren Elektronenstrahl über die notwendige räumliche Auflösung, allerdings sind für EDX nur Elemente mit einer Ordnungszahl > 5 ¹¹⁸ detektierbar. Somit kann Lithium nicht detektiert werden. Allgemein wäre die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) eine denkbare Methode für eine solche Elementanalyse – jedoch stand kein AES-Gerät zur Verfügung.

Obwohl eine eindeutige Analyse nicht möglich ist, wurde versucht, mit EDX einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung der Auswüchse zu gewinnen. Die helle Fläche in Abb. 119 besteht aus LiPON mit den Elementen Lithium, Phosphor, Sauerstoff und Stickstoff. Der Auswuchs besteht vermutlich aus Lithiumoxid. Demnach dürfte auf dem Auswuchs kein Stickstoff oder Phosphor zu finden sein.

Für die in Abb. 119 markierten Positionen A auf LiPON und B auf dem Auswuchs ergeben sich die in Tabelle 6 aufgeführten Zusammensetzungen:

Tabelle 6: Sauerstoff und Goldanteil auf LiPON (A) und auf dem Auswuchs (B) in Abb. 119

Messposition	O [at%]	Au [at%]
A / LiPON	66,1	33,9
B / Spitze	95,4	4,6
B / Sockel	94,1	5,9

Um unscharfe Bilder der Probe durch elektrische Aufladung im REM zu verhindern, wurde vor der REM- und EDX-Messung ein dünner Goldfilm aufgesputtert. Dadurch ist der hohe Goldanteil in Tabelle 6 zu erklären.

Die Elemente Stickstoff und Phosphor sind in der Zusammensetzung nicht gelistet, da die Stickstoff-



linie von der Sauerstofflinie und die Phosphorlinie von der Goldlinie verdeckt wird (siehe auch¹¹⁹). Die Auflösung der Spektren reichte nicht aus, um die Anteile dieser Elemente zu bestimmen. Trotzdem kann aus Tabelle 6 ein hoher Anstieg der Sauerstoffkonzentration auf dem Auswuchs festgestellt werden, sodass die Bildung von Lithiumoxid weiterhin wahrscheinlich bleibt.

In Abb. 119 sind auf dem Auswuchs bei „B“ helle Streifen zu erkennen, welche, durch den hohen Rückstreukontrast von Gold, auf eine partielle Beschichtung mit Gold zurückzuführen ist.

Die hier geschilderten Auswüchse konnten nur auf einer der im REM untersuchten Proben festgestellt werden. Jedoch zeigt die REM-Aufnahme der Probe, dass ein großes Volumen an Lithium durch Reaktionen an der Oberfläche, außerhalb der eigentlichen Batteriestruktur, verloren gehen kann. Lithium, das mit Sauerstoff oder Wasser reagiert, ist ein ernstzunehmendes Problem für die Lade-/Entlade-Effizienz einer Batterie. Dies verdeutlicht auch, welchen hohen Stellenwert die Verkapselung von Li-Ionenbatterien hat.

7 PES-Untersuchung der Grenzflächen in TCNQ-Batterien

Bisher wurden die Dünnschichtelektroden primär mit elektrochemischen Methoden auf ihre Funktionsfähigkeit hin überprüft. Dabei wurden funktionsfähige, mehrfach zyklisierbare Zellen mit zwei Elektronentransferprozessen gefunden, deren Leistungsfähigkeit durch teils irreversible Prozesse und kinetische Hemmung begrenzt wird. Erkennbar wurden die negativen Aspekte durch hohe Überspannungen, niedrige Lade-/Entladeströme, die Reduktion der Kapazität und die starke Abnahme des zweiten Redoxprozesses.

Aufgrund der geringen Schichtdicken in Dünnschichtbatterien treten Volumeneffekte der Einzelmaterialien zunehmend in den Hintergrund und die Grenzflächen zwischen den entsprechenden Materialien rücken in den Fokus. Durch die direkte Untersuchung einzelner Grenzflächen in Dünnschichtbatterien sollen die Mechanismen bzw. die Ursachen für die limitierte Leistungsfähigkeit aufgedeckt werden.

Im nachfolgenden Kapitel wird eine (LiPON|TCNQ|Au)-Halbzelle mittels XPS und UPS untersucht. Die zweite Halbzelle (LCO|LiPON) der in Kapitel 6 hergestellten (LCO|LiPON|TCNQ)-Zellen wurde hinsichtlich der Grenzflächen bereits in anderen Arbeiten behandelt und ist weitgehend bekannt¹⁰⁹.

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie können z. B. Reaktionen an Kontaktflächen, Bildung neuer Phasen an Grenzflächen oder Änderungen der elektronischen Struktur mit der Ausbildung elektronischer Barrieren aufgezeigt werden, welche die Funktionalität der Zelle u. a. im Hinblick auf das Zellpotential, die Kinetik der chemischen Energiespeicherung, die Effizienz oder (irreversible) Nebenreaktionen negativ oder positiv beeinflussen.

Nachstehend sind weitere Fragestellungen aufgeführt, die auf Probleme an den Grenzflächen zum TCNQ hinweisen. In den verschiedenen Grenzflächenexperimenten werden die mit den Fragestellungen implizierten möglichen Probleme untersucht.

TCNQ auf Gold: Wird die TCNQ-Elektrode durch den Stromab-/zuleiter aus Gold beeinflusst?

TCNQ auf LiPON: Gibt es unerwartete Reaktionen zwischen TCNQ und dem Feststoff-Elektrolyt?

SnO₂ auf LiPON: Werden die Effekte an der LiPON-TCNQ-Grenzfläche auch mit anorganischen Materialien beobachtet?

In den bisherigen Einlagerungsexperimenten mit Lithium und Natrium wurden Alkaliatome in TCNQ eingelagert. Die in diesen Experimenten beobachtete, dem reduzierten TCNQ^{1-/2-} zugeordnete XPS-Signatur kann daher sowohl von Elektronen als auch von Ionen verursacht werden. Da in Batterien idealerweise Lithiumionen und Elektronen von verschiedenen Seiten in TCNQ gelangen, werden in den nächsten Experimenten diese beiden Grenzflächen gezielt untersucht: Auf eine Goldfolie sowie auf eine gesputterte LiPON-Schicht werden jeweils schrittweise TCNQ abgeschieden. In der Literatur wird für die Abscheidung einer Monolage von TCNQ auf Kupfer von der Bildung von reduziertem TCNQ berichtet⁶², während ein Ladungstransfer von Gold auf TCNQ, mit Hinweis auf die höhere Austrittsarbeit von Gold, nicht beobachtet wurde¹²⁰.

Im Grenzflächenexperiment Gold-TCNQ wird der Einfluss von Elektronen und im LiPON-TCNQ-Experiment der Einfluss von Li⁺ auf die Spektren des TCNQs untersucht. Im Anschluss wird mit der schrittweisen Abscheidung von SnO₂ auf LiPON eine rein anorganische LiPON-Grenzfläche untersucht, um Einflüsse durch organische Materialien auf LiPON-Grenzflächen zu überprüfen.

7.1 Grenzfläche TCNQ auf Gold

Für die Untersuchung des TCNQ-Gold-Kontaktes wurde Goldfolie als Substratmaterial verwendet, die in der XPS durch Sputtern mit Argonionen weitestgehend von Verunreinigungen befreit wurde.

Die XPS-Detailspektren sind in Abb. 120 und die Messungen der Austrittsarbeit und des Valenzbandes in Abb. 122 dargestellt.

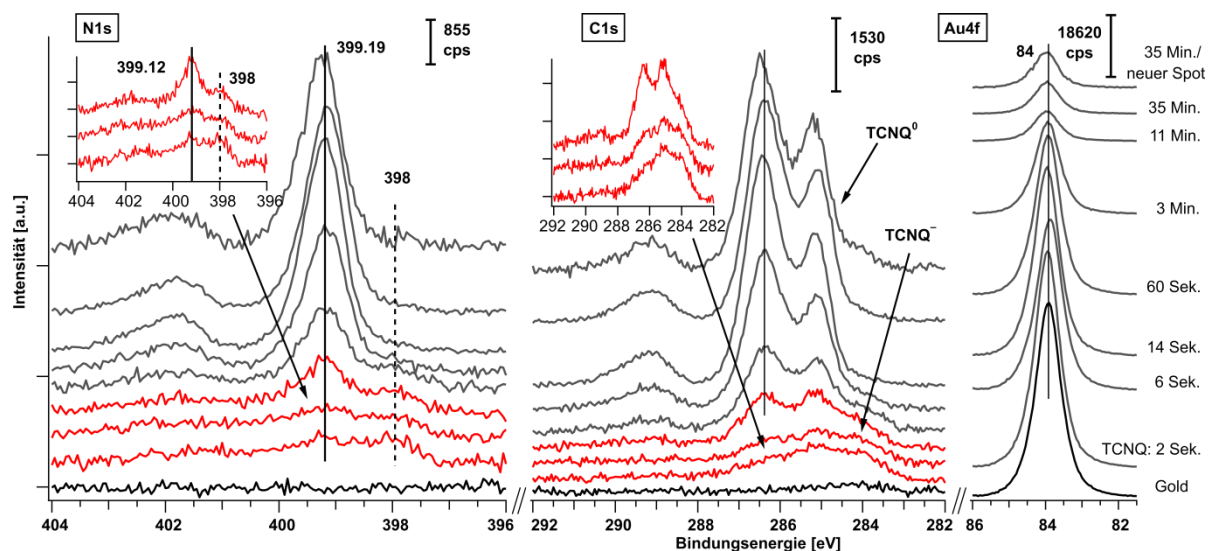


Abb. 120: XPS-Detailspektren der Gold-TCNQ-Grenzfläche

In den ersten drei Bedampfungsschritten (2 bis 14 Sekunden Depositionszeit) von TCNQ auf Gold weisen die N1s und C1s-Spektren eine andere Struktur auf (rote Graphen in Abb. 120 und die Vergrößerung jeweils in der linken oberen Ecke) als die des TCNQ⁰. Ein Vergleich des vergrößerten Ausschnitts in Abb. 120 mit den XPS-Spektren der Lithium- oder Natriumeinlagerung (siehe auch Abb. 121) zeigt insbesondere in der N1s-Emission, mit der Existenz von zwei Peaks (mit einer Bindungsenergie-Differenz von etwa 1,1 eV), dass sich an der Grenzfläche reduziertes TCNQ⁻ bildet (vergleiche dazu Abb. 146 in der zugehörigen Diskussion in Kapitel 7.5.3). Die Größenordnung der Bindungsenergie-Differenz wird in der Literatur bestätigt. Tseng et al. berichten für die Adsorption von TCNQ auf Kupfer eine Bindungsenergie-Differenz von 0,9 eV zwischen den N1s-Peaks von neutralem und reduziertem TCNQ⁶².

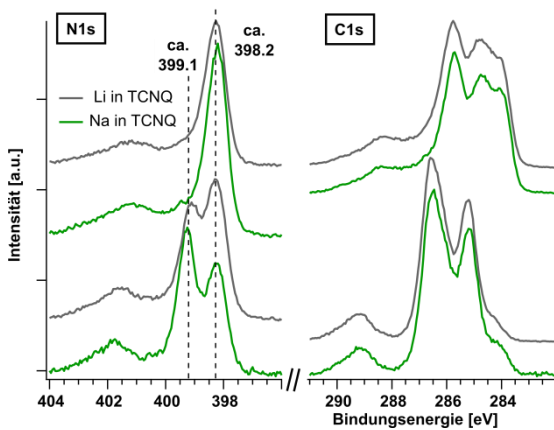


Abb. 121: Auswahl an N1s- und C1s-Detailspektren der Alkali-Einlagerungen in TCNQ aus Abb. 47 und Abb. 58

Mit dem C1s-Spektrum ist kein direkter „Fingerprint“-Vergleich zwischen der Gold-Grenzfläche und den Alkali-Einlagerungsexperimenten möglich. Die Spektren sehen ähnlich aus, es gibt aber keine genaue Übereinstimmung. Wahrscheinlich sind die Unterschiede der C1s-Signaturen auf die geringe Signalintensität der im Au-TCNQ-Versuch sehr dünnen TCNQ⁻-Schichten an der Grenzfläche zurückzuführen. Mit der weiteren Deposition von TCNQ wird das TCNQ⁻ von TCNQ⁰ überdeckt.

Die N1s- und C1s-Emissionen zeigen während des gesamten Experiments keine Effekte, die nicht auf die Bildung von reduziertem TCNQ⁻ zurückzuführen sind, wie z. B. eine kontinuierliche Verschiebung der Bindungsenergien.

In den UPS-Messungen in Abb. 122 ergibt sich für die Goldfolie im untersten Graphen aus der Sekundärelektronenkante (SEK) eine Austrittsarbeit von etwa 4,5 eV. Im Verlauf des Experiments steigt die Austrittsarbeit von 5 eV auf einen Wert von 5,2 eV an. Der Anstieg der Austrittsarbeit beim Übergang von reduziertem zu neutralem TCNQ deckt sich mit Beobachtungen der Austrittsarbeit in den ersten Schritten der Einlagerungsexperimente (vergleiche Abb. 53 und Abb. 58).

Der ursprüngliche Wert von 4,5 eV weicht von der üblichen Gold-Austrittsarbeit von 5,1 eV¹²¹ ab, was sich aber durch lokale Restkohlenwasserstoffe auf der Oberfläche¹²² oder eventuelle Texturierung der Goldfolie erklären lässt. Die verringerte Austrittsarbeit der Goldfolie ist vermutlich die Ursache für einen Ladungstransfer von Gold auf das TCNQ, entgegen einem Experiment von Torrente et al.¹²⁰, welche einen Charge-Transfer-Komplex zwischen ultra-dünner TCNQ und Gold ausschließen und zudem das TCNQ als neutral bezeichnen. In den Valenzbandspektren sehr dünner TCNQ-Schichten (mit 2 bis etwa 14 Sekunden Depositionszeit) ist die Bildung von reduziertem TCNQ⁻ nicht zu beobachten. Da das intensitätsstarke Valenzband des Goldes den gesamten Bereich nahe des Fermi-niveaus dominiert, kann die Bildung von TCNQ⁻, das durch die niedrige Austrittsarbeit des Goldes begünstigt wird, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Erst in den letzten beiden Schritten mit 11 und 35 Minuten Depositionszeit von TCNQ sind im vergrößerten Valenzband zwei Peaks bei etwa 1,47 eV und 0,45 eV zu erkennen, die auf reduziertem TCNQ⁻ hinweisen. Die übrige Valenzbandstruktur entspricht mit einer Austrittsarbeit von 5,2 eV und einem Valenzbandmaximum von 3,2 eV der von TCNQ⁰. Der Valenzband-On-Set erscheint mit 2,6 eV bei einer geringfügig niedrigeren Bindungsenergie, als es von den Interkalationsexperimenten mit Lithium oder Natrium (in Abb. 53 und Abb. 58) mit 2,8 eV oder 2,7 eV zu erwarten wäre. Der etwas geringere Wert der Valenzbandkante ist eventuell den beiden vorgelagerten Zuständen des TCNQ⁻ geschuldet (siehe roter Graph in Abb. 122). Während in der Valenzbandstruktur Einflüsse durch TCNQ⁻ erst in den letzten Spektren erkennbar werden, werden die N1s- und C1s-Spektren bereits durch die TCNQ⁰-Signaturen überlagert.

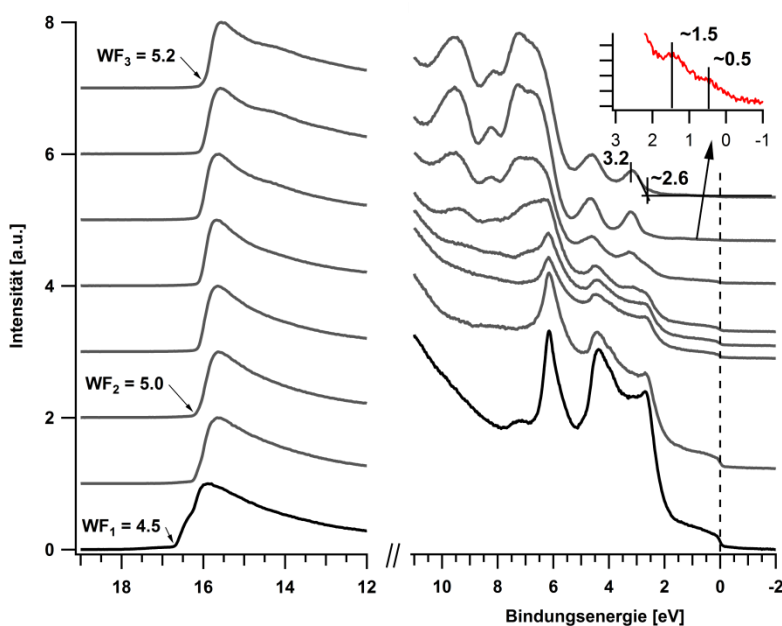


Abb. 122: UPS (He I)-Detailspektren der Gold-TCNQ-Grenzfläche. Links: Sekundärelektronenkante mit der Austrittsarbeit (WF), rechts: Valenzbandspektren.

Neben den Peak-Signaturen der N1s- und C1s-Emission in Abb. 120 zeigt auch die Berechnung des N/C-Verhältnisses in Abb. 123 erneut ein degradationsfreies Aufwachsen von TCNQ auf dem Goldsubstrat.

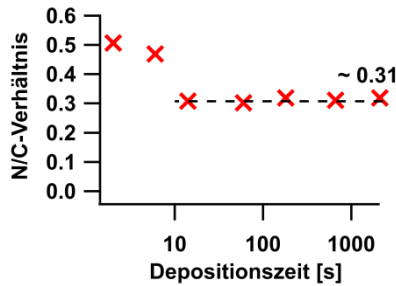


Abb. 123: Stickstoff/Kohlenstoff-Verhältnis der auf Gold aufgedampften TCNQ-Schicht

Für die Konstruktion des Banddiagramms der TCNQ-Gold-Grenzfläche ist zu beachten, dass sich erst eine dünne Schicht TCNQ^- ausbildet (erkennbar in den ersten vier Depositionsschritten), auf der sich anschließend bei höheren Schichtdicken TCNQ^0 abscheidet. Durch die Überlagerung der Valenzbandkanten von TCNQ und Gold kann der genaue Valenzband-On-Set des TCNQ^- nicht aus den Spektren ermittelt werden. Für die Berechnung der Valenzbandverschiebungen in Abb. 124 mithilfe der Abstände der Kernniveaus zum Valenzband wurde ersatzweise aus dem Lithium-Einlagerungsexperiment in Abb. 53 der Valenzband-On-Set von 0,2 eV für TCNQ^{1-} verwendet. In Abb. 124 sind zwei Abbildungen zu sehen, die sich nur in der logarithmischen Auftragung der Depositionszeit im rechten Bild unterscheiden.

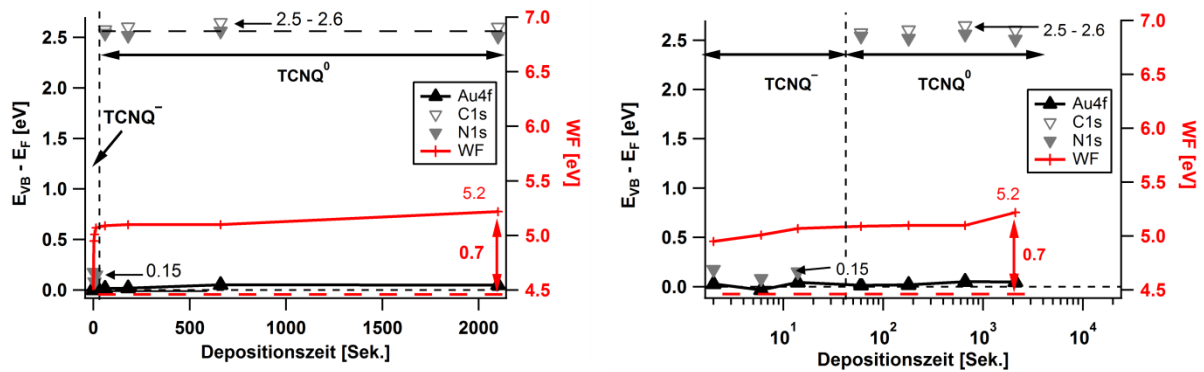


Abb. 124: Verschiebungen von VB und Austrittsarbeit an der Grenzfläche Gold-TCNQ (rechts logarithmisch)

Die Au4f-Emission zeigt erwartungsgemäß keine Verschiebung des Valenzbandes bzw. des Fermi-niveaus. Sowohl für den Bereich des reduzierten TCNQ^- (siehe jeweils linke Hälfte in Abb. 124) und des TCNQ^0 ist außer einem Sprung im Valenzband keine signifikante Bandverbiegung zu erkennen. Lediglich die Entwicklung der Austrittsarbeit könnte einen Hinweis darauf geben. Für TCNQ^- liegen eventuell nicht genügend Datenpunkte vor, um eine Bandverbiegung feststellen zu können. Unter

der Annahme, dass an der Grenzfläche tatsächlich keine Bandverbiegung stattfindet, ist die Ladung des TCNQ^- in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche lokalisiert.

An der Grenzfläche von Gold zu TCNQ ergibt sich insgesamt ein Dipol von 0,7 eV. In guter Übereinstimmung mit dem Lithium- und Natrium-Einlagerungsexperiment beträgt für TCNQ^- der Valenzband-Off-Set zu Gold etwa 0,15 eV und zwischen TCNQ^0 und Gold etwa 2,5-2,6 eV.

Das Banddiagramm der Grenzfläche ist in Abb. 125 angegeben. An der Grenzfläche ist TCNQ^- schematisch dargestellt. Die Position des LUMOs von TCNQ^- ist nur für isolierte Moleküle und Monolagen bekannt⁹⁹ und daher nur schraffiert im Banddiagramm eingezeichnet.

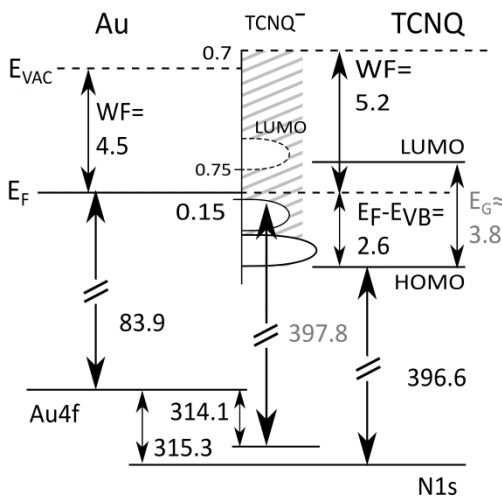


Abb. 125: Banddiagramm der Gold- TCNQ -Grenzfläche. An der Grenzfläche TCNQ ist die HOMO-Signatur des TCNQ^- angedeutet. Graue Werte: keine direkten experimentellen Ergebnisse. LUMO-Position in TCNQ^- experimentell bestimmt für isolierte Moleküle und Monolagen von TCNQ -Anionen⁹⁹. Energien E in eV.

Aus dem Banddiagramm der Gold- TCNQ -Grenzfläche kann die zu überwindende Barriere für den Elektronentransfer von Gold in das TCNQ bzw. TCNQ^- abgeschätzt werden. Allerdings ist die Position des LUMO des TCNQ^- für dickere TCNQ -Schichten nicht genau bekannt. Für einen Elektronentransfer muss die halbe Polaronenbindungsenergie aufgebracht werden – für den in Abb. 125 dargestellten Transfer von Gold in TCNQ bzw. zwischen neutralem und reduziertem TCNQ sind Energien von etwa 0,4 eV bis etwa 0,7 eV (die Hälfte der Differenz von LUMO und E_F /HOMO) notwendig.

Viele der hergestellten Dünnschichtbatterien zeigten höhere Überspannungen (vgl. Abb. 96 in Kapitel 6.3), was einen Zusammenhang mit den Elektronenbarrieren erahnen lässt. Da die Überspannungen aber nur in wenigen Fällen die Werte der Barrieren erreichten, ist eine Verringerung der Barriere zwischen Elektrode und Stromableiter durch den Einfluss von Lithiumionen in der Elektrode denkbar.

7.2 Grenzfläche TCNQ auf LiPON

Für die Grenzflächenuntersuchung von TCNQ auf LiPON wurde ein Glassubstrat vollflächig mit Gold besputtert. Danach wurde eine etwa 75 nm dicke LiPON-Schicht abgeschieden und das Grenzflächenexperiment mit der Abscheidung von TCNQ begonnen.

Die XPS-Detailspektren sind in Abb. 126 dargestellt.

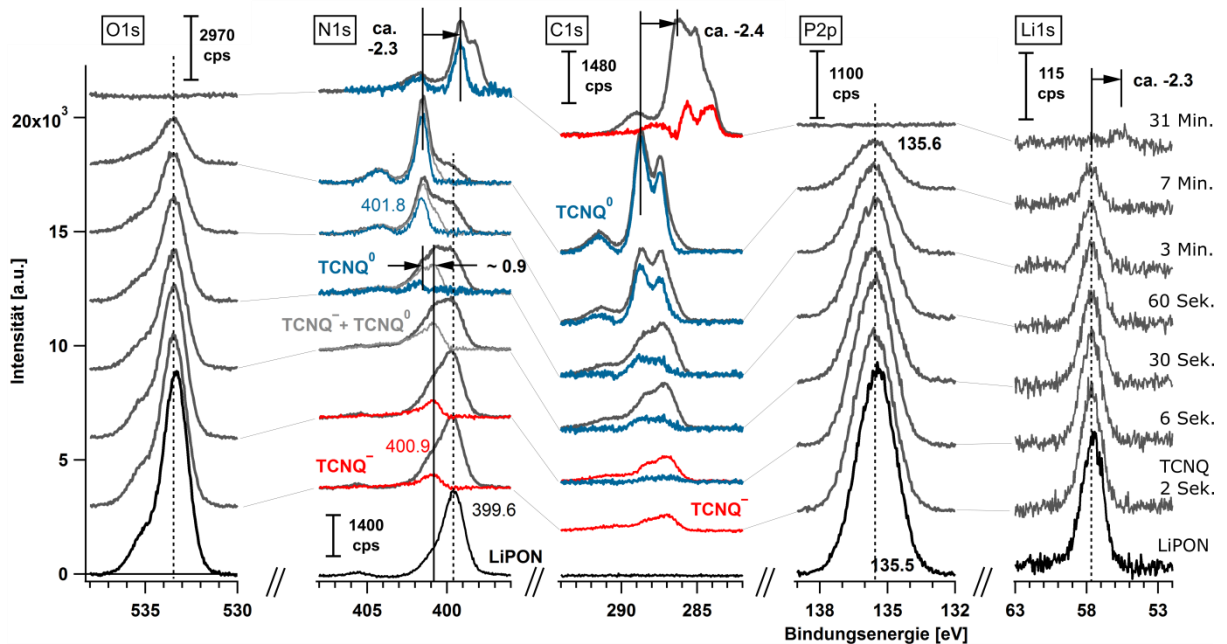


Abb. 126: XPS-Detailspektren der LiPON-TCNQ-Grenzfläche. Die Form der O1s, P2p und Li1s-Emissionen ändert sich nicht. In den N1s-Spektren überlagern sich die Emissionen von LiPON und TCNQ, daher wurden die N1s- und C1s-Emissionen von TCNQ⁻ (rot) und TCNQ⁰ (blau) mit Differenzspektren generiert. Die Depositionszeiten am rechten Rand sind aufaddiert.

Die Detailspektren des LiPON sind etwa 2,3 eV zu höheren Bindungsenergien hin verschoben. Diese Verschiebung wird der Aufladung des LiPONs durch die Emission von Photoelektronen zugeschrieben. Im weiteren Verlauf sind aber weder für LiPON noch für TCNQ Verschiebungen in der Bindungsenergie erkennbar, sodass eine zunehmende Aufladung der Oberfläche ausgeschlossen werden kann. Abzüglich der Aufladung entsprechen die Bindungsenergien der N1s-Peaks in etwa denen der Lithium- und Natrium-Einlagerungsexperimente. Die Form der Emissionspeaks des LiPONs (besonders O1s, P2p und Li1s; siehe normierte Spektren in Abb. 127) bleibt während der Aufdampfung von TCNQ gleich, d.h. im grenzflächennahen Bereich, der mit XPS untersucht werden kann, gibt es keine Änderung der chemischen Zusammensetzung.

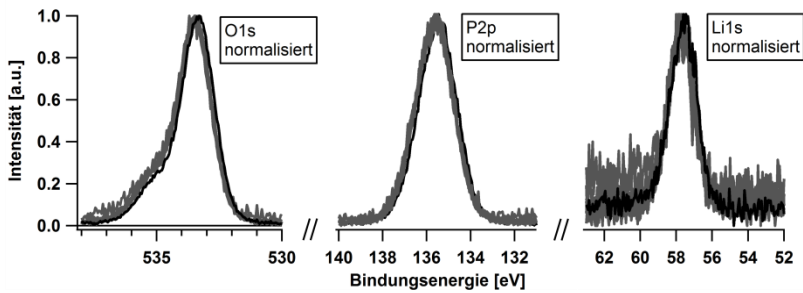


Abb. 127: Normierte O1s-, P2p- und Li1s-Peaks des LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiments (ohne den letzten Depositionsschritt)

Im N1s-Spektrum wird der Stickstoff des LiPONs von dem des TCNQs überlagert. Durch Differenzspektren zwischen den N1s-Peaks und dem LiPON-N1s-Peak (der unterste Graph in Abb. 126) können in Abb. 126 zwei weitere N1s-Photoemissionen (in Rot und Blau) gefunden werden, die ebenso wie für TCNQ⁰ und TCNQ⁻ etwa 0,9 eV voneinander entfernt liegen. Die rot markierten Peaks werden aufgrund der niedrigeren Bindungsenergie, ähnlich zu den Einlagerungsexperimenten, reduziertem TCNQ⁻ zugeordnet. Die Zuordnung wird durch den direkten Vergleich der normierten TCNQ⁻-Peaks (aus Abb. 126) mit denen aus dem Lithium-Einlagerungsexperiment (in Abb. 47) in Abb. 128 bestätigt (zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Aufladung der Oberfläche korrigiert).

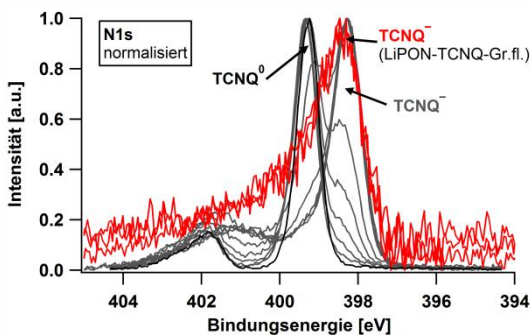


Abb. 128: Vergleich der N1s-TCNQ⁻-Peaks aus Abb. 126 mit den N1s-Peaks der Lithium-Einlagerung aus Abb. 47

Die im Vergleich deutlich breiteren roten Differenzspektren sind vermutlich auf einen TCNQ⁰-Anteil im Spektrum zurückzuführen. Mit zunehmender Dicke der TCNQ-Schicht wird in Abb. 126 das TCNQ⁻ von TCNQ⁰ überdeckt, bis fast nur noch das blau dargestellte TCNQ⁰ zu erkennen ist. Für die C1s-Spektren wird eine gleiche Entwicklung wie in den N1s-Spektren festgestellt, weshalb der Ablauf in den C1s-Spektren hier nicht weiter beschrieben wird. Im letzten Schritt verschieben sich alle XPS-Detailspektren sowie die Austrittsarbeit und das Valenzband (siehe Abb. 130) um ca. 2,3 eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin. Es ist wahrscheinlich, dass in diesem Schritt die Probenoberfläche auf LiPON nach dem Erreichen einer kritischen Schichtdicke von TCNQ elektrisch mit dem Probenhalter verbunden und geerdet wurde.

Im letzten Bedampfungsschritt erreicht der TCNQ-Film eine Schichtdicke, bei der die O1s- und P2p-Signale der LiPON-Schicht nicht mehr gemessen werden können. Lediglich der Li1s-Peak ist noch zu erkennen. Dies und der optische Eindruck der Proben vor und nach der letzten XPS-Messung in Abb. 129 weisen auf eine Diffusion des Lithiums aus dem LiPON in das TCNQ hinein hin.

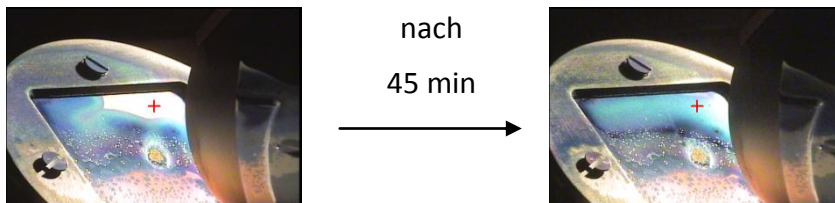


Abb. 129: XPS-Messspot (rotes Kreuz) der letzten TCNQ-Depositionsschicht: links vor und rechts nach der XPS-Messung. TCNQ⁰ ist gelb, mit Lithium oder Natrium interkaliertes TCNQ¹⁻ hat eine dunkelblaue Farbe.

Während des ersten Messzyklus der letzten XPS-Messreihe zeigte sich ein „perfektes“ TCNQ⁰-C1s-Spektrum. Innerhalb von 45 min diffundiert Lithium in das TCNQ hinein, sodass es sich von gelb zu dunkelblau verfärbt. Im C1s-Spektrum entwickelt sich die in Abb. 126 rot markierte Signatur von TCNQ⁻.

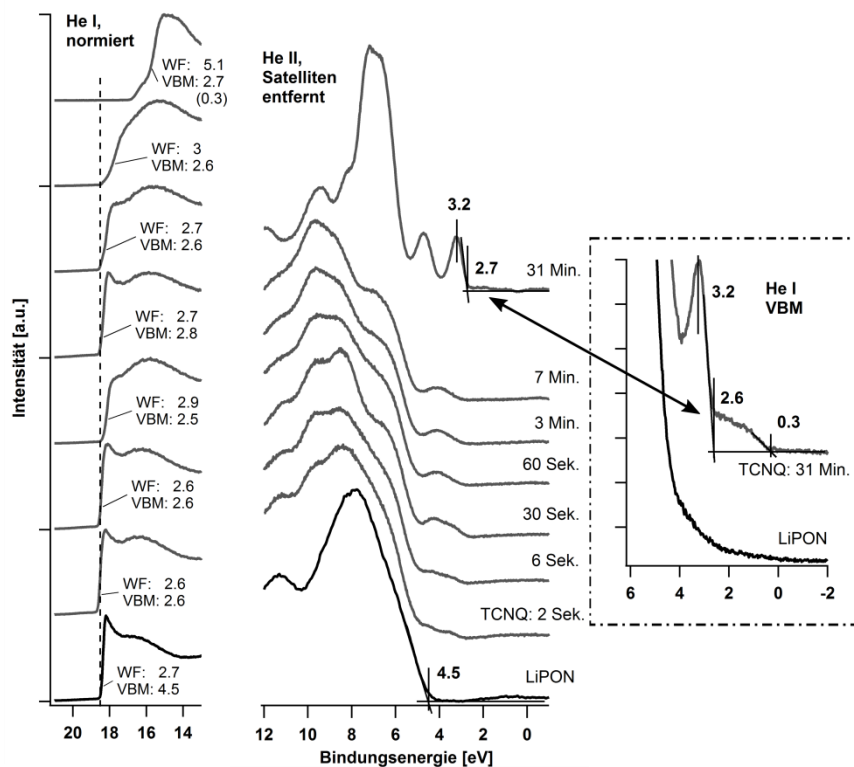


Abb. 130: UPS-Detailspektren der LiPON-TCNQ-Grenzfläche mit aufaddierten Depositionszeiten. Links: He I-SEK zur Berechnung der Austrittsarbeit (WF), Mitte: He II-Valenzband, rechts: He I-Valenzband.

Im Valenzbandspektrum des letzten Depositionsschritts in Abb. 130 ist dem HOMO des TCNQ⁰ bei etwa 2,7 eV eine weitere Signatur vorgelagert, die mit einem On-Set von etwa 0,3 eV TCNQ⁻ zugeordnet werden könnte.

Die absoluten Werte der Austrittsarbeit, des Valenzbandes und der XPS-Bindungsenergien sind eventuell nicht zutreffend, da diese Werte auf das Fermi-niveau referenziert werden und die Position des Fermi-niveaus in LiPON als einem Isolator nicht genau bekannt ist. Die Berechnung des Ionisationspotentials I_p (Austrittsarbeit $WF + (E_{VB} - E_F)$) ähnelt für die in Abb. 130 gezeigten Spektren mit 5,2 – 5,6 eV den I_p -Werten von etwa 5,3 – 5,5 eV für TCNQ⁻ aus den Alkali-Einlagerungsexperimenten (vgl. Abb. 53 und Abb. 58).

Bei der Auswertung hinsichtlich des Banddiagramms der LiPON-TCNQ-Grenzfläche wird die Aufladung der Probe von 2,3 eV zu Beginn der XPS-Messung herausgerechnet und der Erdungsschritt (der letzte Depositionsschritt) nicht berücksichtigt.

Die Verschiebung der Substrat- und Adsorbat-Emissionen ist in Abb. 131 dargestellt.

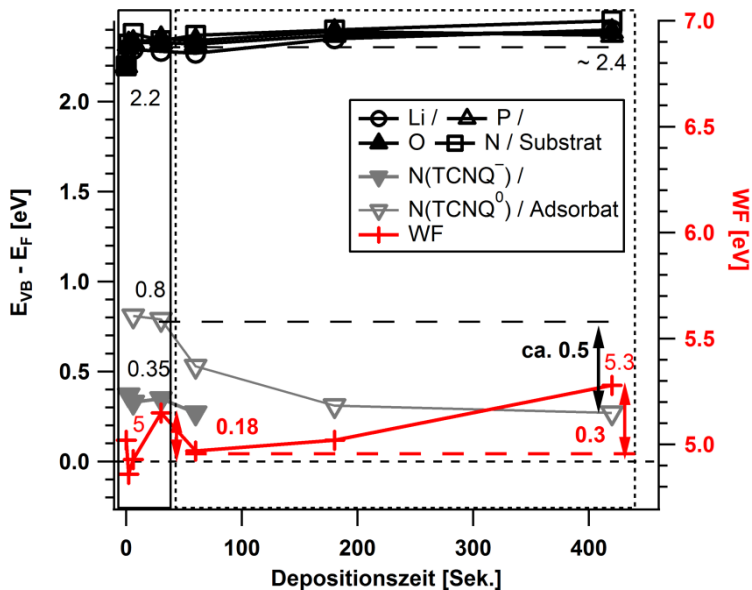


Abb. 131: Verschiebungen von VB und der Austrittsarbeit an der Grenzfläche LiPON-TCNQ (links) mit chemischen Verschiebungen (rechts). Die grauen Kurven beziehen sich auf die einzelnen Komponenten einer (TCNQ⁻ und TCNQ⁰)-Mischung. Die Aufladung um 2,3 eV wurde in den XPS- und UPS-Spektren herausgerechnet und der 31 Minuten-Schritt nicht berücksichtigt.

Die XPS-Detailspektren zeigen in Abb. 126, dass nur in den ersten zwei Depositionsschritten nahezu „reines“ TCNQ⁻ vorliegt und die LiPON-TCNQ⁻-Grenzfläche prinzipiell schon nach dem zweiten Depositionsschritt ausgebildet ist. In Abb. 131 ist dieser Bereich mit einer durchgezogenen Linie umrandet. Im rechts angrenzenden, gestrichelt umrandeten Teil des Experiments sind chemische Verschiebun-

gen durch unterschiedliche Lithium-Konzentrationen im TCNQ zu beobachten. Die Farbänderung der Probe in Abb. 129 zeigt, dass das LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiment durch Lithium-Diffusion auch eine zeitliche Komponente enthält. Optisch wurde die Diffusion von Lithium aber nur in der letzten XPS-Messung festgestellt. Um die Komplexität des Grenzflächenexperiments durch einen zeitlichen Faktor nicht unkalkulierbar zu erhöhen, wurde der letzte „31 Minuten“-Bedampfungsschritt nicht in der Auswertung berücksichtigt.

Die Auswertung der chemischen Verschiebung von ca. 0,5 eV kann nur als Tendenz angesehen werden, da die TCNQ⁰-Spektren zweifachen Differenzspektren der Originaldaten entsprechen und so ein größerer Fehler in der Bestimmung der genauen Peakposition enthalten sein kann. Übereinstimmend mit den Einlagerungsexperimenten in Kapitel 5.2 und 5.3 vergrößert sich gegen Ende des Experiments mit abnehmendem Lithium-Gehalt in der TCNQ-Schicht die Austrittsarbeit. Die LiPON-Photoemissionen zeigen unterdessen vernachlässigbare Verschiebungen.

Zur Generierung des Banddiagramms wird der linke Teil aus Abb. 131 in Abb. 132 vergrößert dargestellt.

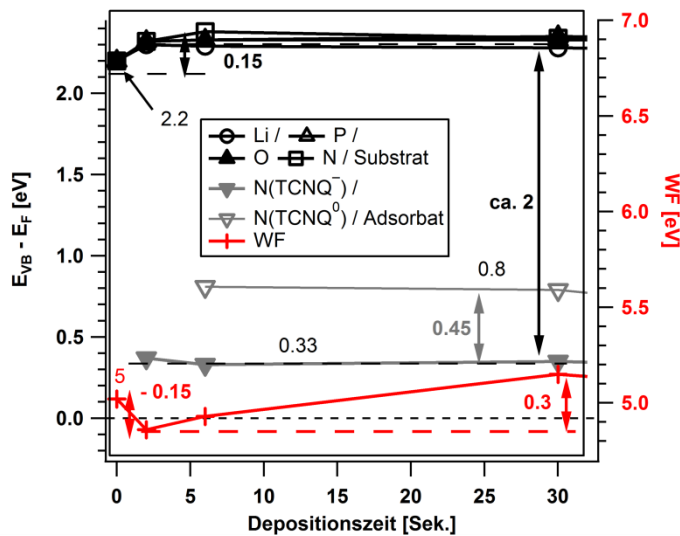


Abb. 132: Verschiebungen an der Grenzfläche LiPON-TCNQ (Ausschnitt aus Abb. 131). Die grauen Kurven beziehen sich auf die einzelnen Komponenten einer (TCNQ⁻ und TCNQ⁰)-Mischung.

Im LiPON ist eine Bandverbiegung von etwa 0,15 eV zu höheren Bindungsenergien zu erkennen. Der N1s-Peak des TCNQ⁻ zeigt keine deutliche Verschiebung, weshalb die Bandverbiegung des LiPONs keinem Aufladungseffekt zugeschrieben wird – andernfalls müsste TCNQ⁻ in gleicher Weise eine Verschiebung aufweisen. Die Austrittsarbeit zeigt im ersten Schritt analog zur Bandverbiegung in LiPON eine Verringerung um 0,15 eV, durch einen Oberflächen- oder Grenzflächendipol erhöht sie sich insgesamt um 0,15 eV. Aus dem Abstand der Valenzbänder von LiPON und TCNQ⁻ ergibt sich ein Valenz-

band-Off-Set von ca. 2 eV. Zwischen TCNQ⁻ und dem sich am Ende ausbildenden „gemischten Material“ aus TCNQ⁰ und TCNQ⁻ (vergleiche in Abb. 126 die N1s-Spektren der mittleren Depositionsschritte) wird ein Valenzband-Off-Set von etwa 0,45 eV bestimmt. Dass dieser Wert von den Erwartungen aus den Alkali-Einlagerungsexperimenten um etwa 2,5-2,6 eV abweicht, ist ein weiterer Hinweis auf die Bildung einer Mischung von reduziertem und neutralem TCNQ gegen Ende des Experiments.

Das Banddiagramm der LiPON-(TCNQ⁻)-TCNQ^{-/0}-Grenzfläche ist in Abb. 133 dargestellt.

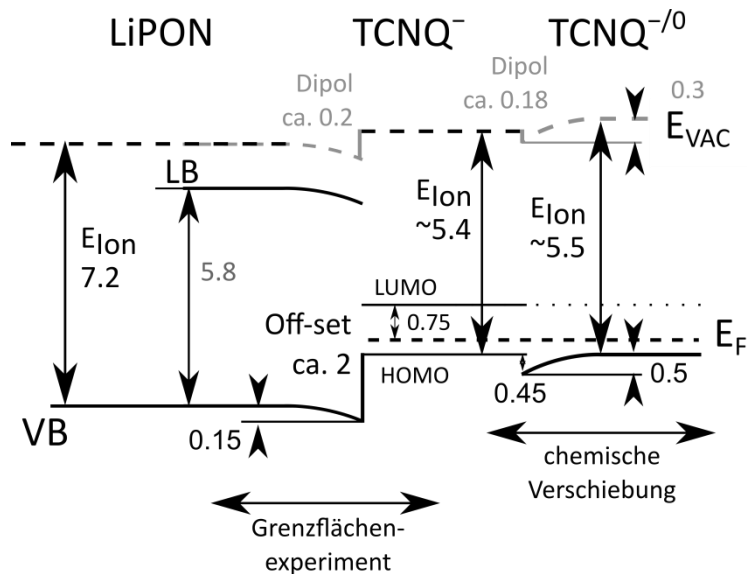


Abb. 133: Banddiagramm der LiPON-TCNQ-Grenzfläche. Die Aufladung der Probe wurde herausgerechnet. Die LiPON-Bandlücke von 5,8 eV wurde der Literatur¹⁰⁹ entnommen. LUMO-Position in TCNQ⁻ experimentell bestimmt für isolierte Moleküle und Monolagen von TCNQ-Anionen⁹⁹. Energien E in eV.

Die Austrittsarbeit zeigt im gesamten Verlauf des Grenzflächenexperiments keinen einheitlichen Trend an, daher sind die Dipole an den Grenzflächen zwischen TCNQ⁻ und LiPON bzw. TCNQ⁰ mit Unsicherheiten behaftet in Grau dargestellt.

Die Austrittsarbeit von TCNQ⁻ konnte in diesem Experiment nicht direkt gemessen werden, da die Sekundärelektronenkante des LiPONs das Spektrum dominiert und schwächere Signale überdeckt. Aus den Berechnungen von Lin et al.⁶⁴ ergab sich für das HOMO eine Teilabsenkung eines ehemaligen LUMO-Zustands. Die Lage des LUMOs des reduzierten TCNQs geht aus den Berechnungen aber nicht hervor. Im Banddiagramm ist daher für TCNQ⁻ erneut näherungsweise die Position des LUMO von reduzierten isolierten Molekülen bzw. Monolagen reduzierten TCNQs eingezeichnet⁹⁹.

Die komplizierte und nicht ganz eindeutige Bandstruktur im Übergangsbereich zwischen TCNQ⁻ und dem gemischten Material TCNQ^{-/0} ist möglicherweise auf die zeitliche Komponente der Lithiumdiffusion aus LiPON in TCNQ hinein zurückzuführen.

Zur vereinfachten Darstellung und zu einem formalen Abschluss der LiPON-TCNQ-Grenzfläche wird in Abb. 134 die linke Hälfte des LiPON-TCNQ-Banddiagramms durch das TCNQ⁰-Banddiagramm aus Abb. 54 der Lithium-Einlagerung in TCNQ ergänzt.

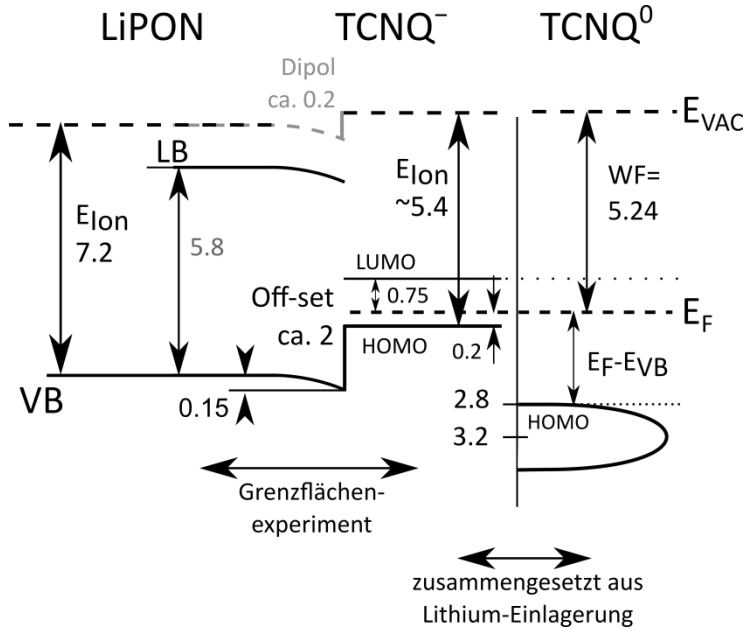


Abb. 134: Banddiagramm-Konstruktion der LiPON-TCNQ⁻-TCNQ⁰-Grenzfläche aus Abb. 54 und Abb. 133. Die Aufladung der Probe wurde herausgerechnet.

Die Absenkung des Valenzbandes im LiPON, welche aus der Verschiebung der kernnahen Photoemissionen bestimmt wurde, zeigt eine Anreicherung von Elektronen bzw. eine Verarmung an Lithiumkationen nahe der Grenzfläche. Als Triebkraft für die Bandverbiegung kommt die entropiegetriebene Diffusion von Lithiumkationen aus LiPON in TCNQ in Betracht, wie sie schon in der Hybrid-Zelle in Kapitel 6.1.2 beobachtet wurde. Das LiPON verbleibt an der Grenzfläche partiell negativ geladen (siehe Schema in Abb. 135).

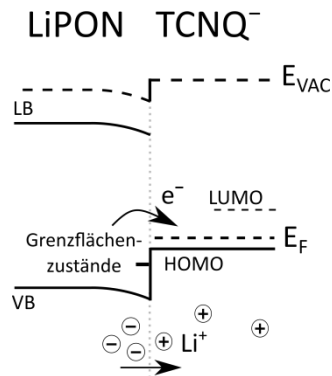


Abb. 135: Bandverbiegung in LiPON durch Lithiumionentransfer über die Grenzfläche in TCNQ hinein

Da die Lithiumkationen schnell durch TCNQ diffundieren (vergleiche Abb. 129), sind sie in der Schemazeichnung in Abb. 135 (siehe „+“) über die gesamte TCNQ⁻-Schicht verteilt und nicht nur nahe der Grenzfläche lokalisiert dargestellt.

Neben der Bandverbiegung ist aber auch die Bildung einer dünnen Schicht von TCNQ⁻ an der Grenzfläche zu beobachten, d.h. es muss eine geringe Anzahl an Elektronen über den Valenzband-Off-Set von fast 2 eV transferiert worden sein. Durch die Auslagerung von Lithiumkationen aus der LiPON-Struktur entstehen an der Grenzfläche oberhalb des Valenzbandes negativ geladene Defektzustände, die einen Elektronentransfer aus dem Valenzband des LiPONs in das LUMO des TCNQ ermöglichen – auch wenn dies aufgrund der hohen Barriere unwahrscheinlich erscheint. Durch die negative Ladung liegen die Defektzustände oberhalb des Valenzbandes - ihre genaue Position ist aber zurzeit nicht bekannt.

Lithium, das aus tieferen Regionen des LiPONs herausdiffundiert und im Volumen verteilte Defektzustände¹²³ hinterlässt, könnte eine geringe elektronische Leitfähigkeit innerhalb der LiPON-Schicht ermöglichen und so für die nur geringe Aufladung von 2,3 eV (vergleiche letzter Depositionsschritt in Abb. 126) im (eigentlich) elektronischen Isolator verantwortlich sein.

7.3 Grenzfläche SnO₂ auf LiPON

Bei der Untersuchung der Grenzfläche zwischen LiPON und TCNQ wurde festgestellt, dass Lithium aus dem LiPON in das TCNQ diffundiert und im Bereich der Grenzfläche vermutlich durch einen Elektronentransfer TCNQ⁻ ausgebildet wird. In einem weiteren Grenzflächenexperiment soll überprüft werden, ob Lithium generell aus LiPON heraus diffundieren kann, oder ob dieser Effekt speziell mit organischen Materialien oder dem elektronenaffinen Material TCNQ zusammenhängt.

Da ein Sputtertarget bereits verfügbar war, wurde Zinndioxid (SnO₂) als ein lithiumfreies Metalloxid verwendet.

SnO₂ wurde mittels RF-Sputtern eines keramischen SnO₂-Targets bei Raumtemperatur unter Ar/O-Atmosphäre mit 10 % Sauerstoff abgeschieden. Der Prozessdruck betrug $5 \cdot 10^{-3}$ mbar bei einer Sputterleistung von 25 W.

SnO₂ ist ein intrinsisch (z. B. durch Sauerstoffvakanz) n-dotierter (elektronisch leitfähiger) Halbleiter¹²⁴ mit einer Bandlücke von etwa 3,6 eV^{125,126}. Für unter ähnlichen Sputterbedingungen hergestellte SnO₂-Schichten wurde $E_F - E_{VBM}$ zu etwa 2,8 eV¹²⁷ bis 3,1 eV¹²⁸ bestimmt. Die Austrittsarbeit liegt für 10 % Sauerstoffanteil im Sputtergas im Bereich von 5,2 bis 5,8 eV und das Ionisationspotential beträgt etwa 8,8 eV¹²⁸.

Ähnlich zu TCNQ wurde das SnO₂ schrittweise auf eine LiPON-Schicht aufgebracht. Als Substrat wurde analog zu den hergestellten Dünnschichtbatterien ein mit Gold besputtertes Glassubstrat verwendet. Die Goldschicht sollte zudem eine übermäßige Aufladung des LiPONs während der XPS-Messung verhindern. Die XPS-Übersichts- und Detailspektren sind in Abb. 136 und Abb. 137 dargestellt.

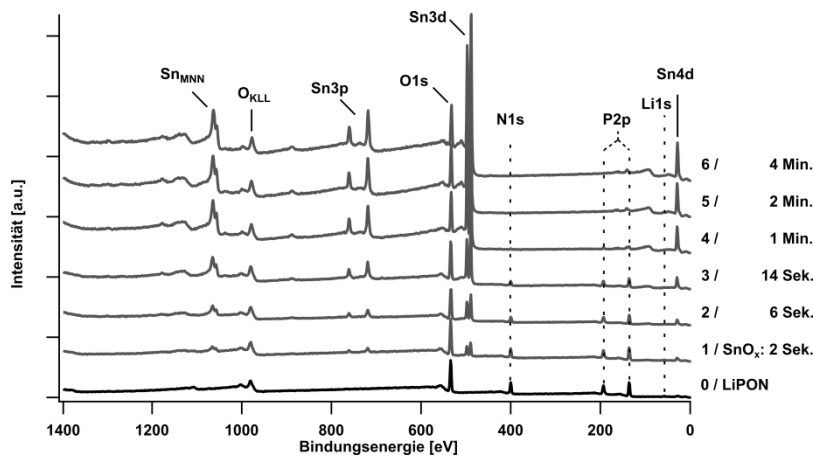


Abb. 136: XPS-Übersichtsspektren der LiPON-SnO₂-Grenzfläche mit aufaddierten Depositionszeiten

Im Übersichtsspektrum in Abb. 136 sind keine Kohlenstoff-Verunreinigungen (bei 285 eV) zu erkennen. Durch schrittweise Abscheidung von SnO₂ auf das LiPON-Substrat werden die Substratmissionen P2p_{3/2} und N1s nach und nach gedämpft, bis sie im letzten Bedampfungsschritt (120 Sek.) nicht mehr sichtbar sind. Der noch immer erkennbare Li1s-Peak deutet auf eine Diffusion von Lithium in die abgeschiedene SnO₂-Schicht hin.

Aus den Detailspektren der N1s- und P2p-Emissionen in Abb. 137 wurde die Schichtdicke der bedeckenden SnO₂-Schicht zu 8-10 nm bestimmt. Das O1s-Signal kann durch Überlagerung der Emissionen des LiPONs und des SnO₂ nicht dafür herangezogen werden.

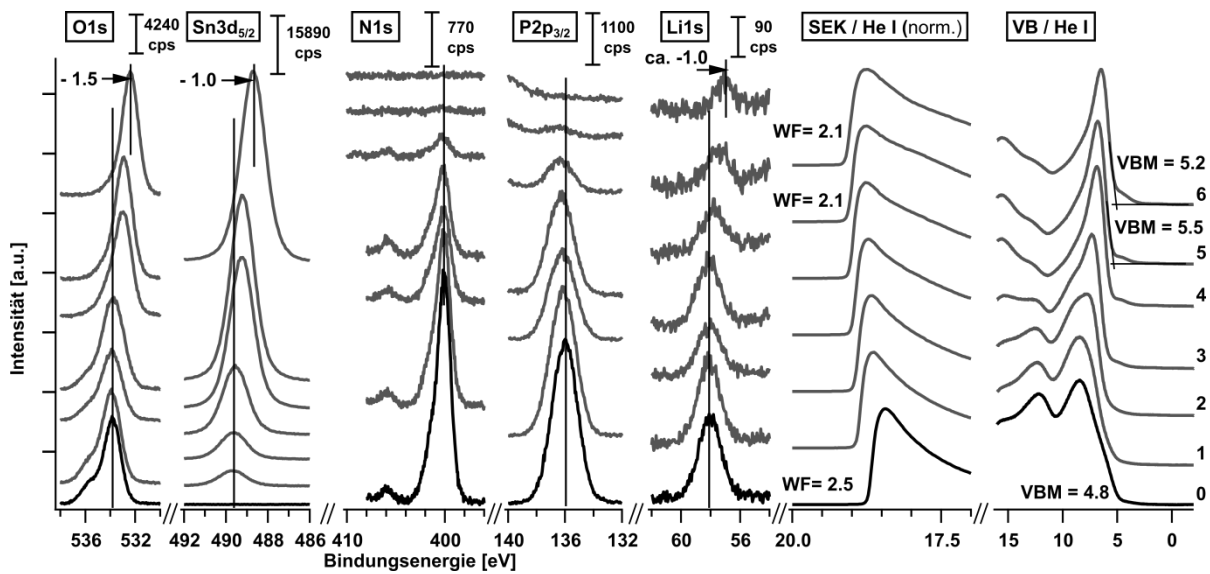


Abb. 137: XPS-Detailspektren der LiPON-SnO₂-Grenzfläche sowie die normalisierte Sekundärelektronenkante (SEK) und das UPS-Valenzband (VB). Die Stöchiometrie des LiPONs beträgt Li_{1,1}PO_{1,8}N₁. Die unteren Spektren stammen von LiPON, Spektrum Nr. 5 wird SnO₂ zugeordnet und das oberste Spektrum entspricht (Li_{0,2})SnO_{1,8}.

Ein Vergleich der Bindungsenergien des LiPONs in Abb. 137 (vergleiche unterster Graph mit Li1s: 58,1 eV; P2p: 136 eV; O1s: 533,8 eV; N1s: 400,1 eV) mit denen aus dem LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiment (Li1s: 57,7 eV; P2p: 135,5 eV; O1s: 533,3 eV; N1s: 399,6 eV; Aufladung: +2,3 eV), zeigt durch die erhöhten Bindungsenergien (siehe dazu das Schema in Abb. 138) auch für das LiPON-SnO₂-Grenzflächenexperiment eine leichte Aufladung des LiPONs um etwa +2,8 eV (2,3 eV Aufladung + 0,5 eV ΔE_{bind}).

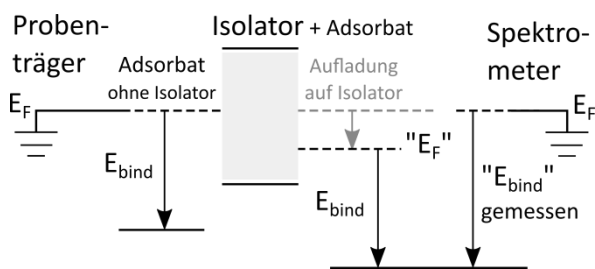


Abb. 138: Schema zu erhöhten Bindungsenergien durch positive Aufladung des Adsorbats auf Isolatoren (Schema adaptiert nach ¹⁰⁹)

Ähnlich zur Abscheidung von TCNQ auf LiPON wird auch in diesem Experiment in den letzten drei Schritten eine sukzessive Verschiebung der Li1s-, Sn3d_{5/2}- und O1s-Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien hin beobachtet. Da weder die Sekundärelektronenkante noch das Valenzband entsprechende Verschiebungen aufweisen, wird der Effekt entgegen des LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiment nicht auf die Erdung der Probenoberfläche sondern auf Änderungen der chemischen

Umgebung zurückgeführt. Die Berechnung der Stöchiometrie des letzten Depositionsschritts aus den XPS-Detailspektren ergibt die Bildung von $\text{Li}_{0,2}\text{SnO}_{1,8}$. Durch die fortschreitende Diffusion von Lithium in die aufgesputterten SnO_2 -Schichten ist die Zuordnung der PES-Spektren zu SnO_2 oder $\text{Li}_{0,2}\text{SnO}_{1,8}$ mit Unsicherheiten verbunden. Aufgrund von Stöchiometrieberechnungen (siehe nachfolgend in Abb. 139) und da zwischen Depositionsschritt fünf und sechs bei vollständig abgedecktem LiPON eine stärkere Verschiebung der Bindungsenergien von O1s, $\text{Sn}3d_{5/2}$ und Li1s festgestellt wird, werden im weiteren Textverlauf die PES-Spektren des vorletzten Depositionsschritts (Nr. 5) der SnO_2 -Schicht zugeordnet.

Der Wert des SnO_2 -Valenzbandes liegt abzüglich der prognostizierten Aufladung von 2,8 eV mit 2,7 eV am unteren Rand der in der Literatur erwähnten Werte von etwa 2,8 bis 3,1 eV. Auch die Austrittsarbeit erreicht mit 4,9 eV (2,1 eV + 2,8 eV) den unteren Bereich der berichteten Werte von 5 eV bis 6 eV. Das Ionisationspotential weicht mit 7,6 eV von den Literaturangaben mit etwa 8,8 eV ab. Als Ursache für das geringere Ionisationspotential kommen eventuell Verunreinigungen durch die Diffusion von Lithiumionen in SnO_2 in Frage (siehe dazu die Li1s-Spektren in Depositionsschritt Nr. 6 in Abb. 137).

Für die Berechnung der Stöchiometrie von SnO_x in Abb. 139 wurde das O1s-Signal in die Einzelanteile von LiPON und SnO_x aufgetrennt. Durch den Abzug des LiPON-O1s-Signals (unterste Kurve in Abb. 137) von den übrigen O1s-Spektren werden die SnO_2 -O1s-Differenzspektren generiert (siehe links in Abb. 139). Vereinfachend wurden für die O1s-Emission des LiPONs eine ähnliche Peak-Dämpfung sowie eine gleiche Peak-Verschiebung wie für die N1s-Peaks angenommen.

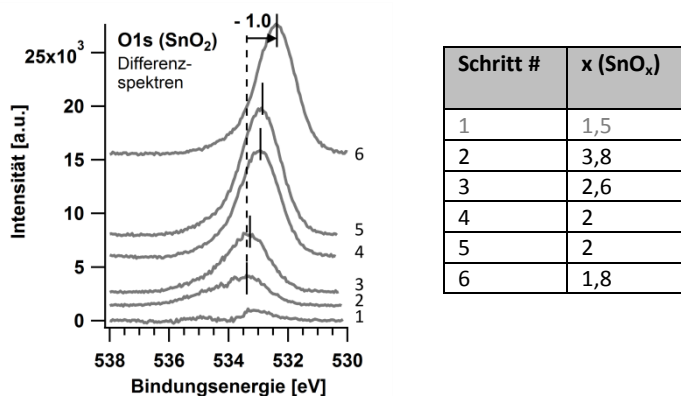


Abb. 139: O1s-Differenzspektren für SnO_2 , rechts die Stöchiometrien der SnO_2 -Schichten. Im letzten Schritt ergibt sich eine Stöchiometrie von $\text{Li}_{0,2}\text{SnO}_{1,8}$.

Für kurze Depositionszeiten ergibt sich tendenziell ein höherer Sauerstoffanteil in SnO_x , der sich mit dicker werdenden Schichten von $\text{SnO}_{3,8}$ auf im Mittel SnO_2 reduziert. Für den ersten Depositions-

schritt kann kein gutes Differenzspektrum erstellt werden, weshalb der in grauer Schrift dargestellte Stöchiometriewert von 1,5 nicht weiter berücksichtigt wird.

In Abb. 140 sind die Verschiebungen der Substrat (LiPON)- und Adsorbat (SnO_2)-Photoemissionspeaks über der aufaddierten Depositionszeit aufgetragen. Im letzten Depositionsschritt ist durch Diffusion von Lithium in SnO_2 hinein $\text{Li}_{0,2}\text{SnO}_{1,8}$ entstanden. Daher werden die Verschiebungen der Emissionslinien der sechsten Deposition nicht im Banddiagramm der LiPON- SnO_2 -Grenzfläche berücksichtigt und deshalb in Abb. 140 am rechten Rand separiert dargestellt. Die Aufladung von +2,8 eV wurde in den absoluten Werten von Abb. 140 herausgerechnet.

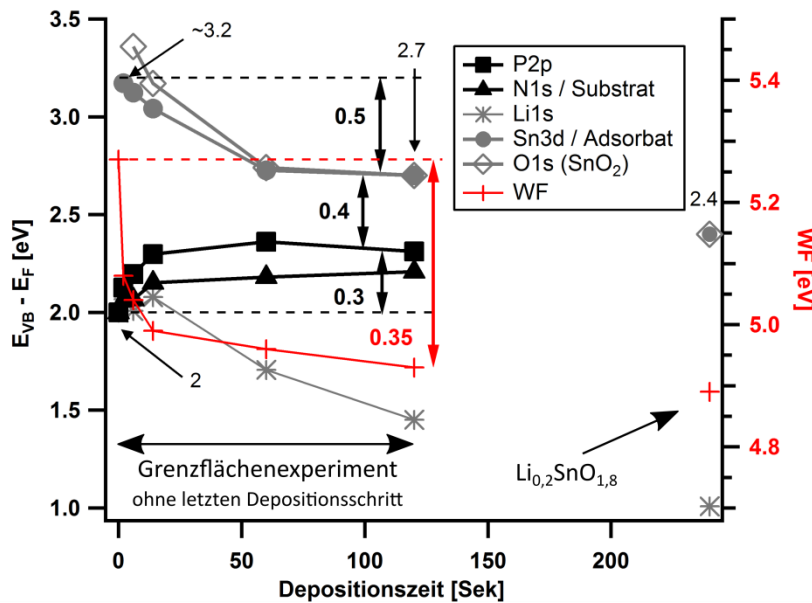


Abb. 140: Verschiebungen von VB und der Austrittsarbeit an der Grenzfläche LiPON- SnO_2 . Die Aufladung von +2,8 eV wurde herausgerechnet. Die Bildung von $\text{Li}_{0,2}\text{SnO}_{1,8}$ im letzten Schritt, am rechten Rand der Abbildung, wird für die Grenzfläche nicht berücksichtigt.

Die Substratmissionen P2p und N1s zeigen beide eine Vergrößerung des Abstands zwischen dem Fermi-Niveau und dem Valenzbandmaximum ($E_{\text{VB}} - E_{\text{F}}$). Für P2p beträgt sie etwa 0,3 eV. Die Marker von Li1s zeigen in den ersten drei Punkten eine Verschiebung parallel zu den beiden anderen Emissionslinien des LiPONs. Gegen Ende des Experiments nähert sie sich dem Verlauf des Adsorbat-Graphs Sn3d an – ein Anzeichen dafür, dass Lithium in SnO_2 hineindiffundiert. Die Emissionslinien des Adsorbats (SnO_2) verschieben sich, unter Berücksichtigung der positiven Verschiebung der Substratmissionen, etwa 0,8 eV (0,3 eV + 0,5 eV) zu niedrigeren Werten hin. Der Off-Set des Valenzbands beträgt etwa +0,4 eV. Da die Bandverbiegungen je nach benutzter Substratmission leicht variieren können, ist in Abb. 141 ein geschätztes Banddiagramm der LiPON- SnO_2 -Grenzfläche mit einem separierten Teil-Banddiagramm des $\text{Li}_{0,2}\text{SnO}_{1,8}$ dargestellt.

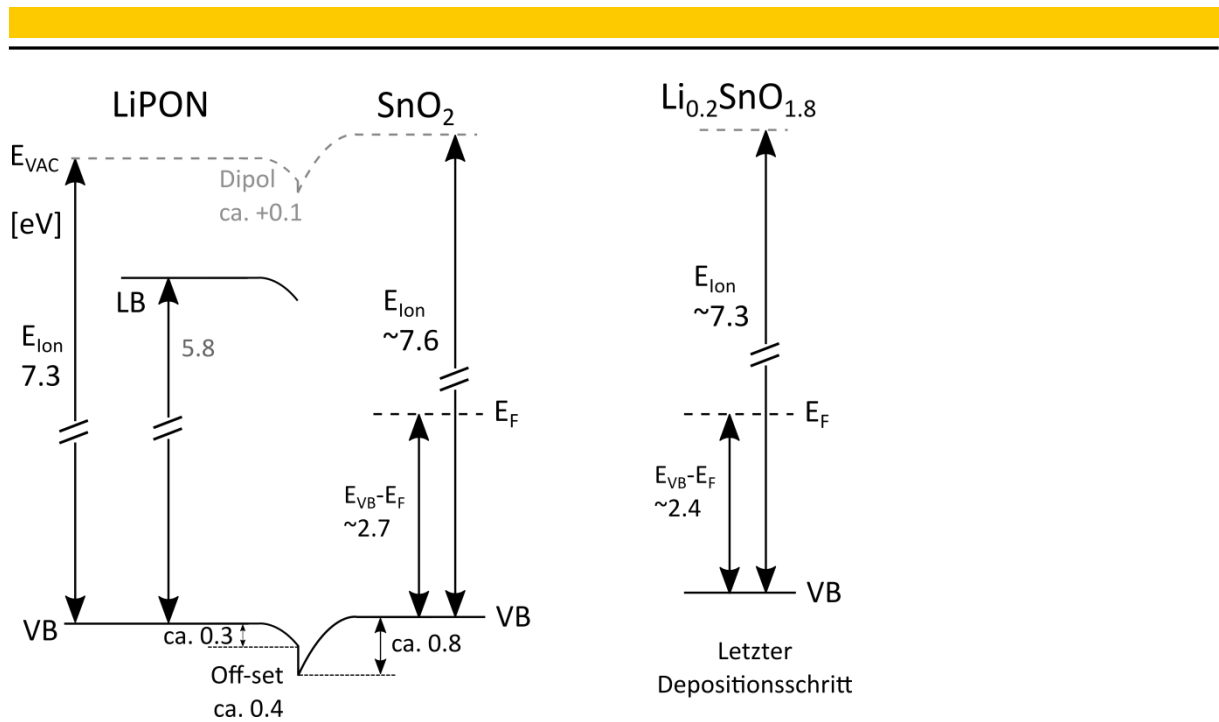


Abb. 141: Abschätzung des Banddiagramms der LiPON-SnO₂-Grenzfläche (links), rechts: letzter Depositionsschritt aus Abb. 137. Die LiPON-Bandlücke von 5,8 eV wurde der Literatur¹⁰⁹ entnommen. Energien E in eV. Die Aufladung von etwa 2,8 eV ist herausgerechnet.

Aus der Differenz der Ionisationspotentiale sowie des Valenzband-Off-Sets ergibt sich in Abb. 141 ein positiver Oberflächendipol von etwa 0,1 eV.

Die Bandverbiegung im LiPON um etwa 0,3 eV nach unten stellt eine Elektronenanreicherung bzw. Li⁺-Verarmung dar (vgl. Abb. 142).

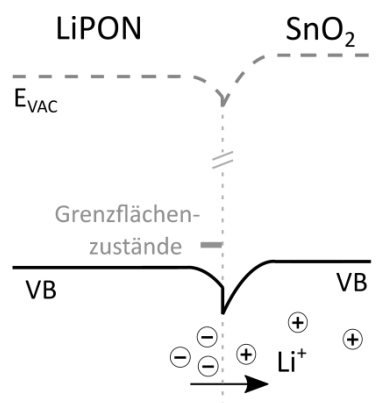


Abb. 142: Transfer von Lithiumionen erzeugt eine Bandverbiegung und einen Grenzflächendipol an der LiPON-SnO₂-Grenzfläche. Dabei können analog zur LiPON-TCNQ-Grenzfläche Grenzflächenzustände entstehen.

Im LiPON können nach der Herausdiffusion von Lithiumkationen negative Defektzustände entstehen. Dass es auf beiden Seiten der Grenzfläche zu einer Elektronenanreicherung kommt ist eher ungewöhnlich - könnte aber theoretisch durch eine positive Senke ausgelöst werden, die Elektronen anzieht. Dass eine solche positive Senke durch Lithiumkationen verursacht wird ist unwahrscheinlich,

da nach den XPS-Detailspektren in Abb. 137 Lithium durch die SnO₂-Schicht bis an die Oberfläche diffundiert – dies spricht eher für eine Verteilung des Lithiums in SnO₂.

Mit dem Programm NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database (Version 1.2) wurden die mittleren freien Weglängen für Li1s, P2p und N1s in SnO₂ bei einer Anregungsenergie von 1486,6 eV berechnet (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Mittlere freie Weglängen (MFPW) ausgewählter Elemente in einer SnO₂-Schicht bei 1486,6 eV Anregungsenergie, berechnet nach der Gries G1-Formel.

Element	Li1s	P2p	N1s
MFPW [nm]	2,493	2,388	2,026

Nach der Abschätzung¹²⁹, dass die maximale Tiefeninformation für XPS etwa der dreifachen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen entspricht, könnte das Lithiumsignal aus einer Tiefe von bis zu etwa 7,5 nm stammen. Die SnO_x-Schichtdicke beträgt 8-10 nm. Dies unterstützt die Annahme, dass Lithium in die SnO_x Deckschicht hineindiffundiert.

Ähnlich dem LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiment (siehe Kapitel 7.2) zeigt das LiPON eine Bandverbiegung nach unten. Da im vorhergehenden Grenzflächenexperiment ein Elektronentransfer in das TCNQ beobachtet wurde, sind auch in Abb. 142 Grenzflächenzustände eingezeichnet. Ein Elektronentransfer erscheint auch in diesem Experiment unwahrscheinlich, da der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband zwischen LiPON und SnO₂ inklusive der Bandverbiegung mit über 3 eV sehr groß ausfällt. Dies deutet darauf hin, dass die Ursache der LiPON-Bandverbiegung allein dem Ionentransfer zugeordnet werden kann.

Etwa einen halben Tag nach der Durchführung des LiPON-SnO₂-Grenzflächenexperiments wurde mit Hilfe eines Auflichtmikroskops am Profilometer Dektak XT Abb. 143 aufgenommen.

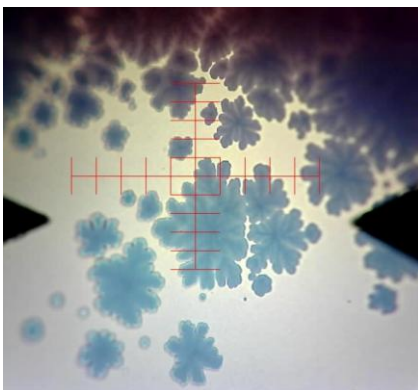


Abb. 143: Aufsicht im Profilometer auf die Probe des LiPON-SnO₂-Grenzflächenexperiments

Darin sind eiskristallförmige Strukturen zu erkennen. Da eine Profilmessung über eine solche „Flocken-Struktur“ hinweg keine Erhebung oder Rauheit zeigt, finden die Veränderungen vermutlich analog zum Einlagerungsexperiment von Lithium in TCNQ in der SnO_x -Schicht statt, die auf das LiPON aufgebracht wurde. Denkbar ist, dass es sich bei dieser „Lithium-Dendritenstruktur“ um $\text{Li}_{0,2}\text{SnO}_{1,8}$ handelt.

7.4 Zusammenfassung der Grenzflächenexperimente

Nachfolgend sind die wesentlichen Ergebnisse der drei Grenzflächenexperimente zusammengefasst:

Au-TCNQ: In den ersten Bedampfungsschritten von TCNQ auf Gold deuten die Stickstoff- und Kohlenstoffemission sowie die letzten beiden Valenzbandspektren mit der Bildung von TCNQ^- an der Grenzfläche zu Gold auf einen Ladungstransfer hin. Bei weiterer Bedampfung wird TCNQ^- von TCNQ^0 überdeckt.

LiPON-TCNQ: An der Grenzfläche werden signifikante XPS-Spektren von TCNQ^- festgestellt, die auf einen geringen Elektronentransfer an der Grenzfläche sowie auf die Diffusion von Lithium aus LiPON in TCNQ hinweisen. Optisch sind Farbänderungen des TCNQs zu beobachten, die die Diffusion einer größeren Menge von Lithium in TCNQ zeigen. Eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des LiPONs kann nicht festgestellt werden. Dies zeigt, dass das herausdiffundierende Lithium nicht nur aus Bereichen nahe der Grenzfläche, sondern auch aus dem „Volumen“ der LiPON-Schicht stammt.

Lithiumvakanzan erzeugen negativ geladene Defektzustände. An der Grenzfläche ermöglichen sie, oberhalb des Valenzbandes gelegen, vermutlich den Elektronentransfer aus LiPON in TCNQ. Innerhalb des Volumenmaterials von LiPON sind diese Defektzustände als Ursache für eine geringe elektronische Leitfähigkeit des LiPONs denkbar, die in der XPS-Messung zu der geringen Aufladung von nur 2,3 eV führt.

Das Grenzflächenexperiment zwischen LiPON und TCNQ kann in zwei Stufen unterteilt werden: Nach einer Einlagerung von Lithiumionen und Elektronen in TCNQ mit der Bildung von TCNQ^- entsteht nahe der Grenzfläche eine Mischphase aus reduziertem und neutralem TCNQ. Die Abscheidung von „reinem“ TCNQ^0 wird im letzten Bedampfungsschritt nur im ersten Messzyklus gemessen. Innerhalb von ca. 45 Minuten bildet sich durch die schnelle Diffusion des Lithiums wieder eine Superposition der TCNQ^- - und TCNQ^0 -Spektren aus. Aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit

des Lithiums liegt in neu hergestellten Dünnschichtbatterien das TCNQ tendenziell mit Lithium interkaliert vor.

LiPON-SnO₂: Analog zum LiPON-TCNQ-Experiment wird die Diffusion von Lithium in SnO₂ beobachtet. Dies führt zur Bildung von Li_{0,2}SnO_{1,8}, das mit 7,3 eV ein etwas geringeres Ionisationspotential als SnO₂ aufweist. Aus der Verschiebung der Valenzbänder ergibt sich an der LiPON-SnO₂-Grenzfläche eine Elektronenanreicherung bzw. eine Li⁺-Verarmung. Der positive Grenzflächendipol ist dem Transfer der Lithiumionen in das SnO₂ und der im LiPON zurückbleibenden partiell negativen Ladung geschuldet. Eine physikalische Ursache für die Bandverbiegung im SnO₂ um etwa 0,8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien ist unklar, denkbar sind allgemein Effekte durch Elektronen- und Ionentransfers.

7.5 Diskussion der Banddiagramme

7.5.1 Potentialdifferenz aus dem Anderson-Diagramm

Die Potentialdifferenz kann nach Abb. 2 aus der Differenz der Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien abgeschätzt werden. Dies wird nachfolgend für eine Lithium- oder LCO/TCNQ-Zelle überprüft.

Die Messung der offenen Zellspannung einer Swagelok-Zelle mit metallischem Lithium und auf Aluminiumblech aufgedampftem TCNQ (siehe Zelle LP30_01 in Kapitel 6.1.1) ergab, 18 Stunden nach dem Zusammenbau der Einzelkomponenten, einen Wert von 2,76 V. Aus dem Anderson-Diagramm von reinem und interkaliertem TCNQ und Lithium (siehe Abb. 144) kann eine Potentialdifferenz von 2,3-2,4 V abgeschätzt werden. Ein Großteil der offenen Zellspannung wird in der Zelle aus Lithium und TCNQ also von dem elektronischen Anteil der Potentialdifferenz getragen (siehe auch³⁰). Die Möglichkeit, dass die gemessene Spannung der Batterie lediglich durch Lithium und das Aluminiumblech hervorgerufen wird, kann verworfen werden, da in einer Näherung aus der Differenz der Standard-Redoxpotentiale nur eine Spannung von etwa 1,4 V erwartet würde.

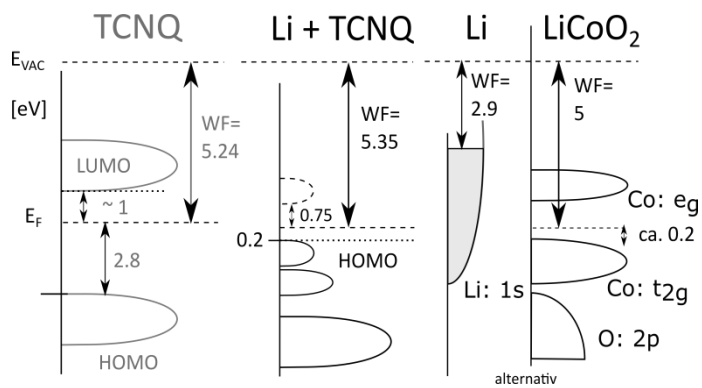


Abb. 144: Banddiagramm von TCNQ und Lithium-interkaliertem TCNQ neben den verwendeten Gegenelektroden Lithium und LCO. LUMO-Position in TCNQ^- experimentell bestimmt für isolierte Moleküle und Monolagen von TCNQ-Anionen⁹⁹. Energien E in eV.

Der Vergleich von mit Lithium interkaliertem TCNQ und LCO zeigt direkt, dass für Batterien, die aus diesen beiden Kathodenmaterialien hergestellt werden, fast keine ($\leq 0,3$ V) Potentialdifferenz zu erwarten ist. Elektrochemische Messungen von Batterien mit TCNQ und LCO-Elektrode zeigten in Kapitel 6.4 jedoch Plateaus bei etwa 0,6 V und etwa 1,3 V bis 1,4 V. Die theoretisch abgeschätzte Potentialdifferenz von ca. 0,3 V liegt weit unterhalb der tatsächlich gemessenen Spannungen. Dies zeigt, dass Anderson-Diagramme, welche Bandanpassungen sowie Grenzflächendipole außen vor lassen, sich nur bedingt für solche Abschätzungen eignen.

7.5.2 Mobilität des Lithiums in LiPON

Das Grenzflächenexperiment von TCNQ auf LiPON zeigt, dass Lithium aus LiPON in TCNQ transferiert wird. Gegen Ende des Experiments wird dies rein optisch durch die typische Blaufärbung des TCNQs deutlich. Durch Diffusion in das organische Material bleibt Lithium auch nach vollständiger Bedeckung des LiPONs durch TCNQ noch sichtbar. Aufgrund des niedrigen Wechselwirkungsquerschnitts von Lithium gegenüber Röntgenstrahlung und der energetischen Auflösung von etwa 600 meV des Photoelektronenspektrometers ist das Li1s-Spektrum so intensitätsschwach und energetisch gering aufgelöst, dass eine eindeutige Identifizierung der gebildeten Li-Verbindung nicht möglich ist.

Theoretisch kann Li_2O aus LiPON entfernt werden¹³⁰, sodass das Material in sich neutral bleibt. Wird dieser Fall für das LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiment angenommen, müsste sich auch das Sauerstoffsignal verändern. Dies wird im normalisierten O1s-Signal (siehe Abb. 145) allerdings nicht beobachtet.

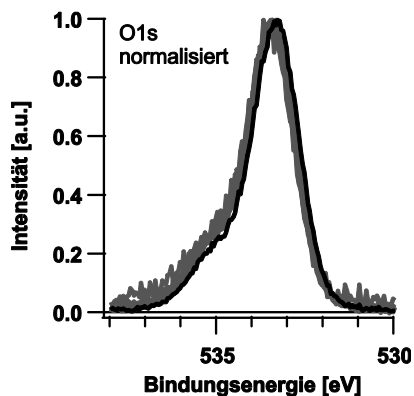


Abb. 145: Normiertes O1s-Detailspektrum des LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiments aus Abb. 127

Es überrascht, dass Lithium aus dem LiPON heraus in TCNQ diffundiert. Eventuell ist dieser Effekt ganz allgemein der Polaronenbildung in organischen Materialien oder der hohen Elektronenaffinität des TCNQ geschuldet. Daher wurde in einem zweiten vergleichbaren Experiment Zinnoxid (SnO_2), das schnell und einfach zu präparieren ist, schrittweise auf LiPON aufgesputtert. Die XPS-Detailspektren zeigen, dass im letzten Bedampfungsschritt sowohl das P2p als auch das N1s-Signal verschwinden, während das Lithiumsignal noch immer sichtbar ist. Lithium wird also aus dem LiPON heraus transferiert.

Warum kann Lithium zumindest aus dünnen Schichten von LiPON heraus diffundieren? Neben entropiegetriebener Diffusion wird der Effekt möglicherweise durch eine elektronische Restleitfähigkeit des LiPONs bzw. durch einen vorauseilenden Elektronentransfer (nach Salaneck et al.¹²²) aus LiPON in das angrenzende Material unterstützt. Erfahrungsgemäß ist bei XPS-Messungen einer dünnen, etwa 300 bis 450 nm dicken LiPON-Schicht kein Neutralisator gegen die Aufladung der Oberfläche notwendig. Dies lässt auf eine gewisse elektronische Restleitfähigkeit dünner LiPON-Schichten schließen, z. B. über Defektzustände an der Grenzfläche. Wenn dies tatsächlich der Fall ist, könnte aus dem LiPON auch Li^0 in TCNQ hinein diffundieren und es würde formal der gleiche Zustand wie in den Interkalationsexperimenten vorliegen, in denen Li^0 in TCNQ eingelagert wird. Wenn es Lithium möglich ist, aus dünnen LiPON-Schichten heraus zu diffundieren, kann nicht ausgeschlossen werden, dass Lithium auch aus dicken LiPON-Schichten diffundieren kann. Ob dies die Funktionsfähigkeit von Dünnschichtbatterien mit Feststoffelektrolyten positiv oder negativ beeinflusst, ist nicht abschließend geklärt – allerdings sind Kapazitätsverluste durch irreversible Reaktionen des heraus diffundierenden Lithiums zu befürchten.

Dass Lithium in dem ionenleitenden LiPON mobil ist, ist an sich nicht verwunderlich⁷⁹. In Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Prozessparameter bei der Herstellung entstehen mehr oder weniger verzweigte amorphe Strukturen, die einen Transfer der Lithiumkationen behindern oder

begünstigen⁷⁸. Da in diesem Fall das Lithium aber aus dem LiPON heraus diffundiert, verarmt das LiPON im Inneren oder an der Rückseite an Lithium. Aufgrund des großen Lithium-Reservoirs in der dicken LiPON-Schicht ist die Detektion einer Veränderung in der chemischen Struktur mittels Photoelektronenspektroskopie unwahrscheinlich.

7.5.3 Einfluss von Ionen und Elektronen auf die XPS-Spektren

Die Untersuchung der Grenzfläche zwischen TCNQ und dem Elektrodenkontakt aus Gold zeigt nahe der Grenzfläche im Stickstoff ähnliche Signaturen, wie sie während der Lithium- und Natrium-Einlagerungsexperimente und im LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiment für TCNQ⁻ entstehen. Nachfolgend sind die Signaturen in Abb. 146 dargestellt.

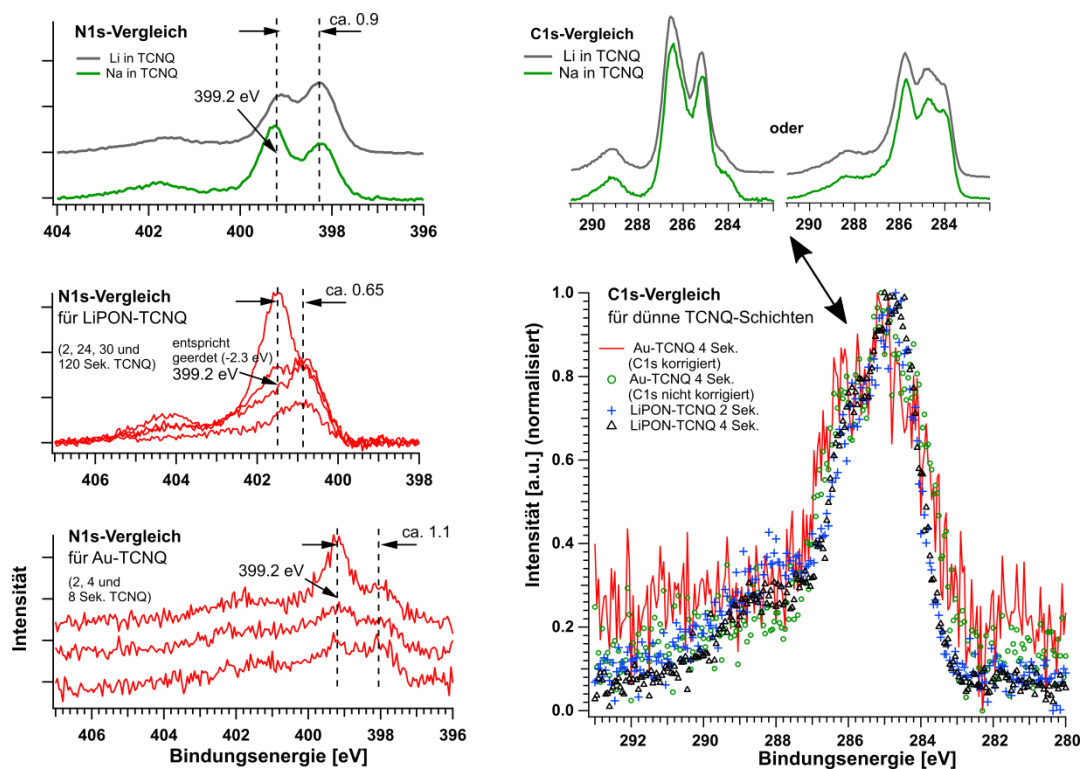


Abb. 146: Vergleich der N1s-Spektren (links) und der C1s-Spektren (rechts) der Alkaliinterkalationsexperimente sowie der Gold-TCNQ- und LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperimente (C1s-Spektren aus Kapitel 5.4)

Die C1s-Spektren (siehe Abb. 146, rechts) des Gold-TCNQ- und LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiments zeigen ähnliche Ergebnisse, unterscheiden sich aber von denen der Interkalationsexperimente (zum direkten Vergleich sind rechts oben die C1s-Spektren aus Kapitel 5.4 eingefügt). Wahrscheinlich sind die Unterschiede der C1s-Signaturen auf die geringe Signalintensität der im Au-TCNQ- und LiPON-TCNQ-Versuch sehr dünnen TCNQ⁻-Schichten an der Grenzfläche zurückzuführen.

Die in Abb. 146 gezeigten Spektren stellen, nachfolgend erläutert, unterschiedliche Mechanismen zur Generierung von TCNQ⁻-Spektren dar. In den Alkaliinterkalationsexperimenten (siehe links oben in Abb. 146) werden Li⁰ bzw. Li⁺ mit e⁻ (Elektronen) in gleicher Menge in TCNQ eingelagert. Das Natrium-Experiment verläuft analog und wird deshalb nachfolgend neben dem Lithium-Experiment nicht gesondert erwähnt. An der LiPON-TCNQ-Grenzfläche (links, mittleres Bild) diffundieren Li⁺ und e⁻ (erkennbar an den TCNQ⁻-Spektren) in das TCNQ. Da LiPON eigentlich ein Isolator ist, wird hier mengenmäßig ein größerer Transfer von Li⁺ vermutet. Aus der Gold-TCNQ-Grenzfläche (links, unteres Bild) können, mangels Lithium, lediglich e⁻ in das TCNQ gelangen.

Beim Vergleich der N1s-Peaks von TCNQ⁰ und TCNQ⁻ in Abb. 146 fällt ein nachfolgend beschriebener Trend der Bindungsenergie des TCNQ⁻ in Abhängigkeit der mobilen Spezies auf (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Differenzen der N1s-Komponenten von TCNQ⁰ und TCNQ⁻ der in Abb. 146 (links) dargestellten Grenzflächenexperimente

TCNQ-Grenzfläche	Mobile Spezies in TCNQ	Differenz der N1s-Komponenten
LiPON	überwiegend Li ⁺ und e ⁻	ca. 0,7 eV
Lithium	Li ⁰ bzw. Li ⁺ und e ⁻	ca. 0,9 eV
Gold	e ⁻	ca. 1,1 eV

Der N1s-Peak des TCNQ⁰ liegt in allen drei Experimenten aus Tabelle 8 bei etwa 399,2 eV. Für die LiPON-TCNQ-Grenzfläche wurde eine Aufladung der Oberfläche um 2,3 eV bereits berücksichtigt. Wird primär Li⁺ in das TCNQ eingelagert, beträgt die Differenz zwischen den N1s-Peaks von TCNQ⁰ und TCNQ⁻ etwa 0,7 eV. Können aber nur Elektronen eingelagert werden, vergrößert sich der Abstand auf ca. 1,1 eV. Bei der Einlagerung von metallischem Lithium werden sowohl Li⁺ als auch e⁻ in gleichem Mengenverhältnis eingelagert. Es ergibt sich eine mittlere Differenz von 0,9 eV. Dieser Effekt ist auf unterschiedliche Madelungenergien zurückzuführen. In TCNQ transferierte Elektronen werden durch Kationen abgeschirmt, sodass sich der TCNQ⁻-Peak nicht so weit zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschiebt wie im Fall des ausschließlichen Elektronentransfers.

Im C1s-Spektrum in Abb. 146 (rechts) fällt trotz des hohen Untergrunds auf, dass die Peaks aus dem Grenzflächenexperiment Gold-TCNQ im Vergleich zu LiPON-TCNQ etwas breiter erscheinen. Analog zu den N1s-Peaks wird dieser Effekt auf eine veränderte Madelungenergie zurückgeführt.

Ein Einfluss auf die generelle Signatur, z.B. mit zwei Peaks im N1s-Spektrum, kann durch die nur schwach ausgeprägten Emissionen nicht beurteilt werden.

7.5.4 Banddiagramm einer vollständigen Batteriezelle

Die Messung der Banddiagramme der einzelnen Grenzflächen in Dünnschichtbatterien ermöglicht die Konstruktion eines Banddiagramms, das die vollständige Batteriezelle Li-LiPON-TCNQ-Gold umfasst. Ein solches Banddiagramm ist in Abb. 147 skizziert. Die Lithium-LiPON-Grenzfläche ist der Dissertation von Dr. André Schwöbel entnommen¹⁰⁹.

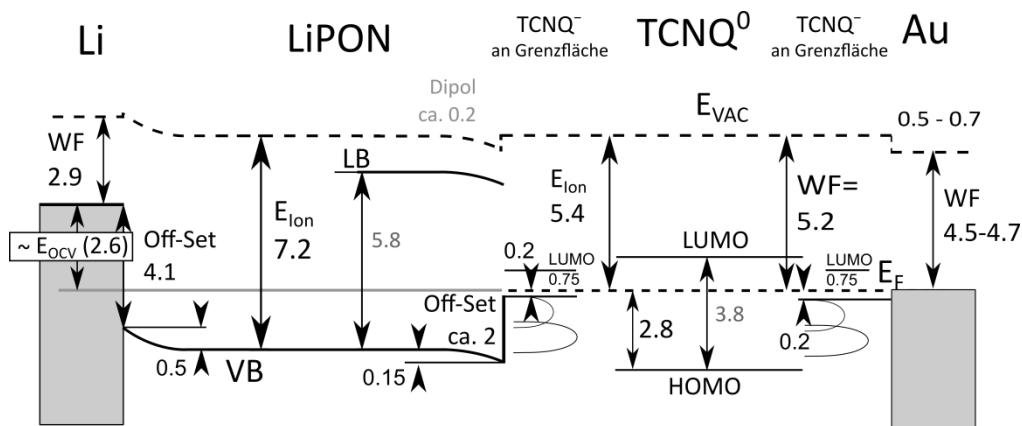


Abb. 147: Konstruiertes Banddiagramm einer Lithium-LiPON-TCNQ-Batteriezelle. Die im Experiment gemessene Aufladung des LiPONs wurde herausgerechnet. Das Grenzflächenexperiment Li-LiPON wurde von Dr. André Schwöbel durchgeführt¹⁰⁹. LUMO-Position in TCNQ⁻ experimentell bestimmt für isolierte Moleküle und Monolagen von TCNQ-Anionen⁹⁹. WF_{Li} aus¹²¹ und Energien E in eV.

In den beiden Randbereichen des TCNQs ist im Banddiagramm das HOMO des TCNQ⁻ schematisch angedeutet, um daran zu erinnern, dass unmittelbar an den Grenzflächen der TCNQ-Schicht die Signatur von TCNQ⁻ festgestellt wurde. In den SIMS Messungen einer etwa 2 μm dicken TCNQ-Schicht wurde festgestellt, dass sich in TCNQ ein ansteigender Lithiumgradient zum LiPON hin entwickeln kann, weshalb die TCNQ⁻-Schicht im Banddiagramm eventuell auch breiter ausfallen kann. Indessen ist unklar, ob in einer zyklerten Batterie zwischen LiPON und Gold noch neutrales TCNQ⁰ vorliegt oder ob die komplette Organik-Schicht aufgrund der hohen Mobilität des Lithiums aus TCNQ⁻ besteht. Für TCNQ⁻ ist näherungsweise das LUMO von isolierten Molekülen und Monolagen von TCNQ-Anionen⁹⁹ eingezeichnet. Die Ausbildung von Polaronen (bei der Bildung von TCNQ⁻) erfordert immer eine gewisse Bindungsenergie, welche beim Ladungstransport mindestens zur Hälfte¹³¹ überwunden werden muss. Daher ist ein gehemmter Ladungstransport in TCNQ bzw. TCNQ⁻ wahrscheinlich. Neben dem Elektronen- und Ionentransport innerhalb der TCNQ-Elektrode muss aber auch der Elektronentransport von der Elektrode in den Stromableiter sowie der bidirektionale Ionentransport in den Elektrolyten beachtet werden. Der Kontakt des TCNQs zum Gold zeigt, dass die Elektronen im TCNQ⁻ aus dem Polaronenzustand mindestens eine Barriere von 0,2 eV zum Gold hin überwinden

müssen. Allgemein weisen Bandverbiegungen nach oben oder unten im Banddiagramm in Abb. 147 auf eine Elektronenverarmung bzw. -anreicherung hin. Da LiPON ein elektrischer Isolator ist, sind die Änderungen der Elektronenkonzentrationen eher relativer Natur, sodass eine Elektronenverarmung mit einer Li⁺-Anreicherung und eine Elektronenkonzentration mit einer Li⁺-Verarmung gleichzusetzen ist. Auf das gezeigte Banddiagramm übertragen bedeutet dies eine Li⁺-Anreicherung an der Lithium-LiPON-Grenzfläche (siehe dazu¹⁰⁹), sowie eine Li⁺-Verarmung an der LiPON-TCNQ⁻-Grenzfläche. Aufgrund des Li⁺-Konzentrationsgradienten an der Li-LiPON-Grenzfläche ist es sehr wahrscheinlich, dass die Lithiumkationen aus dem metallischen Lithium in das LiPON hinein diffundieren. Die Grenzfläche zwischen LiPON und TCNQ⁻ verarmt an Li⁺, da Li⁺ in TCNQ transferiert wird, wie das Grenzflächenexperiment zwischen LiPON und TCNQ zeigt (siehe Kapitel 7.2). Die Konzentration und Verarmung von Li⁺ an den Grenzflächen des LiPONs hält die Diffusion der Lithiumkationen durch den Elektrolyten aufrecht. Im Banddiagramm wird aus der Verarmung (an der TCNQ-Grenzfläche) und Anreicherung von Ionen im Elektrolyten der Funktionspfad einer Entladereaktion gefunden.

Der Li⁺-Konzentrationsgradient über das LiPON hinweg erweckt den Eindruck, dass Li⁺ durch den Elektrolyten durchgereicht wird und so die Zelle sich selbst entladen müsste. Es ist denkbar, dass die Ausbildung einer TCNQ²⁻-Schicht eine Selbstentladung der Zelle be-/verhindert. Dies steht im Einklang mit der bei der Zyklierung von Dünnschichtbatterien gewonnenen Erfahrung, dass die hergestellten Dünnschichtbatterien sich nur mit niedrigen Strömen laden und entladen lassen.

Inwiefern Barrieren für Elektronen oder Löcher auf Li⁺ angewendet werden können und sich z.B. in Überspannungen der elektrochemischen Messungen widerspiegeln, ist unklar. Allerdings spricht der hohe Off-Set von fast 2 eV zwischen LiPON und TCNQ⁻ gegen eine starke Beeinflussung der Li⁺-Ionen, da beim Laden der selbst hergestellten Zellen „nur“ Überspannungen von bis zu 0,6 V bestimmt wurden.

Aus dem Banddiagramm der vollständigen Batterie in Abb. 147 kann zwischen Lithium und TCNQ⁻ eine Spannung von etwa 2,6 V abgeschätzt werden. Im Vergleich zu experimentellen Werten von etwa 2,7-3,2 V für eine Lithium- und TCNQ-Elektrode aus Abb. 104 (in Kapitel 6.4.2) ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Potentialdifferenzen. Ein Vergleich der Potentialdifferenz-Abschätzungen mit den experimentell bestimmten Werten zeigt, dass Anderson-Diagramme (vergleiche Abb. 144) mit einer Schätzung von 2,4 V den mit Bandverbiegungen und Grenzflächendipolen angepassten Banddiagrammen unterlegen sind.

8 In-Situ-XPS einer Batterie beim Laden und Entladen

Elektrochemische Experimente mit Dünnschichtbatterien zeigen die elektrochemische Aktivität des TCNQ – allerdings mit der Tendenz, dass Lithium präferentiell in TCNQ eingelagert wird. In Modell-experimenten wurden mittels Photoelektronenspektroskopie elektronische und chemische Veränderungen an den Grenzflächen innerhalb der Organik-Halbzelle der Dünnschichtbatterien untersucht und charakterisiert. Im vollständigen Banddiagramm zeigte sich an den Rändern der TCNQ-Elektrode jeweils eine TCNQ^- -Schicht. Dabei kam der Verdacht auf, dass im Inneren der Elektrode mit der Zeit eventuell kein TCNQ^0 mehr vorhanden ist.

Im nachfolgenden Experiment werden die beiden vorangegangenen Hauptuntersuchungsmethoden miteinander kombiniert. Mithilfe der XPS-Messung im Bereich der TCNQ-Gold-Grenzfläche soll überprüft werden, ob Lithium beim Zyklieren wieder vollständig aus der TCNQ-Elektrode heraustrennt werden kann, sodass TCNQ^0 vorliegt.

Auf einem speziellen Probenhalter, der die getrennte Kontaktierung von Anode und Kathode erlaubt, wird eine einzelne Dünnschichtbatterie mit LCO-Kathode und TCNQ-Anode im Photoelektronenspektrometer (XPS) untersucht (siehe Abb. 148).

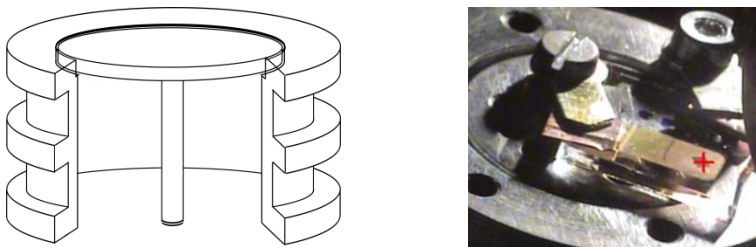


Abb. 148: Links: Schnitt durch den Probenhalter für die XPS-In-Situ-Batterie. Rechts: Kontaktierung der (LCO|LiPON|TCNQ)-Dünnschichtbatterie auf dem Probenhalter.

Im XPS wird der Spezialprobenhalter, über die geöffnete Erdung des äußeren Probenhalterkörpers und den mittleren Pin zum Anschluss eines Faraday-Cups, an einen Potentiostaten (Gamry) angeschlossen. Die Messung eines Impedanzspektrums in Abb. 149 dient zur Kontrolle der Kontaktierung der Dünnschichtbatterie innerhalb der XPS.

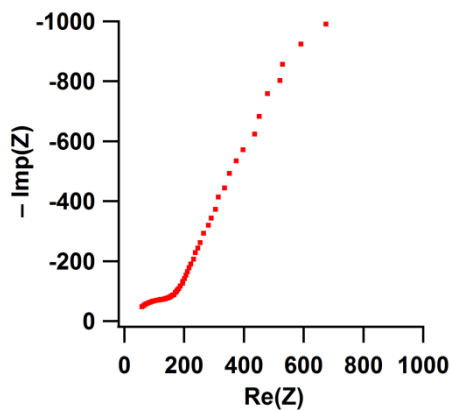


Abb. 149: Impedanzspektrum der Zelle ASS38c3 innerhalb der XPS

Schon während der Herstellung der Zellen wird durch Blaufärbung des TCNQs die Lithiumeinlagerung in das organische Material offenbart. Daher werden die Zellen in der XPS zunächst potentiostatisch entladen, um das Lithium aus dem TCNQ zu entfernen. Mit dem Potentiostaten werden die elektrischen Ströme gemessen. Die XPS-Messungen werden gestartet, sobald die Ströme ein niedriges Niveau erreicht haben (15-60 nA). Während der XPS-Messungen liegt weiterhin die eingestellte Spannung an, damit die etwa einstündige Messung der XPS-Spektren nicht durch die Rück-Diffusion von Lithium in TCNQ beeinflusst wird. Bereits im LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiment zeigte sich im letzten Schritt die sehr schnelle Diffusion von Lithium in TCNQ hinein. In Abb. 150 sind die Lade- und Entladekurven des Gamry-Potentiostaten der In-Situ-Batterie dargestellt. Mit Rechtecken sind darin die ungefähren Messzeiten der verschiedenen XPS-Messungen eingetragen.

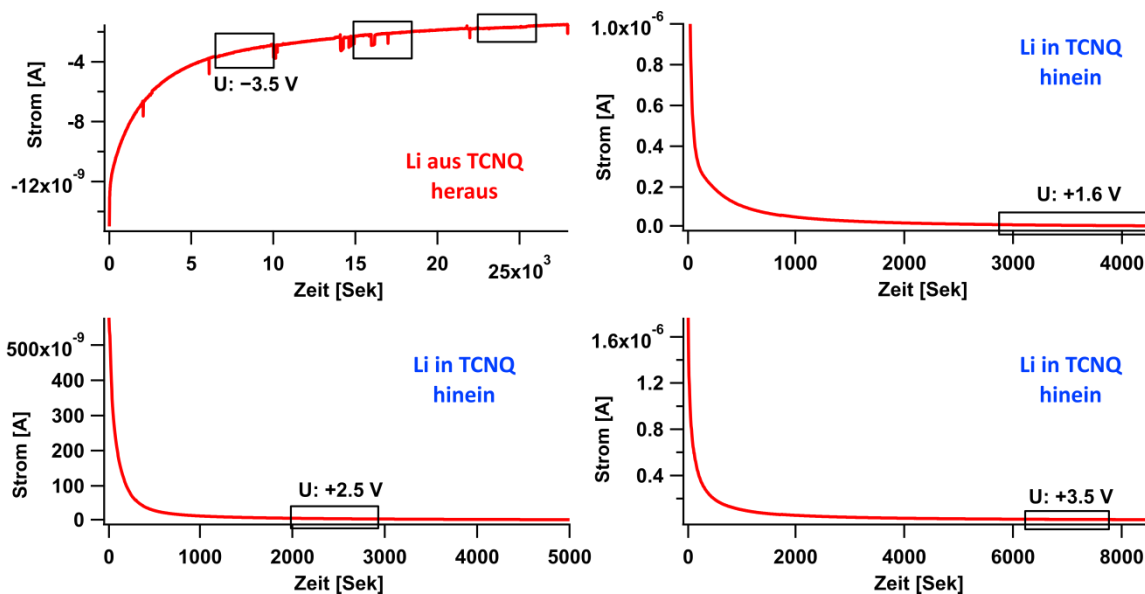


Abb. 150: Lade-/Entladekurven mit eingezeichneten XPS-Messzeiten

In Abb. 151 ist schematisch die Kontaktierung der Batterieelektroden innerhalb der XPS skizziert. Analog zu den Experimenten mit Dünnschichtbatterien wird die LCO-Schicht mit der Arbeitselektrode kontaktiert. Die Gegenelektrode sowie die Referenzelektrode sind mit der TCNQ-Schicht verbunden. Durch die elektrische Kontaktierung des oberen Stromableiters mit dem Spektrometer sind, im Hinblick auf die Messung von Bindungsenergien, aussagekräftige XPS-Messungen möglich. In der verwendeten Dünnschichtanordnung fungiert TCNQ als Anode, sodass Lithium beim Laden in TCNQ eingelagert und beim Entladen aus TCNQ ausgelagert wird.

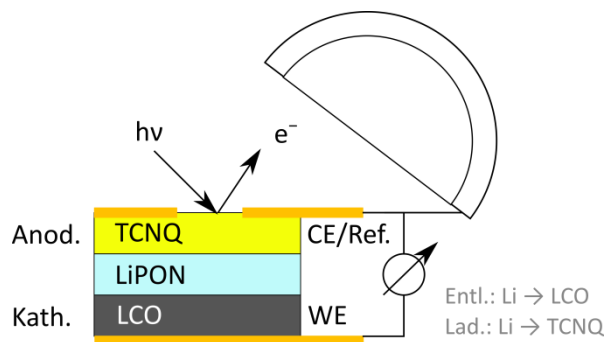


Abb. 151: Schematischer Aufbau der In-Situ-XPS-Messung

Aus den Alkali-Interkalationsexperimenten ist bekannt, dass sich beim Einlagern von Lithium in TCNQ eine zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschobene, negativ geladene Komponente TCNQ^- ausbildet (vgl. Abb. 152). Die N1s-Peakstruktur wird in diesem In-Situ-Experiment als einfacher Marker dafür verwendet, ob TCNQ tendenziell TCNQ^0 oder TCNQ^- ausbildet.

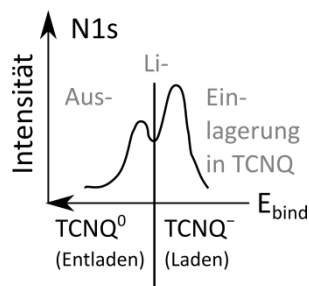


Abb. 152: Schematischer N1s-Peak des neutralen und negativ geladenen TCNQs

Für die Untersuchung der TCNQ-Schicht wurde, wie in Abb. 153 abgebildet, eine Batterie mit einer schmalen Aussparung im oberen Stromableiter präpariert. Im dünnen Randbereich der TCNQ-Elektrode sind Änderungen der N1s-Peaks schneller zu identifizieren. Aufgrund der langen Zyklierdauer konnte in einem Experiment jeweils nur ein Lade- und Entladezyklus realisiert werden.



Abb. 153: XPS-Messposition (rotes Kreuz) auf der TCNQ-Elektrode der In-Situ-Batterie

Nachfolgend sind in Abb. 154 XPS-Detailspektren der N1s-Photoemission abgebildet. Das unterste schwarze Spektrum entspricht der TCNQ-Elektrode, bevor die Batterie elektrochemisch zyklisiert wurde. Die einzige „Belastung“ der Zelle, mit einer offenen Zellspannung von -0,136 V nach der Herstellung, erfolgte im Vorfeld durch Impedanzmessungen mit einer Sinusamplitude von 10 mV, um für den Versuch ungeeignete Zellen ausschließen zu können. Die roten Spektren wurden während der Entladung (d. h. Auslagerung von Lithium aus TCNQ) mit konstant angelegter Spannung von -3,5 V aufgenommen. Zum Laden (blaue Spektren) wurde die Spannung schrittweise von +1,6 V über +2,5 V auf +3,5 V erhöht. Die extrem erscheinenden Spannungen wurden gewählt, um die Zykluszeit kurz zu halten und so möglichst viel Zeit für genauere XPS-Messungen zur Verfügung zu haben. Um ein Sublimieren des TCNQs durch zu lange Röntgeneinstrahlung hinauszuzögern, wurden die Spektren hauptsächlich mit einem 100 µm großen Röntgenstrahlungsspot aufgenommen. Gegen Ende nahm die Signalstärke der Spektren ab, weshalb in der letzten Messung beim Laden (gestrichelte blaue Linie) ein 200 µm Spot verwendet wurde.

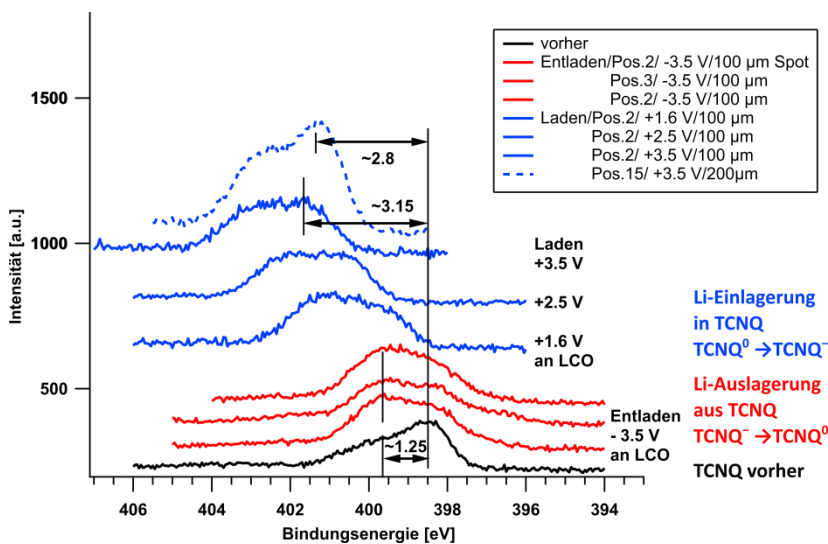


Abb. 154: N1s-Spektren der In-Situ-Batterie. Schwarz: vor der Zyklisierung; rot: Entladen mit -3,5 V an LCO; blau: Laden mit unterschiedlichen positiven Spannungen an LCO. Der gestrichelte Graph wurde mit einem 200 µm (statt 100 µm) XPS-Spot gemessen.

In den XPS-Spektren in Abb. 154 fallen für den Lade- und Entladeprozess zwei unterschiedliche Effekte auf: Zum einen ändert sich die Peak-Signatur und zum anderen zeigen die beim Entladen aufgenommenen Peaks eine Verschiebung der Bindungsenergie.

Zur Verdeutlichung der Änderung der Signatur wurden die extremen Situationen des N1s-Peaks in Abb. 155 vor dem Laden, beim Entladen mit -3,5 V und beim Laden mit +3,5 V, dargestellt. Durch manuelle Verschiebung der Peaks übereinander werden die Änderungen der TCNQ⁰ - und TCNQ⁻ - Peaks genauer erkennbar.

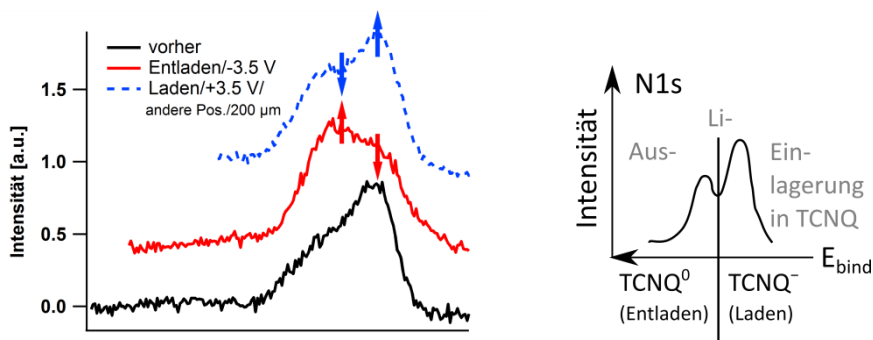


Abb. 155: Experimentelle N1s-XPS-Spektren zum direkten Vergleich manuell angeordnet (links). Rechtes Bild: theoretische Entwicklung des N1s-Peaks beim Laden und Entladen (entspricht Abb. 152).

Die höhere rechte Komponente im unteren schwarzen N1s-Spektrum in Abb. 155 (links) zeigt deutlich, dass schon vor dem Zyklieren der Zellen TCNQ⁻ in den Elektroden vorhanden ist. Durch den Entladeprozess werden Lithiumionen aus dem TCNQ in das LCO transferiert. Entsprechend Abb. 152 sinkt im mittleren roten N1s-Peak der Anteil der reduzierten Komponente (rechter Peak) und der Anteil des TCNQ⁰ (linker Peak) steigt. Beim erneuten Laden werden die Lithiumionen aus dem LCO in das TCNQ zurückgedrängt, was sich im blau gestrichelten Spektrum durch ein Ansteigen der, zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschobenen, negativen Komponente mit gleichzeitiger Abnahme der TCNQ⁰-Komponente bemerkbar macht. Die Auswirkungen des Ladens und Entladens auf die XPS-Spektren ist in Abb. 156 noch einmal zusammengefasst.

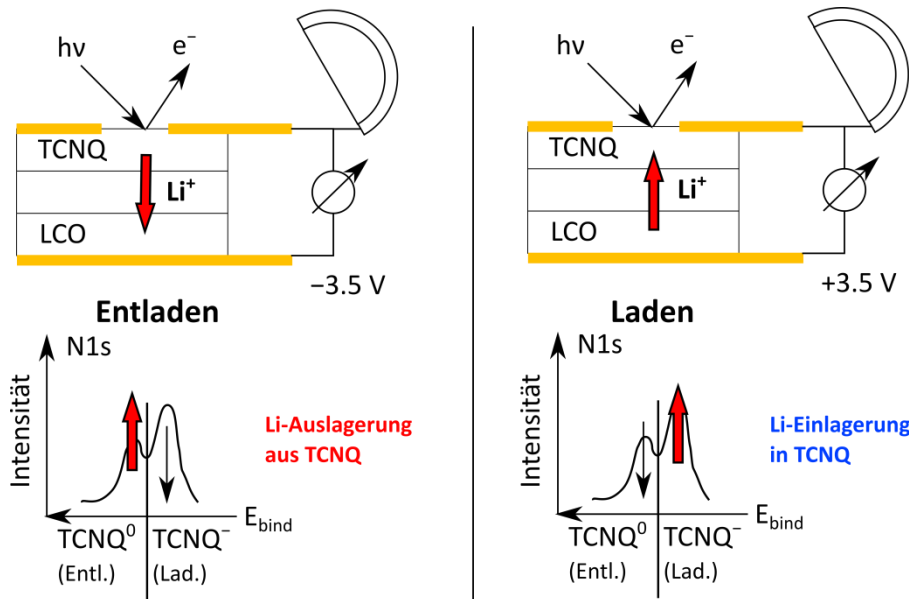


Abb. 156: Auswirkungen des Ladens und Entladens auf das XPS-Spektrum des Stickstoffs

Das N1s-Spektrum zeigt beim Zyklieren deutlich Verschiebungen der TCNQ⁻ und TCNQ⁰-Komponenten. Ein vollständiges Verschwinden einer der beiden Komponenten konnte, vermutlich aufgrund der langen Zyklierdauer, nicht beobachtet werden. Ob die Batterie soweit entladen werden kann, dass ausschließlich TCNQ⁰ vorliegt, ist aus den Messungen nicht abschätzbar - allerdings erscheint es aufgrund der hohen Affinität des Lithiums zur Diffusion in die verschiedenen untersuchten Materialien als unwahrscheinlich.

Weiter wurde beobachtet, dass sich die Bindungsenergie der N1s-Peaks beim Laden verschiebt, beim vorherigen Entladen aber konstant bleibt. Dies ist zunächst überraschend, da die TCNQ-Elektrode über den oberen Gold-Stromableiter direkt mit der Masse des Spektrometers verbunden ist und deshalb keine Verschiebung der Bindungsenergien erwartet wird. Eine Erklärung für das Auftreten dieses Effekts liefert das Schema in Abb. 157.

Beim Ladeprozess nimmt mit zunehmender Lithiumkonzentration in der TCNQ-Elektrode der Diffusionskoeffizient der Lithiumionen ab, wie in GITT-Messungen (vgl. Abb. 106 in Kapitel 6.4.3) gezeigt wurde. Aus der Literatur ist bekannt, dass in hochinterkaliertem TCNQ die elektronische Leitfähigkeit abnimmt bzw. dass stark reduziertes TCNQ zu einem elektronischen Isolator¹¹⁶ werden kann. Unter der Annahme, dass TCNQ nahe des Stromableiters besonders stark reduziert wird und dadurch vom oberen Goldkontakt isoliert wird, reduziert sich in Abb. 157 das Schema des Lade-Prozesses (siehe rechtes Schema).

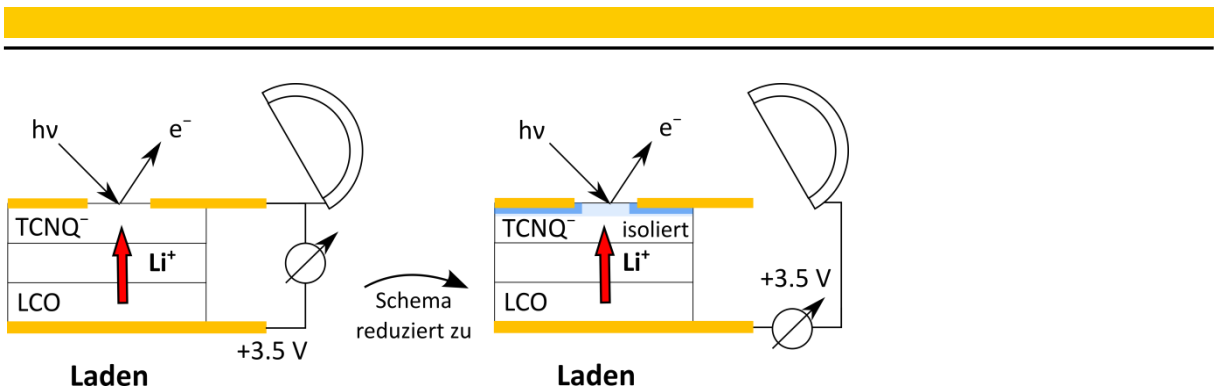


Abb. 157: Isolation der oberen Stromableiter beim Laden der In-Situ-Batterie

Durch die Isolation der oberen Stromableiter müssten die XPS-Spektren sich entsprechend der mit dem Potentiostaten angelegten Spannung zu höheren Bindungsenergien hin verschieben. Ein Vergleich der Verschiebung der Spektren (ΔE_{N1s}) mit der jeweils angelegten Spannung aus Abb. 154 zeigt in Tabelle 9 durchgängig Unterschiede an.

Tabelle 9: Angelegte Ladespannung U_{Lade} und die Verschiebung der N1s-Bindungsenergie ΔE_{N1s} aus Abb. 154

U_{Lade} [V]	ΔE_{N1s}	$ U_{Lade} - \Delta E_{N1s} $	Spotgröße [μm]; eingestrahelte Leistung
+ 1,6	~1,25	0,35	100; $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ W}/\mu\text{m}^2$
+ 2,5	~2,15	0,35	
+ 3,5	3,15	0,35	
+ 3,5	2,8	0,7	200; $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ W}/\mu\text{m}^2$

Für die Messungen mit dem Röntgenstrahl-Spot von $100 \mu\text{m}$ wird eine konstante Differenz von 0,35 zwischen der Ladespannung und der Verschiebung der N1s-Bindungsenergie festgestellt. Nach dem rechten Schema in Abb. 157 könnte „ $|U_{Lade}| - |\Delta E_{N1s}|$ “ durch die Potentialdifferenz (EMF) der LCO-TCNQ-Zelle verursacht werden. Allerdings zeigt das N1s-Spektrum bei der Vergrößerung des Röntgen-Spots auf $200 \mu\text{m}$ eine geringere Verschiebung der Bindungsenergie, sodass sich der Differenzwert auf 0,7 erhöht. Die Verschiebung der N1s-Signatur wird durch mehrere Faktoren beeinflusst: das an die LCO-Elektrode angelegte Potential, die Zellspannung EMF und die Aufladung der Oberfläche - verursacht durch den Materialwiderstand des reduzierten TCNQs (abhängig vom Abstand zwischen Röntgen-Spot und dem Stromableiter) sowie durch die eingestrahelte Leistung des jeweiligen Röntgen-Spots.

Im nachfolgenden Banddiagramm in Abb. 158 werden die verschiedenen Einflüsse schrittweise dargestellt und so der Zusammenhang zwischen „ $|U_{Lade}| - |\Delta E_{N1s}|$ “ und der EMF gezeigt.

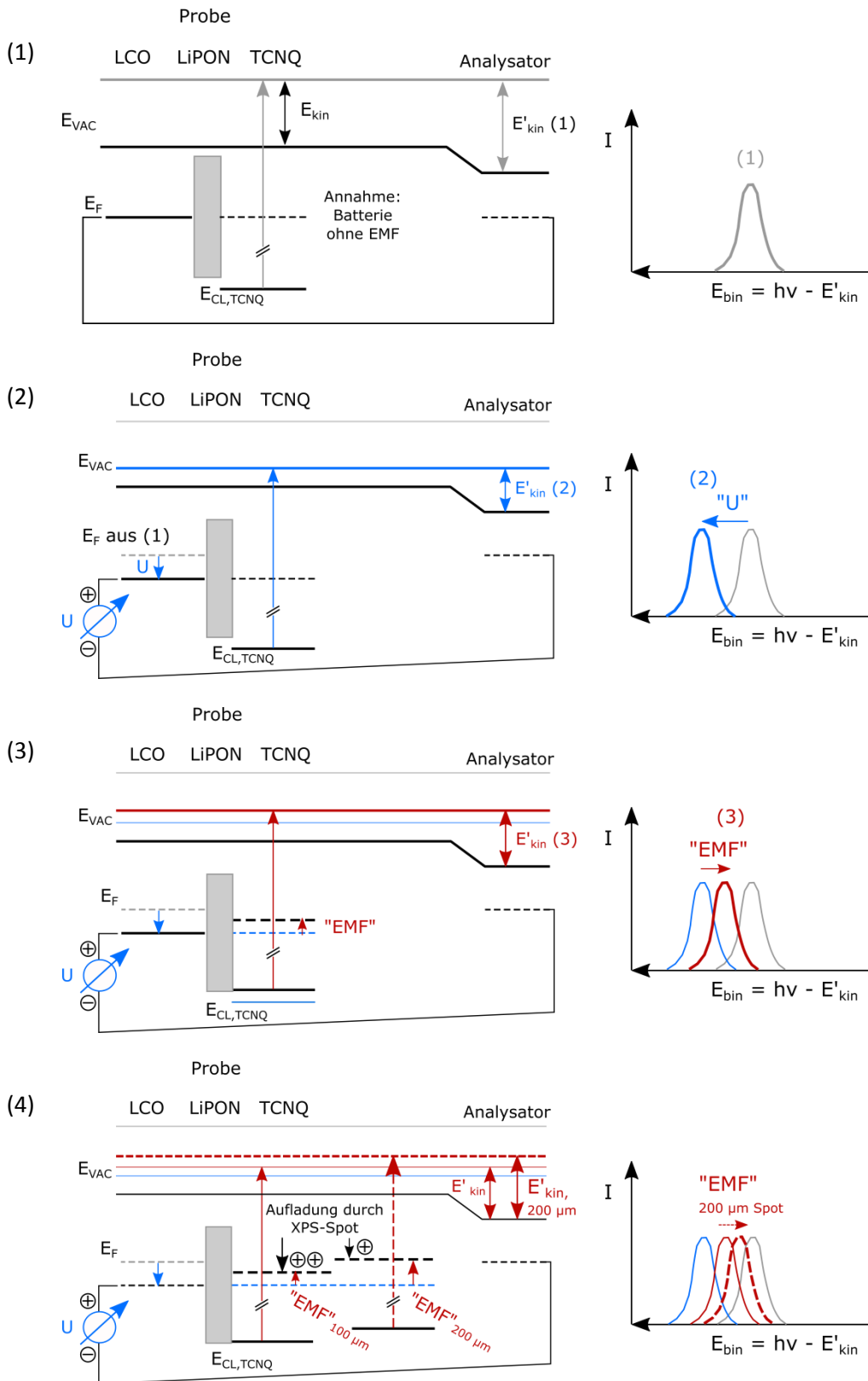


Abb. 158: Verschiedene Einflüsse auf die N_{1s}-Verschiebungen der In-Situ-Batterie im Banddiagramm

- 1) Zunächst wird angenommen, dass in Abb. 158 eine Zelle ohne EMF vorliegt. Daher liegt $E_{F,TCNQ}$ auf gleicher Höhe wie $E_{F,LCO}$.
- 2) Durch Anlegen eines positiven Potentials an die LCO-Elektrode wird die gesamte Batterie um den Wert U nach unten verschoben, da EMF gleich Null ist. E'_{kin} (2) verringert sich im Vergleich zu E'_{kin} (1), wodurch $N1s_{(2)}$ zu höheren Bindungsenergien verschoben liegt.
- 3) In einer Zelle mit EMF, in der TCNQ die Anode darstellt, liegt $E_{F,TCNQ}$ oberhalb von $E_{F,LCO}$, weshalb E'_{kin} (3) im Vergleich zu E'_{kin} (2) größer wird. Durch die Umrechnung in die Bindungsenergieskala, wird $N1s_{(3)}$ zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben.
An dieser Stelle würde die Differenz $|U_{Lade}| - |\Delta E_{N1s}|$ der Zellspannung EMF entsprechen.
- 4) Nicht berücksichtigt wurde bisher die positive Aufladung der oberen Elektrode durch unterschiedliche eingestrahlte Leistungen (A) der zwei Spotgrößen (vergleiche rechte Spalte in Tabelle 9) sowie unterschiedliche Materialwiderstände, die der Aufladung der Oberfläche entgegenwirken (B).
 - A) Beim $200\ \mu m$ Spot wird die eingestrahlte Leistung fast halbiert. Es werden weniger Photoelektronen generiert, weshalb die positive Aufladung der Oberfläche geringer ausfällt. $E_{F,TCNQ(200\mu m)}$ wird weniger stark nach unten verschoben. Dadurch steigt $E'_{kin}(200\ \mu m)$ und die Bindungsenergie des $N1s_{(200\ \mu m)}$ -Spots nimmt im Vergleich zum $N1s_{(100\ \mu m)}$ -Spot ab.
 - B) Es wird die Vermutung angestellt, dass durch die Restleitfähigkeit des $TCNQ^-$ über den oberen Stromableiter ein geringer Ladungstransfer möglich ist, der die positive Aufladung der TCNQ-Elektrode reduziert, aber nicht vollständig kompensiert. Durch Vergrößerung des Röntgenstrahl-Spots auf $200\ \mu m$ verringert sich die Distanz zum Stromableiter (vgl. Abb. 159). Der absolute Widerstand R_2 sinkt, sodass über den oberen Stromableiter ein größerer „Strom“ fließen kann, der die positive Oberflächenladung stärker abbaut. $E_{F,TCNQ(200\mu m)}$ wird weniger stark nach unten verschoben und die Bindungsenergie des $N1s_{(200\ \mu m)}$ -Spots nimmt weiter ab.

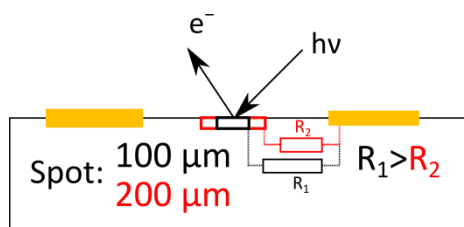


Abb. 159: Die Spotgröße des Röntgenstrahls beeinflusst den Widerstand R_1/R_2 in der $TCNQ^-$ -Elektrode.

Die Differenz $|U_{Lade}| - |\Delta E_{N1s}|(200\ \mu m)$ ist ein Hinweis auf den Bereich der Zellspannung EMF – sie ist aufgrund der unbekannt positiven Oberflächenladung aber auf keinen Fall mit der EMF gleichzusetzen! $|U_{Lade}| - |\Delta E_{N1s}| < EMF$

In den Interkalationsexperimenten konnte mittels der XPS-Untersuchungen die Einlagerung von Lithium bzw. Natrium in TCNQ nachgewiesen werden. Die Zyklierung von Dünnschichtbatterien zeigte, dass eine Wiederauslagerung von Lithium aus TCNQ möglich ist. Allerdings ergaben sich Hinweise auf eine möglicherweise nicht vollständige Reversibilität der Lithiumeinlagerung.

Das Experiment der In-Situ-Batterie bestätigt die Ergebnisse der elektrochemischen Experimente: Lithium lässt sich in TCNQ ein- und auslagern. Angesichts des engen zeitlichen Horizonts konnten die Extremfälle der vollständigen Umwandlung zu TCNQ^- oder TCNQ^0 nicht überprüft werden. Während der XPS-Messungen waren immer die Peak-Signaturen von TCNQ^- und TCNQ^0 zu erkennen.

In den bisherigen Experimenten zeigte Lithium eine hohe Affinität in TCNQ hinein zu diffundieren, sodass während der In-Situ XPS-Messungen die Rückdiffusion von Lithium in TCNQ nur durch dauerhaft angelegte Spannung verhindert werden konnte. Neben der hohen Mobilität des Lithiums sind auch hohe Überspannungen (vergleiche Kapitel 6.3 und 6.4) eine denkbare Ursache für eine unvollständige Auslagerung von Lithium aus TCNQ. Insgesamt gesehen ist ein lithiumfreies TCNQ nach einem vollständigen Lade-/Entladezyklus (abhängig von der Gegenelektrode) eher nicht zu erwarten.

III. Zusammenfassung und Ausblick

9 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist, mit dem organischen Modellmaterial 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) sowie dem Feststoffelektrolyt LiPON und dem Elektrodenmaterial Lithiumcobaltoxid (LCO) funktionsfähige Dünnschichtbatterien herzustellen. Mittels der Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) wurde in Modellexperimenten die Einlagerung von Lithium und Natrium in TCNQ durch schrittweises Aufdampfen auf TCNQ im Detail betrachtet. Daneben wurden die Einzelschichten und die Grenzflächen der Halbzelle LiPON-TCNQ-Gold untersucht. In einem In-Situ-Experiment wurden elektrochemische und XPS-Messungen kombiniert. Dabei wurden eine Dünnschichtbatterie innerhalb der XPS geladen und entladen sowie gleichzeitig die Änderungen der XPS-Spektren des TCNQs beobachtet.

Im Verlauf der Dissertation wurden die technischen Voraussetzungen für die Herstellung strukturierter Dünnschichtbatterien geschaffen, mit der Möglichkeit, diese ohne Luftkontakt zu präparieren. Nachfolgend sind einige dieser technischen Voraussetzungen benannt: Entwicklung der Bedampfungsmasken; Konstruktion eines Probenträgers, auf dem die Masken im Vakuum gewechselt werden können und der zudem Schichtabscheidungen über Kopf ermöglicht; ein Probenhalter für elektrochemische Messungen, in den die hergestellten Zellen in einer Glovebox, trotz der Beeinträchtigung durch dicke Glovebox-Handschuhe, eingebaut werden können; Erhöhung des Probendurchsatzes mit zusätzlichen Probenpositionen im Loadlock des integrierten Vakuumsystems.

Da die Präparation einer vollständigen Batterie sehr zeitintensiv ist und durch inhomogen abgeschiedene Einzelschichten Kurzschlüsse drohen, verbunden mit einem hohen Zeitverlust bei der elektrochemischen Untersuchung der Zellen, wurde das Zelldesign optimiert und die Anzahl der parallel abgeschiedenen Batteriezellen von zwei auf vier verdoppelt. Um Probleme mit inhomogenen Schichten zu vermeiden, wurden die Elektrodenmaterialien mit einer Fläche von 3x3 mm möglichst mittig platziert. So ist es gelungen, funktionsfähige Dünnschichtbatterien herzustellen. Befürchtungen, dass die Verdichtung der Testzellen auf einem Glassubstrat zu mehr Kurzschlüssen führen könnte, haben sich nicht bestätigt. Mit Impedanzmessungen wurden die Batteriezellen zu Beginn der elektrochemischen Untersuchungen auf ihre Funktionsfähigkeit überprüft, wobei sich zeigte, dass nur die wenigsten Zellen aufgrund eines Kurzschlusses nicht funktionsfähig waren.

In Modellexperimenten wurden Lithium und Natrium, das mit XPS aufgrund eines höheren Wirkungsquerschnitts mit Röntgenstrahlung besser zu detektieren und zu untersuchen ist als Lithium, in TCNQ eingelagert. Aus der Stöchiometrie des TCNQs während der Einlagerungsexperimente ergeben sich keine Anzeichen für eine Degradation des TCNQs. Es werden zwei Einlagerungsprozesse beobachtet, bei denen TCNQ^{1-} und TCNQ^{2-} entstehen. Die genaue Stöchiometrie in den einzelnen Schritten beträgt $\text{TCNQ}^{1,2-}$ und $\text{TCNQ}^{1,8-}$. Mit der Bildung von TCNQ^{2-} wurde eine Erhöhung des Fermi-niveaus um etwa 0,6 bis 0,7 eV beobachtet. Die Einlagerung von Natrium und vermutlich auch Lithium in TCNQ erfolgt an der Oberfläche lateral inhomogen. Die Anzeichen für eine inhomogene Eindiffusion an der Oberfläche sowie die Ausbildung einer eher stationären TCNQ^{2-} -Schicht ergeben sich in den XPS- und UPS-Spektren aus abweichenden Intensitätsverhältnissen des Valenzband- und N1s-Signals sowie aus lichtmikroskopischen Aufnahmen von interkalierten TCNQ-Schichten.

Für elektrochemische Untersuchungen wurden verschiedene Zellen hergestellt: In sogenannten Swagelok-Zellen wurden Versuche mit Flüssigelektrolyt, Feststoffelektrolyt und Kombinationen der beiden Elektrolytmaterialien, nachfolgend als Hybrid-Zelle bezeichnet, durchgeführt. Die Hybrid-Zellen wurden entwickelt, um organische Materialien vor den organischen Lösungsmitteln im Flüssigelektrolyt zu schützen, aber gleichzeitig Einschränkungen durch geringere Ionenbeweglichkeiten in Feststoffelektrolyten zu umgehen. Daneben wurden Dünnschichtbatterien mit LiPON als Feststoffelektrolyt und unterschiedlichen lithiumhaltigen Gegenelektroden hergestellt. Mit der Verwendung von Flüssigelektrolyt in Swagelok-Zellen zeigte sich innerhalb weniger Messzyklen eine rasche Auflösung des organischen Materials. Die Swagelok-Zellen, welche zum luftdichten Abschluss zusammengeschraubt werden, ergaben durch mechanische Beschädigung der dünnen Schichten bzw. durch deren Abrieb beim Verschrauben die meisten Kurzschlüsse.

Die Dünnschichtbatterien zeigten kaum Kurzschlüsse, auch wenn LiPON mit berechneten Schichtdicken von nur etwa 300 nm verwendet wurde. Als Gegenelektrode setzte sich LCO gegen LiAl durch. Auf eine Elektrode aus weicher Lithiumfolie wurde aufgrund eines erhöhten präparativen sowie zeitlichen Aufwands bei der Herstellung der Zellen mit TCNQ als oberer Elektrode verzichtet.

Die Bildung von TCNQ^{1-} und TCNQ^{2-} ist optisch anhand eines Farbwechsels von gelb (TCNQ^0) über grün zu blau-lila erkennbar. So konnte schon während der Herstellung der Dünnschichtbatterien die Einlagerung von Lithium aus LiPON in das aufgedampfte TCNQ beobachtet werden.

Wie in der Literatur für elektrochemische Halbzellen mit TCNQ und flüssigen Elektrolyten (TCNQ vollständig gelöst, TCNQ-Kristallite in Flüssigelektrolyt und mit ionischen Flüssigkeiten/RTILs) beschrieben, konnten mit Zyklovoltammogrammen und Lade-/Entladekurven der Test-Zellen zwei Redoxpotentiale bei etwa 0,6 V bis 0,7 V und 1,35 V bis 1,45 V (LCO vs. TCNQ) bestimmt werden. Unter

Annahme des LCO-Redoxpotentials bei 3,9 V gegen Li/Li⁺ können daraus die beiden Redoxpotentiale von TCNQ zu 2,5 bis 2,6 V und 3,2 bis 3,3 V abgeschätzt werden.

Die Differenz der beiden Redoxpotentiale variiert je nach Art des Elektrolyten. So wurden für Zellen mit TCNQ, Lithiumanode und Flüssigelektrolyt zwei Redoxpotentiale bei 2,8 V und 3,2 V bestimmt. Im Vergleich zu den Zellen mit Feststoffelektrolyt ist in Zellen mit Flüssigelektrolyt die Differenz der Redoxpotentiale nur etwa halb so groß. Als Ursache sind veränderte chemische Umgebungen durch unterschiedliche Morphologien der TCNQ-Schicht auf einer LiPON-Schicht oder auf einem Aluminium-Substrat denkbar.

In einigen Dünnschichtbatterien fiel auf, dass das zweite Redoxpotential bei 1,4 V (LCO vs. TCNQ) nicht bzw. nur sehr schwach ausgeprägt war und der Reduktionspeak stärker abnahm als der Oxidationspeak. Daraus folgt, dass Lithium präferentiell in TCNQ eingelagert wird, aber nicht oder nur teilweise wieder ausgelagert werden kann – möglicherweise ein Hinweis auf einen gehemmten Li⁺-Transfer in interkaliertem TCNQ oder aus interkaliertem TCNQ heraus. Desweiteren zeigten einige Zellen ein drittes Redoxpotential bei 1,1 V (LCO vs. TCNQ). Neben Verunreinigungen kommen eventuell auch abweichende Kristall-Strukturen des TCNQs oder besondere Einlagerungspositionen in den aufgedampften TCNQ-Schichten als Ursache für das weitere Redoxpotential in Frage.

Allen hergestellten Zellen gemein sind die niedrigen erreichten Kapazitäten von bis zu 2,3 μAh/cm² (mit einer 1900 nm dicken TCNQ-Schicht). In der Tendenz wurden für dicke TCNQ-Schichten auch höhere Kapazitäten gemessen – aufgrund des größeren Elektrodenvolumens ist dies aber nicht überraschend. Mit der Umrechnung in spezifische Kapazitäten erreicht nur die dünnste TCNQ-Elektrode mit einer Schichtdicke von 70 nm mit etwa 39 mAh/g maximal 15 % der theoretischen spezifischen Kapazität von 260 mAh/g.

Die Abschätzung der zu erwartenden Kapazitäten der LCO- oder TCNQ-Schichten ergab, dass TCNQ meist die kapazitätsbegrenzende Schicht darstellt. Eine Steigerung der spezifischen Kapazität konnte durch Erhöhung der TCNQ-Schichtdicke aber nicht erreicht werden. Daraus entwickelte sich die Überlegung, ob TCNQ lediglich in einem schmalen Bereich nahe der Grenzfläche mit Lithium interkaliert vorliegt oder ob, wie das Na-TCNQ-Interkalationsexperiment und das In-Situ-Lade-/Entlade-Experiment vermuten lassen, sich im oberflächennahen Bereich eine TCNQ²⁻-Schicht ausbildet, die den weiteren Ionentransfer behindert oder sogar blockiert. XRD-Messungen aus der Literatur²¹ lassen vermuten, dass aufgrund gefüllter Interkalationspfade im TCNQ¹⁻ Lithium in Zwischenebenen der TCNQ-Schichten eingelagert wird. Strukturelle Überlegungen der möglichen Lithium-Diffusionspfade in TCNQ¹⁻ sowie Berechnungen der Lithium-Diffusionskoeffizienten aus GITT-Messungen

deuten darauf hin, dass der zweite Einlagerungsprozess, d. h. die Bildung von TCNQ^{2-} , deutlich langsamer abläuft als die Interkalation von Lithium in reines TCNQ^0 .

Neben den allgemein niedrigen Kapazitäten wurden beim Laden und Entladen, trotz niedriger aufgeprägter Ströme von maximal 250 nA, meist hohe Überspannungen von 0,3 bis zu 0,6 V festgestellt. Es soll an dieser Stelle aber auch darauf hingewiesen werden, dass bei zwei der hergestellten Zellen Überspannungen von nur 20 bis 90 mV gemessen werden konnten. Die hohen Überspannungen sind wahrscheinlich eine Ursache für die überwiegend niedrigen erreichten spezifischen Kapazitäten von etwa 2-15 % der theoretischen spezifischen Kapazität. Unter der Annahme, dass sich im oberflächennahen Bereich der TCNQ-Elektrode tatsächlich eine TCNQ^{2-} -Sperrschicht ausbildet, die den Li^+ -Ionen-transport behindert und so im Volumen überwiegend TCNQ^{1-} (maximal 130 mAh/g) vorliegt, werden in Bezug auf TCNQ^{1-} spezifische Kapazitäten von 4-30 % erreicht.

Dauerhaft höhere Lade- als Entladekapazitäten der Hybrid-Zelle führten zu der Überlegung, dass Li^+ fortwährend als eine Art Leckstrom in die TCNQ-Elektrode zurückdiffundiert. In den Grenzflächenuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die LiPON-TCNQ-Grenzfläche nicht stabil ist und neben Li^+ auch e^- aus dem LiPON in TCNQ transferiert werden (vgl. Abb. 160). Als Leckstrom in die TCNQ-Kathode zurückdiffundierendes Lithium reduziert die nutzbare Kapazität der Batterie.

In Abb. 160 sind neben einigen Hauptkenntnissen der Einlagerungs- und Grenzflächenexperimente auch mögliche Ursachen für die niedrigen Kapazitäten der Zellen dargestellt:

- die Ausbildung von TCNQ^{2-} -Schichten und die Einlagerung von Lithium in schwer „zugängliche“ Zwischenebenen,
- die Polaronenbindungsenergie in TCNQ (Verringerung der Kinetik des Ionentransports in TCNQ und Überspannungen durch einen gehemmten Transfer an den Grenzflächen),
- der Ionentransfer an den Grenzflächen zwischen den Schichten bzw. ein unzureichender Materialkontakt. Delaminationsexperimente an Materialkombinationen, wie sie in Dünnschichtbatterien vorliegen, zeigen eine geringe Haftfestigkeit zwischen LCO und LiPON, allerdings wurden in rein anorganischen Testzellen vergleichsweise geringe Überspannungen von weniger als 0,1 V¹⁰⁹ festgestellt. Vielleicht ist auch der direkte Kontakt zwischen einem organischen und anorganischen Material für den ungenügenden Ionentransfer bzw. die hohen Überspannungen verantwortlich.
- Unkontrollierte Diffusion von Li^+ aus Lithium über LiPON in TCNQ hinein.

offene Zellspannung von etwa 2,6 V abgeschätzt werden. Die experimentellen Ergebnisse von 2,8 bis 3,2 V zeigen eine hohe Übereinstimmung mit der theoretischen Abschätzung.

Nach Gerischer²⁹ setzt sich die Potentialdifferenz einer elektrochemischen Zelle aus elektronischen und ionischen Anteilen zusammen. Der Vergleich der aus dem Banddiagramm abgeschätzten offenen Zellspannung von 2,6 V mit den experimentellen Ergebnissen deutet einen elektronischen Anteil von mindestens 80 % an. Tonti et al.³⁰ bestimmten in einem Experiment ähnlich zu dem in dieser Arbeit durchgeführten „In-Situ-Experiment“ den elektronischen Anteil an der Potentialdifferenz etwas geringer auf etwa 66 %. Der Hauptteil der Potentialdifferenz wird also durch elektronische Effekte und nur zu einem geringen Anteil von rein ionischen Effekten getragen.

Als allgemeines Ergebnis aus den Banddiagrammen (d. h. nicht speziell aus dem vollständigen Banddiagramm einer Lithium-LiPON-TCNQ-Batterie) lässt sich ableiten, dass die Bildung von Polaronen auf den organischen Molekülen sich positiv auf die Batteriespannung auswirkt, während die Bindungsenergie der Polaronen für den Ladungstransfer von Elektronen hinderlich sein kann.

Die Grenzflächenuntersuchung zwischen LiPON und TCNQ überraschte durch die Reaktion zwischen beiden Materialien, verbunden mit einem scheinbar ungehemmten Elektronen- und Lithiumionenübertritt aus LiPON in TCNQ. Ein Elektronentransfer wird im LiPON-TCNQ-Experiment aufgrund der hohen Band-Off-Sets zwischen Valenz- und Leitungsband des LiPONs bzw. HOMO und LUMO von TCNQ nicht erwartet, wird aber durch Defekt-Leitung über Lithium-Vakanzen möglich. Die geringe elektronische Leitfähigkeit dünner LiPON-Schichten von etwa 300 nm Dicke wird in XPS-Messungen durch schwache Aufladungen von nur etwa 2 eV erkennbar. Eventuell zeigt sich LiPON hier, zumindest in sehr dünnen Schichten, als instabiles Elektrolytmaterial. Die elektronische Leitfähigkeit reicht jedoch nicht aus, um während der Zyklierung der Zellen Kurzschlüsse zu erzeugen.

10 Resümee und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das organische Material TCNQ als Elektrodenmaterial in Dünnschichtbatterien mit einem Feststoffelektrolyt eingesetzt werden kann. Es konnten zwei Redoxpotentiale bei 0,6 V und 1,4 V (LCO vs. TCNQ-Elektrode) gemessen werden mit teilweise irreversiblen Tendenzen beim zweiten Redoxpotential von 1,4 V. Zur Verringerung der Irreversibilitäten bei bestimmten Redoxpotentialen könnte in zukünftigen Experimenten die Untersuchung organischer Materialien mit gezielt einstellbarer Elektronenaffinität interessant sein.

Mit Lade-/Entladeeffizienzen bis zu 95 % über etwa 20-65 Lade-Zyklen hinweg und einer erreichten spezifischen Kapazität von maximal 39 mAh/g konnte die Funktionsfähigkeit der organischen Elektrode gezeigt werden. Der Einsatz eines organischen Materials in Dünnschichtbatterien erfordert die Kompatibilität der verschiedenen Materialien. So zeigte sich in Experimenten (siehe Kapitel 11.2 im Anhang), dass LiPON wasserempfindlich ist und daher nichtverdampfbare organische Materialien, welche z. B. durch Spincoaten abgeschieden werden, nicht mit dem Feststoffelektrolyt LiPON bzw. mit der Herstellung des LiPONs durch Sputtern harmonisieren. Aufdampfbare organische Materialien wie TCNQ sind prinzipiell für solche Batterien geeignet.

Die niedrigen Lade- und Entladeströme bis 250 nA sowie die hohen gemessenen Überspannungen von bis zu 0,6 V, die in allen Testzellen festgestellt wurden, können auf nicht aufeinander abgestimmte Materialien oder Materialklassen (Organik in direktem Kontakt zu anorganischen Materialien) zurückgeführt werden. Delaminationsmessungen der geschichteten Systeme haben gezeigt, dass zwischen LCO und LiPON keine hohe Haftfestigkeit, also kein sehr guter Kontakt besteht. Trotzdem ermöglichen Testzellen mit dieser Schichtpaarung in rein anorganischen Testzellen höhere Ströme als in den organisch-anorganischen Batterien. Für Dünnschichtbatterien mit organischen Kathoden verspricht daher ein Ersatz der anorganischen Materialien LiPON und LCO durch organische Materialien wie z. B. Polyethylenoxid eine stabilere Grenzfläche und einen erleichterten Ionentransfer über die Grenzflächen der einzelnen Schichten, verbunden mit höheren Strömen und niedrigeren Überspannungen. Der Ladungs- und eventuell auch Ionentransfer innerhalb der organischen Elektrode kann durch Materialien mit niedrigerer Polaronenbindungsenergie erhöht werden. Bei höheren Strömen werden höhere Lade-/Entladeeffizienzen erreicht, da Nebenreaktionen, welche schon bei niedrigen Strömen ablaufen, nur noch einen geringen Einfluss auf die Lade-/Entladekapazitäten haben. Daneben ist aber auch eine Beeinträchtigung der Ionenbeweglichkeit durch hochinterkalierte Bereiche im organischen Material wahrscheinlich. So wurden im In-Situ-Experiment mittels

Potentiostat und Photoelektronenspektroskopie Hinweise auf die Ausbildung elektronisch isolierender TCNQ²⁻-Schichten gefunden. Die Bildung dieser Schichten kann durch Beschränkung der zur Verfügung stehenden Redoxprozesse, d. h. durch Begrenzung der nutzbaren spezifischen Kapazität, eventuell vermieden werden – vorausgesetzt die Diffusion von Lithiumkationen ist genügend schnell.

Weiterhin ergab sich aus den XPS-Spektren des Einlagerungsexperiments von Natrium in TCNQ die Vermutung, dass Natriumionen sich sowohl in Kanäle im TCNQ als auch zwischen parallel ausgerichteten TCNQ-Molekülen einlagern. Unter der Annahme, dass sich Lithium und Natrium ähnlich verhalten wäre es interessant, durch Strukturmessungen mit Röntgendiffraktometrie an einer TCNQ-Elektrode im ge- und entladenen Zustand die zwei verschiedenen Einlagerungsmechanismen zu überprüfen.

Aus den einzelnen Grenzflächenuntersuchungen wurde das Banddiagramm einer vollständigen Batterie mit Lithium und TCNQ-Elektrode konstruiert. In Übereinstimmung mit elektrochemischen Messungen von Testzellen mit Flüssigelektrolyt kann aus dem Banddiagramm eine offene Zellspannung von 2,6 V abgeschätzt werden, experimentell werden 2,8 bis 3,2 V gemessen. Aus einem Anderson-Plot wird nur eine offene Zellspannung von 2,4 V erwartet. Dies verdeutlicht, dass Banddiagramme ein nützliches Instrument zur Abschätzung der zu erwartenden Spannung einer Batterie sind.

Abschließend sind einige Optimierungsmöglichkeiten für die Herstellung von Dünnschichtbatterien aufgeführt, die nicht nur auf Zellen mit organischen Elektroden beschränkt sind:

Bei Verwendung von Glassubstraten und Gold als Kontaktmaterial können Chromschichten unter dem Gold die partielle Ablation vom Trägerglassubstrat bzw. die Blasenbildung der Stromableiter sichtbar reduzieren oder auch verhindern (siehe dazu Kapitel 11.3 im Anhang). Durch den Beschichtungsprozess des Sputterns gelangen Chromverunreinigungen in Spuren auch in die übrigen Schichten der Batterien hinein. In ersten elektrochemischen Untersuchungen konnte aber keine negative Beeinträchtigung der Funktionsfähigkeit dieser Testzellen festgestellt werden.

Für eine zeitgenaue Abscheidung des TCNQs wurde die Verdampfungsquelle in der Depositionskammer mit Shuttern ausgerüstet. Im Verlauf der Experimente zeigte sich, dass nicht nur die Depositionszeit, sondern auch die Depositionsrate zur Bestimmung der Schichtdicken wichtig ist. Die TCNQ-Depositionsrate variierte in Abhängigkeit vom Quellenfüllstand und die geringen Schichtdicken der TCNQ-Elektrode konnten mit dem Profilometer teilweise nur näherungsweise bestimmt werden. Für genaue Bestimmungen der Schichtdicke empfiehlt sich die Verwendung eines Schwingquarzes während der Abscheidung. Durch genauere Kenntnis der Schichtdicken wird auch eine präzisere Angabe der spezifischen Kapazität ermöglicht.

Untersuchungen der Batterien im Rasterelektronenmikroskop zeigten nach der Zyklisierung auf der oberen Goldelektrode teilweise büschelartige oder wurmförmige Auswüchse, die die Schichtdicke einer ganzen Batterie um den Faktor 3 bis 20 in der Länge übertrafen. Vermutlich reagiert Lithium, das auf der Oberseite aus dem Schichtstapel heraus diffundiert, mit Luftsauerstoff zu LiO_x . Eine geeignete Verkapselung der Batterien ist daher notwendig, um solche Reaktionen zu vermeiden und die Lade-/Entladeeffizienz sowie die Reversibilität der Zellen zu verbessern.

Zur Überprüfung der elementaren Zusammensetzung der Auswüchse wäre die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) mit einer lateralen Auflösung von wenigen Mikrometern und gleichzeitiger Detektierbarkeit von Lithium eine geeignete Methode.

Es ist erfolgversprechend, dass schon die ersten Versuche mit organischen (TCNQ-)Elektroden in Dünnschichtbatterien aus überwiegend anorganischen Komponenten so gute Ergebnisse erzielten. Mit den oben genannten Optimierungsvorschlägen bezüglich der Materialklassen und Materialeigenschaften steht eine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit organischer Dünnschichtbatterien in Aussicht.

11 Anhang

Im Anhang sind drei Unterkapitel enthalten:

- Kapitel 11.1: *Normierungsfaktoren: ASF vs. ALSCOF*
- Kapitel 11.2: *LiPON-H₂O-Test*
- Kapitel 11.3: *Optimierung der Elektrodenhaftfestigkeit auf Glas durch Chrom-Goldkontakte*

11.1 Normierungsfaktoren: ASF vs. ALSCOF

Im Natrium-Einlagerungsexperiment wurden die Stöchiometrien analog zum Lithium-Einlagerungsexperiment nach Formel 7 (in Kapitel 3.1) mit den atomaren Sensitivitätsfaktoren (ASF) berechnet. Prinzipiell sind diese ASFs aber auf ein anderes Photoelektronenspektrometer und daher nicht auf das Escasol am Daisy-Sol zugeschnitten (da geometrische Faktoren des anderen Gerätes in die Normierungsfaktoren mit eingehen). Alternativ können anstelle der ASFs auch Wirkungsquerschnitte der untersuchten Elemente mit der Röntgenstrahlung zur Intensitätsnormierung verwendet werden. Diese enthalten keine spezifischen Geräteinformationen und ergeben dadurch eventuell etwas weniger exakte Werte. Von Scofield wurden diese Werte für die meisten Elemente und deren Photoemissionen berechnet¹³². Aus der Anregungsstrahlung (mit Al-K_α-Strahlung) leitet sich der Name der sogenannten „AL-SCOF“-Faktoren ab.

In Abb. 161 sind die Stöchiometrieberechnungen (nach der „Tiefen-Korrektur“) mit ASFs und ALSCOFs gegenübergestellt.

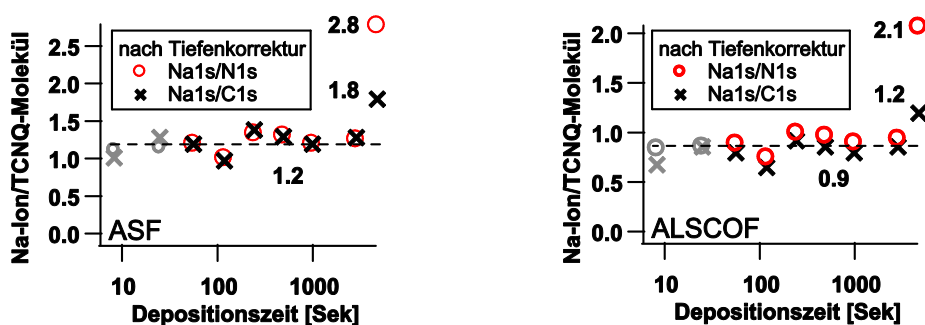


Abb. 161: Vergleich der Stöchiometrie-Berechnung mit ASF (links) und ALSCOF (rechts) für die manuell Tiefenkorrigierte Natriumstöchiometrie

Die Berechnung der Stöchiometrie mit ASFs führt tendenziell zu höheren Werten. So liegt der Plateauwert etwa bei 1,2 Na/TCNQ-Molekül. Für die Berechnung mit ALSCOF liegt er bei etwa 0,9. Bei der Berechnung der Li/TCNQ-Molekül-Stöchiometrie (in Abb. 51, Kapitel 5.2) wurde unter Verwendung der ASF mit einem Lithiumion pro Molekül der theoretisch erwartete Wert erhalten. Eventuell sind die mit Natrium berechneten erhöhten Stöchiometrien auf eine verringerte Diffusion im Vergleich zu Lithium in TCNQ zurückzuführen. Aus einem Vergleich der XPS-Spektren der Lithium- und Natriumeinlagerung im Kapitel 5.4 lässt sich schlussfolgern, dass im Plateaubereich in Abb. 73 (bzw. Abb. 161, linkes Bild) ein ähnlicher Beladungszustand wie im Lithium-Einlagerungsexperiment vorliegt. Die Ursache für den Wert von 1,2 Natriumionen pro TCNQ-Molekül kann in der, in Kapitel 5.3 angewendeten, manuellen Tiefenkorrektur liegen. Wird in einem Gedankenexperiment die „ASF“-Stöchiometrie aus dem linken Bild in Abb. 161 mit dem Wert 1,2 normiert, ergäbe sich im Plateaubereich die theoretisch erwartete Beladung von einem Natriumion pro TCNQ-Molekül und im Anstieg zu einem zweiten potentiellen Plateau ein Wert von 2,33 für Na1s/N1s und 1,5 für Na1s/C1s. Wird das gleiche Gedankenexperiment mit der „ALSCOF“-Stöchiometrie mit einem Normierungswert von 0,9 durchgeführt, ergeben sich neben dem Plateauwert von einem Natriumion pro TCNQ-Molekül im zweiten Anstieg Werte von 2,33 für Na1s/N1s und 1,33 für Na1s/C1s. Interessanterweise liegen nun die Stöchiometrien beider Methoden bei gleichen Werten und entsprechen der von Tobishima et al. bestimmten Elektronentransferzahl von 2,3 Elektronen pro TCNQ-Molekül⁴⁷. Eine generelle Empfehlung für die Verwendung der ASF oder der ALSCOF-Werte kann aus diesen Stöchiometrieberechnungen aber nicht gegeben werden, da beide Faktoren nicht exakt auf das verwendete Photoelektronenspektrometer abgestimmt sind.

11.2 LiPON-H₂O-Test

In dieser Arbeit wurde nur verdampftes TCNQ als Elektrodenmaterial untersucht. Da die prinzipielle Funktionsfähigkeit von Feststoffbatterien mit organischen Elektroden gezeigt werden konnte, sind auch andere organische Materialien denkbar, die evtl. gespincoated werden können. Für diesen Fall wurde ein Modellexperiment mit LiPON und Wasser durchgeführt, mit dem ein Spincoating-Prozess mit wässrigem Medium auf einer LiPON-Schicht simuliert wurde.

Ein Glassubstrat mit vier Goldelektroden wurde ganzflächig mit etwa 150 nm LiPON besputtert. Auf einer Goldelektrode wurde die LiPON-Schicht mit XPS untersucht.

Die XPS-Übersichtsspektren sind in Abb. 162 und die Detailspektren in Abb. 164 dargestellt.

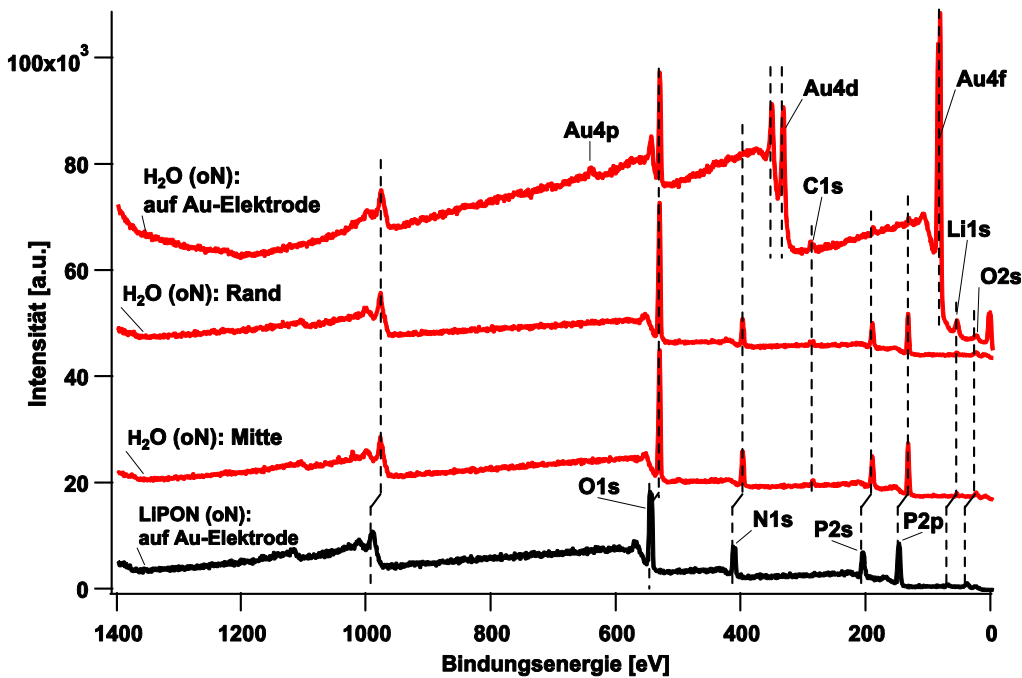


Abb. 162: XPS-Übersichtsspektren der markierten Messpunkte der LiPON-H₂O-Testzelle (aus Abb. 163). Der schwarze Graph entspricht LiPON vor dem Wasserkontakt. Er ist durch Aufladung des LiPONs um 13-15 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Aufnahme der Spektren ohne Neutralisator (oN).

Da die Goldelektroden dieser Testzelle keine seitlichen Stromableiter hatten, die mit dem Probenhalter in Kontakt standen, verschob sich das gesamte XPS-Übersichtsspektrum der LiPON-Schicht durch Aufladung um etwa 13-15 eV zu höheren Bindungsenergien (siehe in Abb. 164, schwarzer Graph). Damit die XPS-Detailspektren sich nicht fortwährend aufladen, wurden sie mit Neutralisator aufgenommen. Bei aktivem Neutralisator kann sich die Bindungsenergie der Photoelektronen aber unbestimmt verschieben. Es bleiben daher nur Informationen über die chemische Verschiebung bestehen.

Außerhalb des Vakuums wurde die Probe ca. 10 Sekunden unter einem feinen Strahl von destilliertem Wasser aus einer Spritzflasche gespült. Bevor die Probe wieder in das Vakuumsystem eingeschleust wurde, wurde sie in ein bis zwei Minuten mit Stickstoff trocken geblasen.

Die Probe wurde an drei Positionen, dargestellt in Abb. 163, mit XPS untersucht.

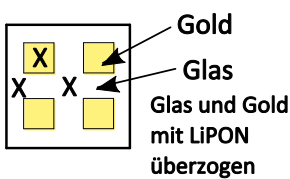


Abb. 163: XPS-Messpunkte im LiPON-H₂O-Test

Auf der Goldelektrode wurde vor und nach dem Spülen mit destilliertem Wasser XPS gemessen. Der Rand und die Mitte des Glassubstrates wurden nur nach der Spincoating-Simulation mit XPS untersucht.

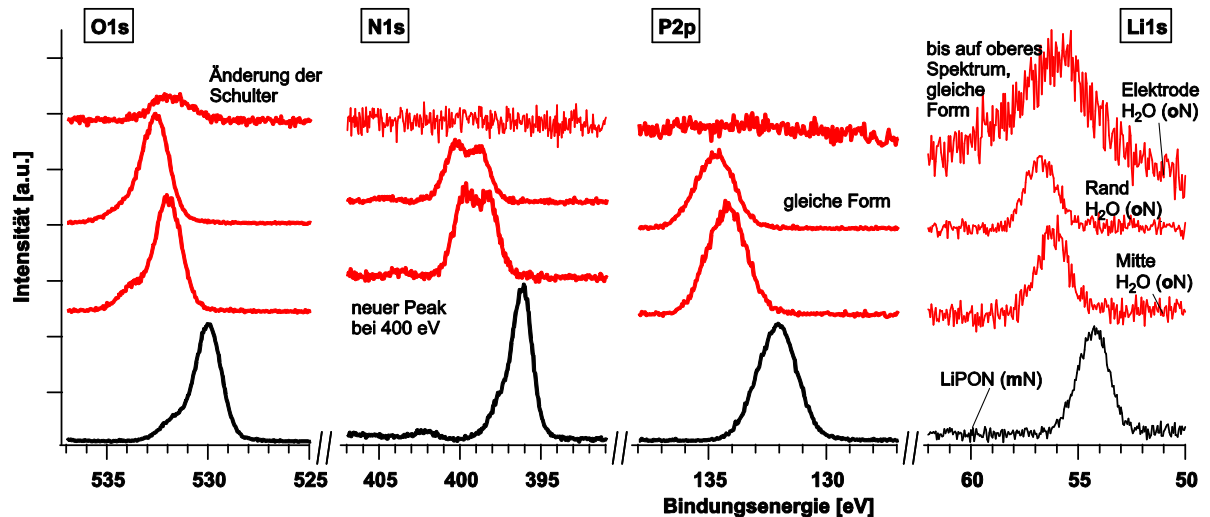


Abb. 164: XPS-Detailspektren der LiPON-H₂O-Testzelle. Aufnahme der Spektren mit und ohne Neutralisator (mN/oN).

Die untersten schwarzen Spektren in Abb. 164 zeigen LiPON vor dem Kontakt mit Wasser. Diese Spektren sind mit Neutralisator aufgenommen worden, sodass die Position der Emissionen nur als Näherung betrachtet werden kann.

Die (roten) Detailspektren des LiPONs nach dem Kontakt mit destilliertem Wasser zeigen in Abb. 164 starke Änderungen. So sind für die Messungen am Rand und in der Mitte des Substrates im N1s-Spektrum neue Emissionen bei 400 eV und eine Änderung in der O1s-Schulter zu bemerken. Die P2p- und Li1s-Emissionen bleiben dagegen in ihrer äußeren Form erhalten. Die Messung über der Goldelektrode, die oberen Graphen in Abb. 164, zeigen eine stark veränderte Probenoberfläche. Der N1s- und P2p-Peak sind nicht mehr zu erkennen und der O1s- sowie der Li1s-Peak haben ihre Form verändert. Daneben ist zu bemerken, dass nach dem Wasserkontakt die Benutzung des Neutralisators nicht mehr notwendig war. Durch den Kontakt mit Wasser wird LiPON elektronisch leitfähiger.

Die Simulation des Spincoatings auf LiPON zeigt, dass das Elektrolytmaterial durch Wasser gravierend in seiner chemischen Oberflächenzusammensetzung verändert wird und die Eigenschaft des elektronischen Isolators verloren geht bzw. vermindert wird.

11.3 Optimierung der Elektrodenhaftfestigkeit auf Glas durch Chrom-Goldkontakte

Die in den Dünnschichtbatterien verwendeten Goldelektroden konnten glatt auf die Glassubstrate gesputtert werden, solange die nachfolgenden Prozessschritte bei Raumtemperatur bzw. bei moderaten Temperaturen abliefen. Dies ist allerdings für den unteren Goldkontakt nicht gegeben, der für die LCO-Abscheidung auf ca. 550 °C erhitzt wird. Durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Gold ($17 \cdot 10^{-6}/\text{K}^{133}$) und dem Glassubstrat ($35,5 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}^{134}$) kann schon im Vorfeld vermutet werden, dass die Goldelektrode sich evtl. vom Glassubstrat ablösen könnte. Bei der Betrachtung von Reflektionen auf den Goldschichten wurden anstelle einer spiegelnden Fläche eher glitzernde Reflektionen festgestellt. Messungen mit dem Profilometer Dektak XT bestätigten die optischen Beobachtungen für die untere Goldelektrode durch Messung einer Oberflächenrauheit von 200 bis 400 nm.

Eine Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) in Abb. 165 zeigt über die gesamte Elektrode eine Aufwerfung von flächigen Blasen.

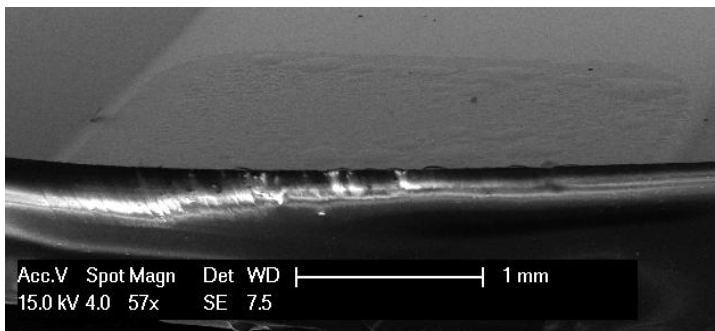


Abb. 165: REM-Aufnahme der Zelle ASS24c2 (mit 70 nm dünner TCNQ-Schicht)

Es besteht die Möglichkeit, dass sich die Goldschicht nicht nur vom Glassubstrat, sondern beim Abkühlen der Probe auch von der LCO-Elektrode löst. Dadurch würde die Kontaktfläche verkleinert werden oder möglicherweise der Kontakt verloren gehen.

Als Haftvermittler zwischen Glas und Gold wurde eine etwa 2 nm dünne Schicht Chrom aufgesputtert. In Abb. 166 ist eine REM-Aufnahme einer Zelle mit einer Haftvermittlerschicht aus Chrom dargestellt. Die obere Goldelektrode wirft am Rand große Blasen. Der Kreuzungsbereich zwischen dem oberen und unteren Goldkontakt (in der unteren Bildhälfte) zeichnet sich durch das Fehlen von großen Blasen auf, wie sie an der oberen Goldelektrode außerhalb der $3 \times 3 \text{ mm}^2$ großen aktiven Batteriefläche zu beobachten waren. Die Chromschicht scheint somit als Haftvermittler in den Dünnschichtbatterien zu funktionieren.

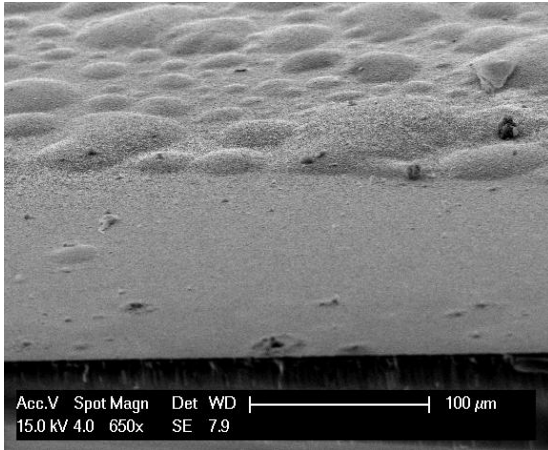


Abb. 166: REM-Aufnahme der Zelle ASS25c3 mit Chrom-Haftvermittlerschicht (in der unteren Bildhälfte)

Neben den großen Blasen, die teilweise auf den Proben zu erkennen sind, finden sich auch Proben mit einer matten Erscheinung der Oberfläche. REM-Aufnahmen der Probe ASS18c2 in Abb. 167 zeigen, dass auf der Oberfläche viele etwa 1-3 µm große Aufwerfungen zu finden sind.

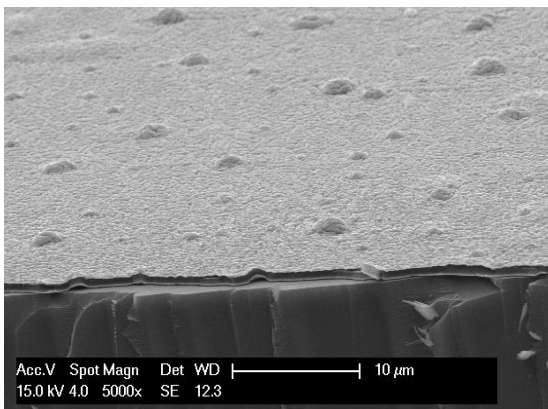


Abb. 167: REM-Aufnahme von ASS18c2, die nach der Zyklisierung mit 1-3 µm großen Aufwerfungen bedeckt ist.

Mögliche Ursachen für das Auftreten dieser Hügel könnten neben den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Gold und dem Glassubstrat auch Auswüchse von Lithium aus LiPON heraus sein, wie sie von Motoyama et al. bei der Lithiumelektrodeposition an einer dünnen Kupferschicht auf einer LiPON-Schicht beobachtet wurden¹³⁵. Ein genauer Blick auf die Bruchkante in Abb. 168 zeigt, dass sich im Bereich eines Hügels das Gold vom Glas gelöst hat und eine kleine Blase bildet. Das LCO haftet gut auf dem Goldkontakt und zeigt keine Anzeichen für eine Ablösung der Schicht durch mögliche mechanische Spannungen während des Abkühlens.

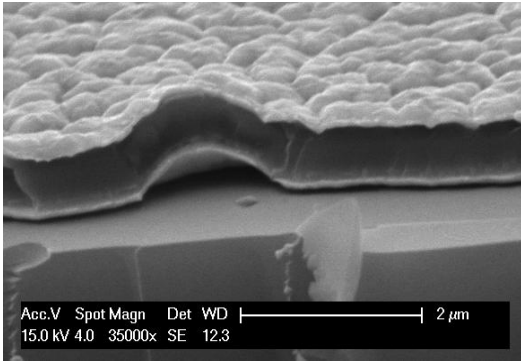


Abb. 168: REM-Aufnahme mit einem in der Mitte gebrochenen Hügel lässt unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten als Ursache für die Bildung von 1-3 µm großen Hügeln erscheinen.

Die Verwendung von Chrom als Haftvermittlerschicht kann aber durchaus problematisch sein. Nach dem Sputtern von LCO auf einen Chrom-Gold-Kontakt wurden in einer XPS-Messung in Abb. 169 etwa 6 % Chromverunreinigungen auf der 150 nm dicken LCO-Schicht festgestellt.

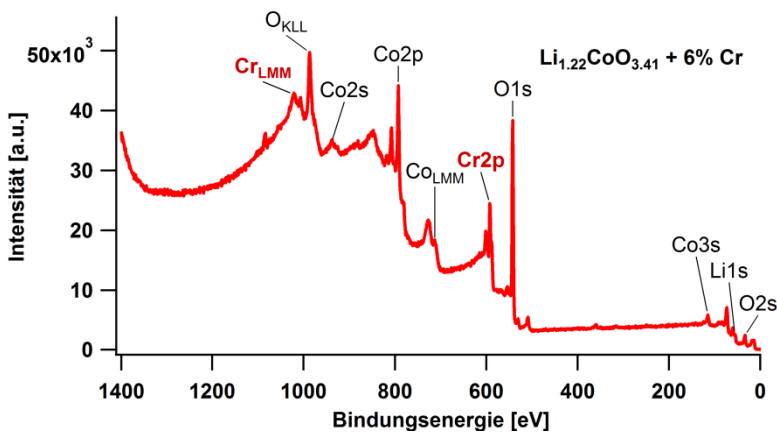


Abb. 169: XPS-Übersichtsspektrum der Zelle ASS28 mit etwa 6 % Cr-Verunreinigung auf der LCO-Elektrode

Die potentiell chromhaltigen Zellen werden nicht für einen direkten Vergleich der Kennwerte mit den reinen Goldkontakten herangezogen. In Abb. 170 sind, analog zu den Dünnschichtbatterien mit reinen Goldkontakten, die auf die Elektrodenfläche normierten Kapazitäten in $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ (oberes linkes Bild), die berechnete spezifische Kapazität in mAh/g (oberes rechtes Bild) sowie die Entlade-Ladeeffizienz (unteres Bild) der Zellen ASS25c3, ASS27c1 und ASS28c3 über der Zyklanzahl aufgetragen. Die Schicht-Zusammensetzung der Zellen mit Chrom-Goldkontakten sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10: Schichtparameter der Dünnschichtzellen (ASS) mit Chrom-Goldkontakten aus Abb. 170

ASS	Fläche [cm^2]	LCO [nm]	LiPON [nm]	TCNQ [nm]
25c3	0,09	~ 120	400	450
27c1	0,09	~ 150	1100	~400
28c3	0,09	~ 150	~ 300	~400?

Die Auftragung der Kapazitäten in Abb. 170 zeigt für die Zellen ASS25c3 und ASS27c1 spezifische Kapazitäten von bis zu $1,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ und etwa $30 \text{mAh}/\text{g}$. Da die drei Zellen, wie in Tabelle 10 aufgelistet, ähnlich dicke Anoden und Kathoden besitzen, ergeben sich keine Änderungen in der „Rangliste“ der auf die Elektrodenmasse bezogenen spezifischen Kapazität.

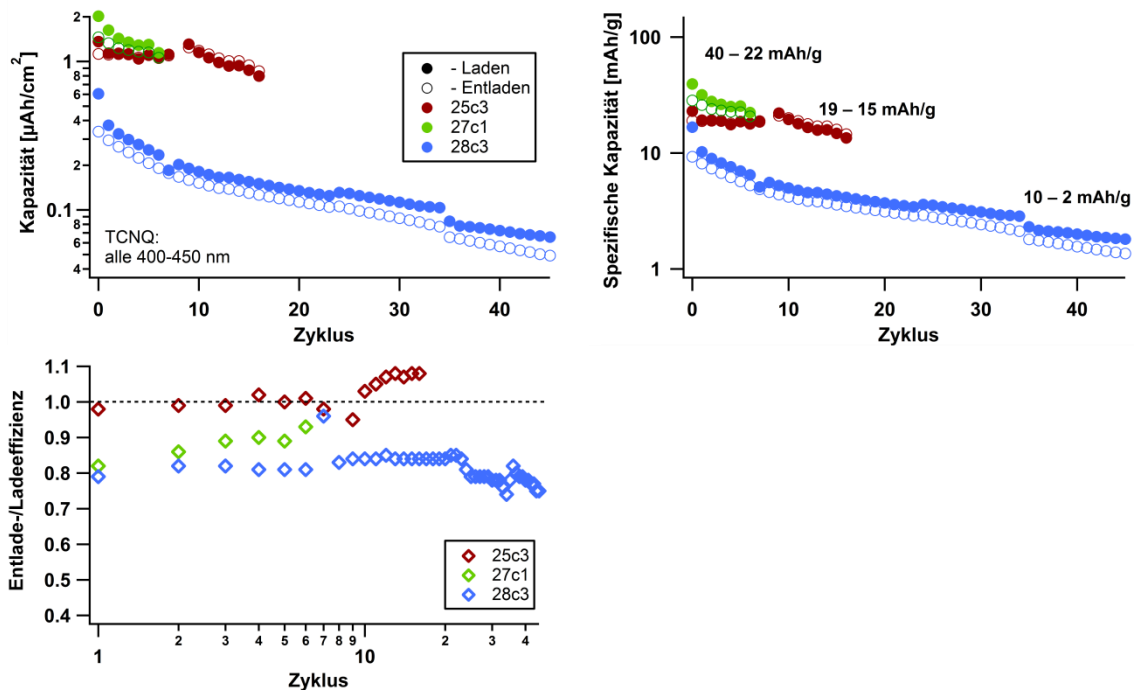


Abb. 170: Spezifische Kapazitäten und Effizienzen von Dünnschichtbatterien mit Chromverunreinigungen

Die Lade-/Entladeeffizienzen zeigen in Abb. 170 für Zelle ASS28c3 (blaue Messpunkte) stabilere Effizienzen im Bereich von 75-85 %. Zelle ASS27c1 zeigt in den ersten Zyklen ebenfalls Effizienzen im Bereich von 80-85 %. Die Effizienz verbessert sich mit zunehmender Zyklenanzahl auf bis zu 93 %. Für die dritte Zelle ergeben sich Effizienzen um 100 %, wobei sie allerdings auch bis zu 7 % darüber hinaus abweichen. Insgesamt fallen im Vergleich zu den chromfreien Zellen in Abb. 96 in Kapitel 6.3 deutlich stabilere Entlade-/Ladeeffizienzen ohne größere Schwankungen auf.

In Abb. 171 ist eine CV-Kurve einer mit Chrom verunreinigten (LCO|LiPON|TCNQ)-Zelle abgebildet.

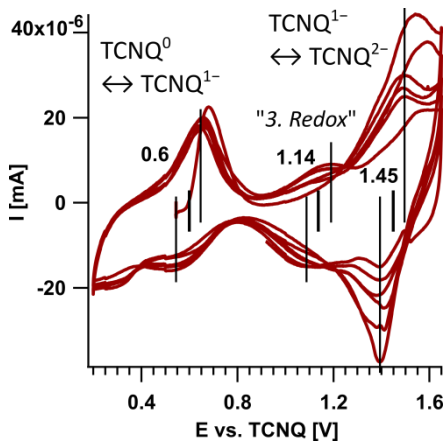


Abb. 171: CV-Kurve einer (LCO|LiPON|TCNQ)-Zelle mit bis zu 6 % Chrom-Anteil im LCO [ASS25c4]. Die Zyklier-rate beträgt 0,05 mV/s.

Neben den bereits bekannten Redoxpotentialen bei 0,6 V und 1,45 V ist ein drittes Redoxpotential bei 1,14 V zu erkennen (vergleiche Kapitel 6.4.2). Im Gegensatz zu den beiden niedrigeren Potentialen zeigt das Redoxpotential bei 1,45 V ein irreversibles Verhalten, bei dem mit zunehmender Zyklenzahl der Reduktionsstrom stärker abnimmt als der Oxidationsstrom. In Kombination mit LCO bildet TCNQ die Anode, daher entspricht der Reduktionsstrom der Auslagerung von Lithium aus TCNQ. Mit zunehmender Zyklenzahl nimmt die Auslagerung von Lithium aus TCNQ ab. Das hohe Redoxpotential wurde analog zur chromfreien TCNQ-Elektrode (z. B. in Abb. 98) der Transformation TCNQ^{1-} zu TCNQ^{2-} zugeordnet. Die Verringerung des Reduktionsstroms ist ein Hinweis auf einen irreversiblen Prozess bei der Bildung von TCNQ^{2-} .

In Abb. 172 sind die Kapazitäten, Effizienzen, Überspannungen und Spannungsintervalle der Zyklierung der chromhaltigen TCNQ-Batterien zusammengefasst.

Im Vergleich zu den chromfreien TCNQ-Zellen (vergleiche Abb. 96 in Kapitel 6.3) sind in den chromhaltigen Zellen im Mittel leicht erhöhte Zellkapazitäten zu erkennen. Aber sowohl die Lade-/Entladeeffizienz, als auch die Überspannungen der chromhaltigen Zellen zeigen keine signifikanten Verbesserungen.

Insgesamt gibt es keine Anzeichen, dass Chromverunreinigungen in der LCO-Elektrode oder in der LiPON-Schicht sich negativ auf die Funktionalität der Zellen auswirken. Weitergehende Untersuchungen mit chromhaltigen LCO-Elektroden wurden nicht durchgeführt.

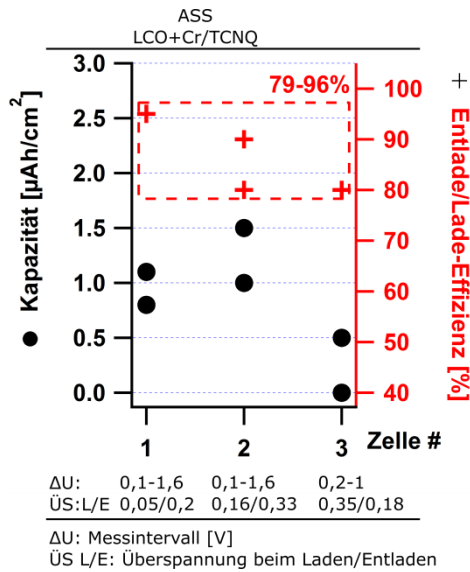
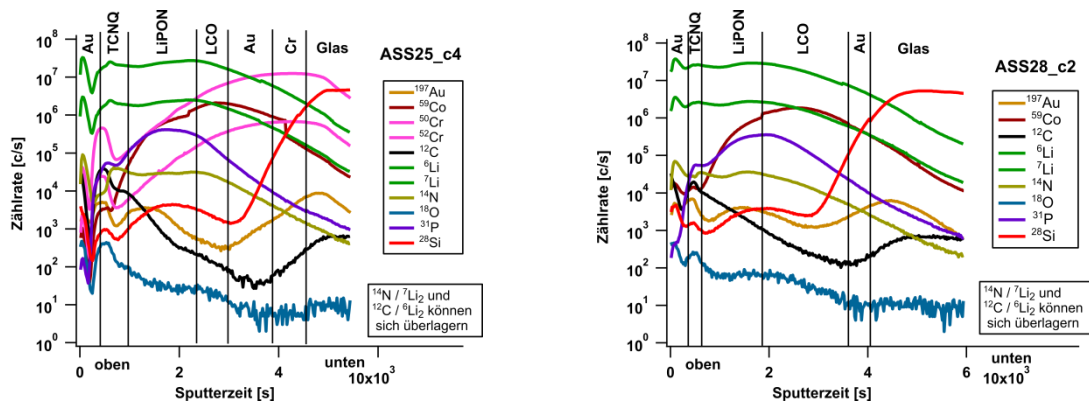


Abb. 172: Kapazität, Effizienz und Überspannungen der chromhaltigen TCNQ-Batterien

SIMS-Messung an chromhaltigen Feststoffbatterien

Die chromhaltigen Zellen wurden ebenso wie die chromfreien Zellen nach den Zyklierungen mittels SIMS untersucht. Die SIMS-Spektren der beiden chromhaltigen Feststoffbatterien ASS25 und ASS28 sind in Abb. 173 gezeigt. Die einzelnen Schichten werden näherungsweise durch vertikale Striche abgetrennt.



ASS25: Au (130 nm) | TCNQ (450 nm) | LiPON (400 nm) | LCO (120 nm) | Cr/Au (260 nm)

ASS28: Au (100 nm) | TCNQ (260 nm) | LiPON (300 nm) | LCO (150 nm) | Cr/Au (100 nm)

Abb. 173: SIMS-Spektren der Dünnschichtbatterien ASS25/28 (mit Chrom), jeweils mit den einzelnen Schichtdicken. Aus den Konzentrationsverläufen der einzelnen Elemente wurde die jeweilige Schichtreihenfolge abgeschätzt (markiert durch vertikale schwarze Linien).

Beim Vergleich der Zellen fällt für die Zellen ASS25 und ASS28 im Bereich der LiPON-Schichten die Überlagerung der ³¹P und ⁵⁹Co-Linie ins Auge. Bei ASS12 und ASS24 wurde dies nicht beobachtet (vergleiche Abb. 111 in Kapitel 6.5.1). Die mit Chrom verunreinigten Zellen (ASS25 und ASS28) weisen im

Vergleich zu den übrigen TCNQ-LCO-Dünnschichtbatterien in CV-Diagrammen ein stärker betontes drittes Redoxpotential bei etwa 1,1 V auf (vgl. Abb. 171). Nachdem in Kapitel 6.5.2 ein Zusammenhang zwischen dem Redoxpotential bei 1,1 V und den Chromverunreinigungen vermutet wurde, ist nun, nach den SIMS-Messungen, auch ein Einfluss von Cobalt in LiPON (in Kombination mit einer geringen elektronischen Leitfähigkeit des LiPONs) im Zusammenspiel mit LCO oder auch mit TCNQ möglich. In Abb. 174 sind die Redoxpotentiale der Elektrodenmaterialien LCO und TCNQ sowie der Reduktionsstufen von Chrom und Cobalt (2+/0 und 3+/2+) in Bezug zu einer Standardwasserstoff-Elektrode (SHE) eingezeichnet.

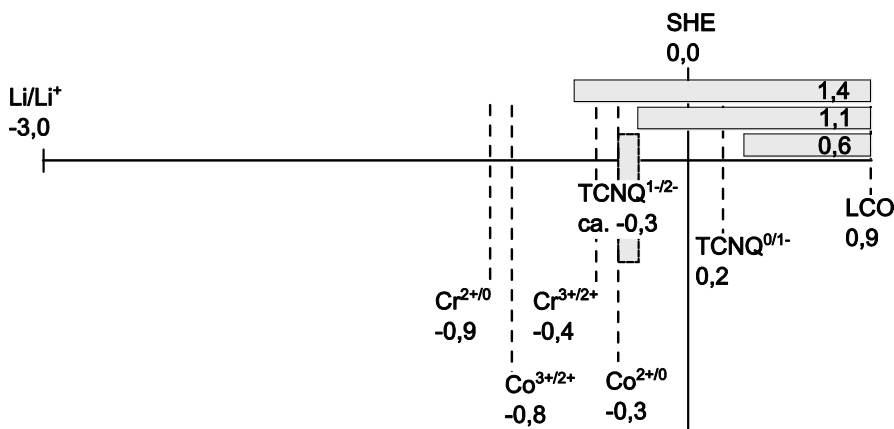


Abb. 174: Maßstabsgetreue Übersicht der Redoxpotentiale für LCO, TCNQ, Cobalt und Chrom ¹³⁶ referenziert auf eine Standardwasserstoff-Elektrode (SHE)

Die waagerechten Balken entsprechen den beobachteten Redoxpotentialen der hergestellten Batteriezellen von 0,6 V, 1,1 V und 1,4 V. Anders als im Bild schematisch dargestellt, kann die Redoxreaktion von Chrom oder Cobalt mit einem der beiden TCNQ-Prozesse oder mit dem LCO-Redox-Prozess ablaufen (z. B. Cr^{0/2+} mit TCNQ^{0/1-} oder Co^{0/2+} mit LCO). Eine genaue Bestimmung der Reaktionspartner ist aufgrund der im System vorliegenden Überspannungen nicht mit Sicherheit möglich.

In XPS-Messungen der Zellen mit Chrom-Haftvermittlerschicht zwischen Glas und Gold ähnlich zu ASS25 zeigten sich Chrom-Verunreinigungen des LCO von bis zu sechs Prozent. Das SIMS-Spektrum von ASS25 offenbart, dass die Chrom-Verunreinigung nicht nur auf LCO beschränkt ist, sondern sich auch in den folgenden Schichten LiPON, TCNQ und Gold fortsetzt. Auch wenn die CV-Kurven dieser Zellen einen vielversprechenden Eindruck erwecken, ist der Einfluss des Chroms auf TCNQ, LiPON und LCO bisher unkalkulierbar. Daher wurde auf einen direkten Vergleich der betroffenen Zellen mit den chromfreien Dünnschichtbatterien verzichtet. Im SIMS-Spektrum der Probe ASS28 wurde Chrom nicht gemessen, es wird aber ein ähnlicher Konzentrationsverlauf wie in der Probe ASS25 erwartet.

12 Veröffentlichungen

12.1 Publikationen

- A. Schwöbel, **R. Precht**, M. Motzko, M. A. Carrillo Solano, W. Calvet, R. Hausbrand, W. Jaegermann; Determination of the valence band structure of an alkali phosphorus oxynitride glass: A synchrotron XPS study on LiPON; *Applied Surface Science*, 12/2014; **321**. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.09.174.
- **R. Precht**, R. Hausbrand, W. Jaegermann; Electronic structure and electrode properties of tetracyanoquinodimethane (TCNQ): a surface science investigation of lithium intercalation into TCNQ; *Phys Chem Chem Phys.*, 03/2015, **17**(9) 6588-96, DOI: 10.1039/c4cp05206d.
- M. Kaloumenos, K. Hofmann, D. Spiehl, R. Hoffmann, **R. Precht**, K. Bonrad; Electrical properties of solution processed multilayer high-k ZrO₂ capacitors in inert atmosphere; *Thin Solid Films*, 01/2016, **600** 59-64 DOI: 10.1016/j.tsf.2015.12.068.
- **R. Precht**, S. Stolz, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, R. Hausbrand; Investigation of sodium insertion into tetracyanoquinodimethane (TCNQ): Results for a TCNQ thin film obtained by a surface science approach; *Phys Chem Chem Phys.*, 01/2016, **18** 3056-3064 DOI: 10.1039/c5cp06659j.
- S. Sanctis, R. Hoffmann, **R. Precht**, J. J. Schneider; Understanding metal oxide transistor characteristics of low temperature molecular precursor derived amorphous indium zinc oxide; *J. Mater. Chem. C*, 11/2016, **4**, 10935-10944, DOI: 10.1039/C6TC03915D.

12.2 Konferenzbeiträge

- G. Cherkashinin, **R. Precht**, R. Hausbrand, P. Komissinskiy, W. Jaegermann; Technological aspects of LiMO₂ (M=Co, Ni, Mn) thin film growth: influence of temperature on the electronic properties and battery performance; Lithium Ion Battery Discussions – LIBD 2013, Arcachon, Frankreich, Juni 2013 (Conf. Paper)
- **R. Precht**, R. Hausbrand, W. Jaegermann; Photoelectron spectroscopy of lithium intercalation into tetracyanoquinodimethane; Lithium Ion Battery Discussions – LIBD 2013, Arcachon, Frankreich, Juni 2013 (Poster)
- **R. Precht**, R. Hausbrand, W. Jaegermann; Investigation of interfaces in all-solid state thin film battery containing organic electrode – a surface science approach; European Materials Research Society – E-MRS 2014, Lille, Frankreich, Mai 2014 (Vortrag)
- **R. Precht**, W. Jaegermann, R. Hausbrand; Impact of electronic properties of cathode materials and their interfaces on voltage and kinetic properties of Li-ion batteries: Results on TCNQ and LiPON; Lithium Ion Battery Discussions – LIBD 2015, Arcachon, Frankreich, Juni 2015 (Poster)
- M. Fingerle, A. Schwöbel, **R. Precht**, R. Hausbrand; Analysis of All-Solid Li-Ion Batteries by Photoelectron Spectroscopy: Experimental Procedures, Interpretation and Results; ECS Meeting, Glasgow, Großbritannien, Juli 2015 (Poster)
- M. Fingerle, T. Spaeth, **R. Precht**, R. Hausbrand; Towards a fundamental understanding of practical ionic interfaces: PES adsorption studies on lithium-ion electrode materials; BESSY II User Meeting 2015, Berlin, Deutschland, Dezember 2015 (Poster)

Literaturverzeichnis

- [1] Fraunhofer-Gesellschaft. *Hoffnungsträger Lithium-Batterie*. <https://www.fraunhofer.de/de/presse/presseinformationen/2012/maerz/lithium-batterie.html>.
- [2] AEG Power Solutions GmbH. *Batterie-Energiespeichersysteme BESS*. <https://www.aegps.com/de/anwendungen/energiespeicher-verteilung/batteriespeicher/> (accessed August 28, 2015).
- [3] Ahlers Heinel Werbeagentur GmbH. *Solef® Solef PVDF for Flexible Battery Separators*, 2013.
- [4] Manuel Stephan, A. *Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries*. *European Polymer Journal* **2006**, 42 (1), 21–42. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
- [5] Battery University. *BU-206: Lithium-polymer: Substance or Hype?: Find out why lithium-polymer is so popular*. http://batteryuniversity.com/learn/article/the_li_polymer_battery_substance_or_hype.
- [6] Dr. Jochen Mähliß. *Lithium-Ionen-Batterien: Gefahrenpotential und Umgang; Gefahrstoffe/ Gefahrstoff; Erlangen-Nürnberg*, 2014.
- [7] Murata, K.; Izuchi, S.; Yoshihisa, Y. *An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries*. *Electrochimica Acta* **2000**, 45 (8-9), 1501–1508. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00365-5.
- [8] Xuan, Y.; Sandberg, M.; Berggren, M.; Crispin, X. *An all-polymer-air PEDOT battery*. *Organic Electronics* **2012**, 13 (4), 632–637. DOI: 10.1016/j.orgel.2011.12.018.
- [9] Angelina Hofacker. *Hybridspeicher vereint Vorteile von Batterien und Supercaps*. <http://www.springerprofessional.de/hybridspeicher-vereint-vorteile-von-batterien-und-supercaps/5357932.html> (accessed October 26, 2015).
- [10] Koksang, R. *Cathode materials for lithium rocking chair batteries*. *Solid State Ionics* **1996**, 84 (1-2), 1–21. DOI: 10.1016/S0167-2738(96)83001-3.
- [11] Meyers, R. A. *Encyclopedia of sustainability science and technology: Battery Cathodes - Chapter 2*; SpringerReference; Springer New York: New York, NY, 2012.
- [12] Neudecker, B. J.; Zuhr, R. A.; Bates, J. B. *Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySiTON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics*. *Journal of Power Sources* **1999**, 81–82, 27–32. DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00202-X.

-
- [13] D. Weber, S. U. *Batterien mit Festkörperelektrolyt. Physikalische Chemie, Nachr. Chem.* **2015**, 3 (63), 315–326. DOI: 10.1002/nadc.201590094.
- [14] Oudenhoven, Jos F. M.; Baggetto, L.; Notten, Peter H. L. *All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts. Adv. Energy Mater.* **2011**, 1 (1), 10–33. DOI: 10.1002/aenm.201000002.
- [15] *DS-72-41.pdf*. <http://www.cymbet.com/pdfs/DS-72-41.pdf> (accessed May 26, 2015).
- [16] Estuardo Robles. *Lithium – The Mineral of the Future: Can Argentina, Chile and Bolivia harness its power?* <http://siteselection.com/theEnergyReport/2013/jan/natural-resources.cfm>.
- [17] Hanyu, Y.; Ganbe, Y.; Honma, I. *Application of quinonic cathode compounds for quasi-solid lithium batteries. Journal of Power Sources* **2013**, 221, 186–190. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.040.
- [18] van Noorden, R. *The rechargeable revolution: A better battery: Chemists are reinventing rechargeable cells to drive down costs and boost capacity. Nature* **2014**, 507 (4), 26–28.
- [19] Klauk, H. *Organic electronics*; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- [20] Khoo, S.; Foley, J. K.; Pons, S. *Electrolyte effects on the cyclic voltammetry of TCNQ and TCNE. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**, 215 (1-2), 273–285. DOI: 10.1016/0022-0728(86)87021-8.
- [21] Bond, A. M.; Symons, P. G.; Fletcher, S. *The relationship between the electrochemistry and the crystallography of microcrystals. The case of TCNQ. Analyst [Online]* **1998**, 123 (10), 1891–1904. <http://dx.doi.org/10.1039/A805860A>.
- [22] Hanyu, Y.; Honma, I. *Rechargeable quasi-solid state lithium battery with organic crystalline cathode. Sci. Rep. [Online]* **2012**, 2, 453. <Go to ISI>://MEDLINE:22693655.
- [23] Gates Energy Products, Inc. *Rechargeable batteries applications handbook*; EDN series for design engineers; Butterworth-Heinemann: Boston, 1998.
- [24] *SAFT - Lithium-ion battery life*. https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEWjt0sfUjcTOAhVH1hQKHW0SAdQQFggeMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.saftbatteries.com%2Fforce_download%2Fli_ion_battery_life__TechnicalSheet_en_0514_Protected.pdf&usq=AFQjCNFYc_xZ_rYtc3em9se7VtFBxioe1Q&cad=rja (accessed August 20, 2015).

-
- [25] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd edition; John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2001.
- [26] Weppner, W. *Engineering of solid state ionic devices*. *Ionics* [Online] **2003**, 9 (5-6), 444–464. <Go to ISI>://WOS:000220394600020.
- [27] Linden, D.; Reddy, T. B. *Handbook of batteries*, 3rd ed.; McGraw-Hill handbooks; McGraw-Hill: New York, 2002.
- [28] Sato, N. *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*, 1. ed., 2. impression; Elsevier: Amsterdam [u.a.], 2003.
- [29] Gerischer, H. *The Electronic and the Ionic Contribution to the Free Energy of Alkali Metals in Intercalation Compounds*. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141 (9), 2297. DOI: 10.1149/1.2055115.
- [30] Tonti, D.; Pettenkofer, C.; Jaegermann, W. *Origin of the Electrochemical Potential in Intercalation Electrodes: Experimental Estimation of the Electronic and Ionic Contributions for Na Intercalated into TiS₂*. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (41), 16093–16099. DOI: 10.1021/jp047450o.
- [31] Bockris, J. O.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M. *Modern electrochemistry: Fundamentals of Electrodicts*, 2nd ed. 2A; Kluwer Academic: New York, ©2002.
- [32] Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, methods, and applications*; Oxford science publications; Oxford University Press: Oxford, New York, 1993.
- [33] Park, J.-K. *Principles and applications of lithium secondary batteries*; Wiley-VCH Verl.: Weinheim, 2012.
- [34] Hamann, C. H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*, 4th ed.; Wiley-VCH-Verl: Weinheim, 2005.
- [35] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd ed: *Russian Journal of Electrochemistry*. *Russian Journal of Electrochemistry* **2002**, 38 (12), 1364–1365. DOI: 10.1023/A:1021637209564.
- [36] *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, s.l.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, s.l, 2013.
- [37] Winter, M.; Brodd, R. J. *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* *Chem. Rev.* **2004**, 104 (10), 4245–4270. DOI: 10.1021/cr020730k.
- [38] Aurbach, D.; Zinigrad, E.; Teller, H.; Dan, P. *Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries*. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (4), 1274. DOI: 10.1149/1.1393349.

-
- [39] Huggins, R. A. *Advanced batteries: Materials science aspects*; Springer: New York, [London], ©2009.
- [40] Williard, N.; He, W.; Hendricks, C.; Pecht, M. *Lessons Learned from the 787 Dreamliner Issue on Lithium-Ion Battery Reliability. Energies* **2013**, *6* (9), 4682–4695. DOI: 10.3390/en6094682.
- [41] Liang, C. C.; Epstein, J.; Boyle, G. H. *A High-Voltage, Solid-State Battery System. J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116* (10), 1452. DOI: 10.1149/1.2411560.
- [42] Rossi, M. D.; Pistoia, G.; Scrosati, B. *A Reversible Solid-State Battery with RbAg₄I₅ as Electrolyte. J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116* (12), 1642. DOI: 10.1149/1.2411648.
- [43] Roberts, M.; Johns, P.; Owen, J.; Brandell, D.; Edstrom, K.; El Enany, G.; Guery, C.; Golodnitsky, D.; Lacey, M.; Lecoeur, C.; Mazor, H.; Peled, E.; Perre, E.; Shaijumon, M. M.; Simon, P.; Taberna, P.-L. *3D lithium ion batteries—from fundamentals to fabrication. J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (27), 9876–9890. DOI: 10.1039/C0JM04396F.
- [44] Dudney, N. J.; Neudecker, B. J. *Solid state thin-film lithium battery systems. Current Opinion in Solid State and Materials Science [Online]* **1999**, *4* (5), 479–482. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028699000522>.
- [45] Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W. *Fast lithium ion conduction in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂. Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46* (41), 7778–7781. DOI: 10.1002/anie.200701144.
- [46] Jostes, R. *Safety Data Sheet MSDS 2.001.031 - VARTA Microbattery.*
- [47] Tobishima, S.-i. *Cathode Characteristics of Organic Electron Acceptors for Lithium Batteries. J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131* (1), 57. DOI: 10.1149/1.2115542.
- [48] Schwoerer, M.; Wolf, H. C. *Organische molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von pi-Systemen*; Lehrbuch Physik; Wiley-VCH-Verl.: Weinheim, 2005.
- [49] *Organische Chemie*, 5. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- [50] Yu, P. Y.; Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 4th ed.; Graduate Texts in Physics; Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [51] Köhler, A.; Bässler, H. *Electronic processes in organic semiconductors: An introduction*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2015.
- [52] Dr. Christian Melzer, Dr. R. Schmechel. *Skript zur Vorlesung "Organische Halbleiter" WS 07/08: Technische Universität Darmstadt, FB Materialwissenschaft*; Organische Halbleiter; Darmstadt.

-
- [53] Holstein, T. *Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. Annals of Physics* **1959**, 8 (3), 325–342. DOI: 10.1016/0003-4916(59)90002-8.
- [54] Marcus, R. A. *Electron transfer reactions in chemistry theory and experiment: Electron Transfer in Protein and Supramolecular Assemblies at Interfaces. Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 438 (1–2), 251–259. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00091-0.
- [55] Sigma Aldrich. *TCNQ Eigenschaften*. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/157635?lang=de®ion=DE>.
- [56] Kanai, K.; Akaike, K.; Koyasu, K.; Sakai, K.; Nishi, T.; Kamizuru, Y.; Nishi, T.; Ouchi, Y.; Seki, K. *Determination of electron affinity of electron accepting molecules. Appl. Phys. A* **2009**, 95 (1), 309–313. DOI: 10.1007/s00339-008-5021-1.
- [57] Imai, K.; Hatano, S.; Kimoto, A.; Abe, J.; Tamai, Y.; Nemoto, N. *Optical and electronic properties of siloxane-bridged cyclic dimers with naphthylene or pyrenylene moieties. Tetrahedron* **2010**, 66 (40), 8012–8017. DOI: 10.1016/j.tet.2010.08.010.
- [58] Klots, C. E. *Electronic and ionic properties of molecular TTF and TCNQ. J. Chem. Phys.* **1974**, 60 (3), 1177. DOI: 10.1063/1.1681130.
- [59] Giergiel, J.; Wells, S.; Land, T.; Hemminger, J. C. *Growth and chemistry of TCNQ films on nickel (111). Surface Science* **1991**, 255 (1-2), 31–40. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90009-H.
- [60] Braun, S.; Liu, X.; Salaneck, W.; Fahlman, M. *Fermi level equilibrium at donor–acceptor interfaces in multi-layered thin film stack of TTF and TCNQ. Organic Electronics* **2010**, 11 (2), 212–217. DOI: 10.1016/j.orgel.2009.10.018.
- [61] Miller, J. S.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M.; Dixon, D. A.; Preston, L. D.; Reis, A. H.; Gebert, E.; Extine, M.; Troup, J. *Characterization of the charge-transfer reaction between decamethylferrocene and 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane (1:1). The iron-57 Moessbauer spectra and structures of the paramagnetic dimeric and the metamagnetic one-dimensional salts and the molecular and electronic structures of (TCNQ)_n (n = 0, -1, -2). The Journal of Physical Chemistry [Online]* **1987**, 91 (16), 4344–4360. <http://dx.doi.org/10.1021/j100300a028>.
- [62] Tseng, T.-C.; Urban, C.; Wang, Y.; Otero, R.; Tait, S. L.; Alcamí, M.; Écija, D.; Trelka, M.; Gallego, J. M.; Lin, N.; Konuma, M.; Starke, U.; Nefedov, A.; Langner, A.; Wöll, C.; Herranz, M. Á.; Martín, F.; Martín, N.; Kern, K.; Miranda, R. *Charge-transfer-induced structural rearrangements at both sides of organic/metal interfaces. Nature Chem* **2010**, 2 (5), 374–379. DOI: 10.1038/nchem.591.

-
- [63] H. H. Afify, F. M. Abdel-Kerim, H. F. Aly, A. A. Shabaka. *The Electrical Conductance of Some Alkali- and Divalent Transition Metal TCNQ Salts*. *Zeitschrift für Naturforschung A* [Online] **2014**, 33 (3), 344–346. <http://www.degruyter.com/view/j/zna.1978.33.issue-3/zna-1978-0312/zna-1978-0312.xml>.
- [64] Lin, S. F.; Spicer, W. E.; Schechtman, B. H. *Electron escape depth, surface composition, and charge transfer in tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) and related compounds: Photoemission studies*. *Physical Review B* [Online] **1975**, 12 (12), 4184–4199. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.4184>.
- [65] Scrosati, B. *Polymer electrodes*; Chemistry of solid state materials 5; Cambridge University Press: Cambridge, 1994.
- [66] Nielsen, P.; Epstein, A. J.; Sandman, D. J. *Photoemission studies of TCNQ compounds*. *Solid State Communications* **1974**, 15 (1), 53–58. DOI: 10.1016/0038-1098(74)90013-1.
- [67] Horowitz, G. *Field-effect transistors based on short organic molecules*. *Journal of Materials Chemistry* [Online] **1999**, 9 (9), 2021–2026. <http://dx.doi.org/10.1039/A902242B>.
- [68] Shirotani, I.; Sakai, N. *Physicochemical properties of alkali metal cation-TCNQ anion radical salts*. *Journal of Solid State Chemistry* [Online] **1976**, 18 (1), 17–25. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459676900748>.
- [69] Antaya, M.; Cearn, K.; Preston, J. S.; Reimers, J. N.; Dahn, J. R. *In situ growth of layered, spinel, and rock-salt LiCoO₂ by laser ablation deposition*. *J. Appl. Phys.* **1994**, 76 (5), 2799. DOI: 10.1063/1.357514.
- [70] Gummow, R. J.; Thackeray, M. M. *Lithium-cobalt-nickel-oxide cathode materials prepared at 400°C for rechargeable lithium batteries*. *Solid State Ionics* [Online] **1992**, 53–56, Part 1 (0), 681–687. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016727389290447W>.
- [71] Bohne, L.; Pirk, T.; Jaegermann, W. *Investigations on the influence of the substrate on the crystal structure of sputtered LiCoO₂*. *J Solid State Electrochem* [Online] **2013**, 17 (8), 2095–2099. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-011-1377-9>.
- [72] Song, J.; Jacke, S.; Becker, D.; Hausbrand, R.; Jaegermann, W. *Stabilization of Thin Film LiCoO₂ Electrode by LiPON Coating*. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, 14 (2), A11. DOI: 10.1149/1.3511772.
- [73] Qiu, X.-Y.; Zhuang, Q.-C.; Zhang, Q.-Q.; Cao, R.; Ying, P.-Z.; Qiang, Y.-H.; Sun, S.-G. *Electrochemical and electronic properties of LiCoO₂ cathode investigated by galvanostatic cycling and*

EIS. Phys. Chem. Chem. Phys. [Online] **2012**, 14 (8), 2617–2630. <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP23626E>.

- [74] Huggins, R. A. *Advanced batteries: Materials science aspects*; Springer: New York, [London], ©2009.
- [75] Bohne, L. *Integrierte 3D-Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien: Dünnschichtkathoden auf strukturierten Substraten und elektrochemische Eigenschaften*.
- [76] Galakhov, V. R.; Karelina, V. V.; Kellerman, D. G.; Gorshkov, V. S.; Ovechkina, N. A.; Neumann, M. *Electronic structure, x-ray spectra, and magnetic properties of the $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ and Na_xCoO_2 nonstoichiometric oxides*. *Physics of the Solid State*, 44 (2), 266–273. DOI: 10.1134/1.1451011.
- [77] Ensling, D.; Cherkashinin, G.; Schmid, S.; Bhuvaneshwari, S.; Thissen, A.; Jaegermann, W. *Nonrigid Band Behavior of the Electronic Structure of LiCoO_2 Thin Film during Electrochemical Li Deintercalation*. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (13), 3948–3956. DOI: 10.1021/cm501480b.
- [78] Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Martinez, H.; Letellier, M.; Lévassieur, A. *Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance*. *Solid State Ionics* [Online] **2011**, 186 (1), 29–36. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273811000208>.
- [79] Nowak, S.; Berkemeier, F.; Schmitz, G. *Ultra-thin LiPON films – Fundamental properties and application in solid state thin film model batteries*. *Journal of Power Sources* **2015**, 275, 144–150. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.202.
- [80] *Elektrode-Elektrolyt-Anordnung, Verfahren zur Herstellung einer Elektrode-Elektrolyt-Anordnung, Dünnschichtbatterie und elektrochromes Bauelement - Dokument DE19735803A1*. <http://www.patent-de.com/19990225/DE19735803A1.html> (accessed October 1, 2014).
- [81] Moulder, J. F.; Chastain, J. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.: Eden Prairie, Minn, 1992.
- [82] Fuggle, J. C.; Inglesfield, J. E. *Unoccupied electronic states: Fundamentals for XANES, EELS, IPS, and BIS*; Topics in applied physics v. 69; Springer-Verlag: Berlin, New York, 1992.
- [83] ThermoFisher Scientific. *Energy Resolution in X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*, 2016.
- [84] Hofmann, S. *Auger- and x-ray photoelectron spectroscopy in materials science: A user-oriented guide*; Springer series in surface sciences 49; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013.

-
- [85] Hesse, R.; Chassé, T.; Szargan, R. *Peak shape analysis of core level photoelectron spectra using UNIFIT for WINDOWS. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 365 (1-3), 48–54. DOI: 10.1007/s002160051443.
- [86] Klein, A. e. a. *Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry. Bunsen-Magazin* **2008**, 10 (4), 124–139.
- [87] Niles, D. W.; Colavita, E.; Margaritondo, G.; Perfetti, P.; Quaresima, C.; Capozzi, M. *Understanding and controlling heterojunction band discontinuities. In Electronic Structure of Semiconductor Heterojunctions; Margaritondo, G., Ed.; Perspectives in Condensed Matter Physics; Springer Netherlands, 1988; 304–306.*
- [88] Holze, R. *C.M.A. Brett, A.M.O. Brett: Electrochemistry - Principles, methods and applications, Oxford University Press, Oxford, ISBN 0-19-855388-9, 1993, 427 pages, £ 25.00. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1994**, 98 (10), 1350. DOI: 10.1002/bbpc.19940981033.
- [89] Jan N. Reimers, J. R. Dahn. *Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO₂. J. Electrochem. Soc.* [Online] **1992**, 139 (8), 2091–2097. <http://jes.ecsdl.org/content/139/8/2091.abstract> (accessed November 2, 2015).
- [90] Reddy, M. V.; Pecquenard, B.; Vinatier, P.; Levasseur, A. *Cyclic voltammetry and galvanostatic cycling characteristics of LiNiVO₄ thin films during lithium insertion and re/de-insertion. Electrochemistry Communications* **2007**, 9 (3), 409–415. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.10.011.
- [91] Pyun, S.-I.; Shin, H.-C.; Lee, J.-W.; Go, J.-Y. *Electrochemical Methods; Monographs in Electrochemistry; Springer Berlin Heidelberg, 2012; 11–32.*
- [92] Ogihara, N.; Itou, Y.; Sasaki, T.; Takeuchi, Y. *Impedance Spectroscopy Characterization of Porous Electrodes under Different Electrode Thickness Using a Symmetric Cell for High-Performance Lithium-Ion Batteries. J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (9), 4612–4619. DOI: 10.1021/jp512564f.
- [93] Weppner, W. *Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li₃Sb. J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124 (10), 1569. DOI: 10.1149/1.2133112.
- [94] Dees, D. W.; Kawauchi, S.; Abraham, D. P.; Prakash, J. *Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode. Selected Papers presented at the 14th INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES (IMLB-2008) [Online]* **2009**, 189 (1), 263–268. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308018387>.

-
- [95] Daisy-BAT. http://www.mawi.tu-darmstadt.de/media/of/bilder_2/forschung/DaisyBat.PNG.
- [96] Hein, C. *Anpassung der elektronischen Struktur an organischen Heterokontakten*. PhD, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2012.
- [97] Mayer, T.; Hein, C.; Harter, J.; Mankel, E.; Jaegermann, W. *A doping mechanism for organic semiconductors derived from SXPS measurements on co-evaporated films of CuPc and TCNQ and on a TCNQ/CuPc interface. Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering* [Online] **2008**, 7052, 705212-705212-7. <Go to ISI>://INSPEC:10295480.
- [98] Novoa, J. J.; Lafuente, P.; Del Sesto, R. E.; Miller, J. S. *On the existence of long C?C bonds between pairs of anions which repel: when and why? A test case on the [TCNE]22? dimers found in ionic crystals* Based on the presentation given at CrystEngComm Discussion, 29th June?1st July 2002, Bristol, UK. *CrystEngComm* **2002**, 4 (65), 373. DOI: 10.1039/b202400b.
- [99] Garnica, M.; Stradi, D.; Barja, S.; Calleja, F.; Diaz, C.; Alcamí, M.; Martín, N.; Vázquez de Parga, Amadeo L.; Martín, F.; Miranda, R. *Long-range magnetic order in a purely organic 2D layer adsorbed on epitaxial graphene. Nat Phys* **2013**, 9 (6), 368–374.
- [100] Herman, F.; Rudge, W. E.; Batra, I. P.; Bennett, B. I. *Orbital charge distributions for the TCNQ and TTF molecules. Int. J. Quantum Chem.* **1976**, 10 (S10), 167–181. DOI: 10.1002/qua.560100818.
- [101] Precht, R.; Hausbrand, R.; Jaegermann, W. *Electronic structure and electrode properties of tetracyanoquinodimethane (TCNQ): a surface science investigation of lithium intercalation into TCNQ. Phys. Chem. Chem. Phys.* [Online] **2015**, 17 (9), 6588–6596. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP05206D>.
- [102] Wu, Q. *Photoelectron spectroscopic study of Na intercalation into V2O5 thin films. Solid State Ionics* **2004**, 167 (1-2), 155–163. DOI: 10.1016/j.ssi.2003.12.016.
- [103] Knoll, W.; Advincula, R. C. *Functional polymer films*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011.
- [104] Steiner, P.; Reiter, F. J.; Höchst, H.; Hübner, S. *The KLL Auger spectra of Na and Mg metal and their plasmon structure. phys. stat. sol. (b)* **1978**, 90 (1), 45–51. DOI: 10.1002/pssb.2220900104.
- [105] Barrie, A.; Street, F. J. *An Auger and X-ray photoelectron spectroscopic study of sodium metal and sodium oxide. The International Journal on Theoretical and Experimental Aspects of Electron Spectroscopy* [Online] **1975**, 7 (1), 1–31. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0368204875800521>.

-
- [106] Li, Z.-J.; Li, Z.-R.; Wang, F.-F.; Ma, F.; Chen, M.-M.; Huang, X.-R. *The charge transfer anion-radical alkali-metal salts $M+TCNQ^-$ ($M=Li,Na,K$): The structures and static hyperpolarizabilities*. *Chemical Physics Letters* **2009**, *468* (4-6), 319–324. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.12.034.
- [107] Salmang, H.; Scholze, H.; Telle, R. *Keramik*. Springer e-books **2007**.
- [108] 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, TCNQ, $C_{12}H_4N_4$ crystal structure, lattice parameters, melting point, density - Springer. http://link.springer.com/chapter/10.1007/10717201_1374 (accessed July 2, 2014).
- [109] Schwöbel, A. *Präparation und Charakterisierung von "LiPON" Feststoffelektrolyt-Dünnschichten und deren Grenzflächen*, Technische Universität, Darmstadt, 2015.
- [110] Plieth, W. *Electrochemistry for Materials Science*; Elsevier Science, 2008.
- [111] Bach, P.; Stratmann, M.; Valencia-Jaime, I.; Romero, A. H.; Renner, F. U. *Lithiation and Delithiation Mechanisms of Gold Thin Film Model Anodes for Lithium Ion Batteries: Electrochemical Characterization*. *Electrochimica Acta* **2015**, *164*, 81–89. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.184.
- [112] Chan, C. K.; Ruffo, R.; Hong, S. S.; Huggins, R. A.; Cui, Y. *Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires*. *Selected Papers presented at the 14th INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES (IMLB-2008)* **2009**, *189* (1), 34–39. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.047.
- [113] Krysinski, P. *Redox reactions on TCNQ-modified self-assembled monomolecular films*. *Advanced Materials for Optics and Electronics* [Online] **1998**, No. 8, 121–128. <Go to ISI>://WOS: 000075418600002.
- [114] Xie, J.; Imanishi, N.; Matsumura, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. *Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in $LiCoO_2$ thin films prepared by RF magnetron sputtering*. *Solid State Ionics* [Online] **2008**, *179* (9–10), 362–370. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016727380800204X>.
- [115] Birke, P.; Chu, W. F.; Weppner, W. *Materials for lithium thin-film batteries for application in silicon technology*. *Solid State Ionics* **1996**, *93* (1), 1–15. DOI: 10.1016/S0167-2738(96)00489-4.
- [116] Khatkale, M. S.; Devlin, J. P. *The vibrational and electronic spectra of the mono-, di-, and trianon salts of TCNQ*. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70* (4), 1851. DOI: 10.1063/1.437662.

-
- [117] Soliman, H.; Faidah, A.; El-Ghamdy, S.; Hindi, A. *Electrical characterization and photovoltaic properties of 7,7',8,8' tetracyanoquinodimethane thin films*. *Physica B: Condensed Matter* **2011**, *406* (23), 4512–4517. DOI: 10.1016/j.physb.2011.09.019.
- [118] Bertin, E. P. *Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry*; 231–253.
- [119] Jeol. *Energy table for EDS analysis*. <http://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf> (accessed June 22, 2015).
- [120] Torrente, I. F.; Franke, K. J.; Pascual, J. I. *Structure and electronic configuration of tetracyanoquinodimethane layers on a Au(1 1 1) surface. Electron-induced atomic and molecular processes: A special issue honoring Eugen Illenberger on his 65th birthday* **2008**, *277* (1–3), 269–273. DOI: 10.1016/j.ijms.2008.07.013.
- [121] *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6, Festkörper*; Walter de Gruyter; Walter de Gruyter, 2005.
- [122] Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. *Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (14-15), 1450–1472. DOI: 10.1002/adma.200802893.
- [123] Maier, J. *Equilibrium Thermodynamics of the Real Solid*. In *Physical Chemistry of Ionic Materials*; Maier, J., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 2005; 108–267.
- [124] Leng, D.; Wu, L.; Jiang, H.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Li, W.; Feng, L. *Preparation and Properties of SnO₂ Film Deposited by Magnetron Sputtering*. *International Journal of Photoenergy* [Online] **2012**, *2012*, 6. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/235971>.
- [125] Fröhlich, D.; Kenkies, R.; Helbig, R. *Band-Gap Assignment in SnO₂ by Two-Photon Spectroscopy*. *Phys. Rev. Lett.* [Online] **1978**, *41* (25), 1750–1751. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.41.1750>.
- [126] Reimann, K.; Steube, M. *Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂*. *Solid State Communications* **1998**, *105* (10), 649–652. DOI: 10.1016/S0038-1098(97)10151-X.
- [127] Fuchs, A.; Schimper, H.-J.; Klein, A.; Jaegermann, W. *Photoemission studies on undoped SnO₂ buffer layers for CdTe thin film solar cells*. *Energy Procedia* **2011**, *10*, 149–154. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.10.168.

-
- [128] Körber, C.; ágoston, P.; Klein, A. *Surface and bulk properties of sputter deposited undoped and Sb-doped SnO₂ thin films. Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *139* (2), 665–672. DOI: 10.1016/j.snb.2009.03.067.
- [129] Ratner, B. D.; Castner, D. G. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2009; 47–112.
- [130] Suzuki, N.; Inaba, T.; Shiga, T. *Electrochemical properties of LiPON films made from a mixed powder target of Li₃PO₄ and Li₂O. Thin Solid Films* **2012**, *520* (6), 1821–1825. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.08.107.
- [131] Baldo, M. A.; Forrest, S. R. *Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors. Phys. Rev. B [Online]* **2001**, *64* (8), 85201. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.085201>.
- [132] Scofield, J. H. *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1976**, *8* (2), 129–137. DOI: 10.1016/0368-2048(76)80015-1.
- [133] *Thermal Expansion 2.3.5.* http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_3/2_3_5.html (accessed August 29, 2014).
- [134] *Microsoft Word - MIE301_01-06.doc - Eagle XG.pdf.* <http://www.delta-technologies.com/downloads/Eagle%20XG.pdf> (accessed August 29, 2014).
- [135] MOTOYAMA, M.; EJIRI, M.; IRIYAMA, Y. *In-Situ Electron Microscope Observations of Electrochemical Li Deposition/Dissolution with a LiPON Electrolyte. Electrochemistry* **2014**, *82* (5), 364–368. DOI: 10.5796/electrochemistry.82.364.
- [136] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Anorganische Chemie*, 2. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1997.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Elektronen- und Ionentransfer in einer Batterie beim Laden und Entladen.	7
Abb. 2: Schema zur Abschätzung der elektromotorischen Kraft (EMF).....	8
Abb. 3: Verläufe des elektrostatischen Potentials φ und der (elektro-)chemischen Potentiale $(\eta) \mu$..	9
Abb. 4: Die Spannung einer Batterie ist abhängig von der Elektroden-Stöchiometrie x	10
Abb. 5: Reduktion der Batteriespannung durch Polarisation	10
Abb. 6: Entwicklung der Spannung U beim Laden und Entladen einer Batterie	11
Abb. 7: 3-Elektrodenanordnung vs. 2-Elektrodenanordnung	11
Abb. 8: Beispiele für organische Halbleiter	14
Abb. 9: π - und σ -Bindung am Beispiel des Benzolrings.....	15
Abb. 10: Aufspaltung der Kohlenstoff-Molekülorbitale (MO) im Energielevel-Diagramm.....	15
Abb. 11: Alternierende Doppelbindungen in Trans-Polyacetylen	16
Abb. 12: Elektronen-Polaron	16
Abb. 13: Ladungstransfer durch Tunneln in gleich verzernte Zustände	16
Abb. 14: Banddiagramm (in eV) für TCNQ.	17
Abb. 15: Struktur von TCNQ-Kristallen.....	18
Abb. 16: PES-Übersichts- und Detailspektren von „normalem“ gesputtertem $\text{Li}_{0,7}\text{CoO}_{1,8}$	20
Abb. 17: Banddiagramm-Schema von $\text{Li}_{0,7}\text{CoO}_{1,8}$	20
Abb. 18: Struktur von Lithiumphosphat-Glas.....	21
Abb. 19: Struktur-Schema des LiPONS	21
Abb. 20: XPS-Übersichts- und Detailspektren des RF-gesputterten $\text{Li}_{1,4}\text{PO}_2\text{N}_{0,9}$	22
Abb. 21: Entstehung von Photoelektronen.....	23
Abb. 22: Schemazeichnung des Photoelektronenspektrometers.....	24
Abb. 23: Schematisches XPS und UPS-Spektrum - physikalischer Hintergrund für einen Halbleiter	25
Abb. 24: Bestimmung des Valenzbandes	26

Abb. 25: Schema zur XPS-Messung von unterschiedlich dicken Adsorbatschichten	30
Abb. 26: Bestimmung der Bandverbiegung eV_{bb} und des Oberflächendipols	30
Abb. 27: Banddiagramm-Schema	31
Abb. 28: Schematische Funktionsweise der Zyklovoltammetrie (CV).....	33
Abb. 29: Links: Lade-/Entladekurven (GCPL) und die daraus berechneten dq/dE -Kurven (rechts).....	34
Abb. 30: Schematische Darstellung eines Nyquist-Diagramms einer Impedanzmessung	35
Abb. 31: Nyquist-Plot einer LCO-LiPON-TCNQ-Dünnschichtbatterie	36
Abb. 32: GITT-Schema mit Parametern zur Auswertung	37
Abb. 33: Schemazeichnung des Daisy-BAT.....	40
Abb. 34: Organik-Verdampfungsquelle	42
Abb. 35: Na-/Li-Dispenser.....	42
Abb. 36: XRD-Spektrum von LCO auf einem goldbeschichteten Glassubstrat.....	43
Abb. 37: XRD-Spektrum von LiPON auf einem goldbeschichteten Glassubstrat.	44
Abb. 38: XRD-Spektrum einer TCNQ-Schicht (ca. 1 μm) auf einem Gold-Substrat.	44
Abb. 39: Zellenaufbau in einer Standard-Swagelok-Zelle.	45
Abb. 40: Maskenwechselsystem zur Herstellung strukturierter Proben	46
Abb. 41: Struktur der Feststoff-Dünnschichtbatterien auf einem 2 cm x 2 cm Glassubstrat	47
Abb. 42: Schrittweise Herstellung einer Dünnschichtbatterie in Bildern.....	47
Abb. 43: Eine Dünnschichtzelle in einem Probenhalter für elektrochemische Messungen.	49
Abb. 44: TCNQ-Schicht abgeschieden durch thermisches Verdampfen auf ein ITO-Substrat.....	51
Abb. 45: Strukturformel des TCNQ.....	51
Abb. 46: C1s Fit des TCNQ ⁰	52
Abb. 47: XPS-Detailspektren der Li-Interkalation in TCNQ.....	53
Abb. 48: Fit der Stickstoffemission für drei verschiedene Depositionszeiten.....	55
Abb. 49: N1s- und C1s-Differenzspektren der Peaks #1-#10 aus Abb. 47.....	55
Abb. 50: Intensitätsanteil der N1s-Emission des TCNQ ⁻ bzw. des Li1s-Signals	56

Abb. 51: Das Verhältnis von Lithium zu Stickstoff.....	57
Abb. 52: Stickstoff/Kohlenstoff-Verhältnis im Lithium-TCNQ-Einlagerungsexperiment	57
Abb. 53: UPS (He I)-Spektren des Valenzbandes und der Sekundärelektronenkante	58
Abb. 54: Energieniveaudiagramme (in eV) für (reines) TCNQ ⁰ und Li ⁺ +TCNQ ⁻	59
Abb. 55: C1s Fit für TCNQ ⁻	60
Abb. 56: Ausschnitt des Valenzbandes mit den Beiträgen der verschiedenen C-Atome	61
Abb. 57: Farbwechsel der TCNQ-Schicht mit zunehmendem Natriumanteil.	62
Abb. 58: XPS (oben)- und UPS (unten)-Spektren der Interkalation von Natrium in TCNQ.	63
Abb. 59: XPS-Spektren von O1s (links), Na _{KLL} -Auger (mitte) und dem Substratmaterial Mo3d	65
Abb. 60: Na-TCNQ: Stöchiometrieberechnung für das gesamte TCNQ-Signal.	65
Abb. 61: Na1s-Fit des vorletzten (oben: Schritt #8) und letzten Bedampfungsschritts.....	68
Abb. 62: Na1s (links) und Na _{KLL} -Emission (rechts) des letzten Depositionsschritts #9	69
Abb. 63: C1s-XPS-Spektren der Schritte #7 bis #9 aus Abb. 58.....	70
Abb. 64: Schematische Strukturzeichnung von TCNQ ⁰ und (Na ⁺ TCNQ ¹⁻)	70
Abb. 65: Relative Änderung der N1s und C1s-Peakintensitäten in Bezug auf TCNQ ⁰	71
Abb. 66: Schema für die Einlagerung von Natrium in TCNQ.....	71
Abb. 67: Vorder- und Rückseite einer mit Lithium hochinterkalierten TCNQ-Schicht.	71
Abb. 68: N1s-Differenzspektren des TCNQ ⁻	72
Abb. 69: Verhältnis von TCNQ ⁻ zum gesamten TCNQ-Signal (TCNQ ⁰ + TCNQ ⁻).....	72
Abb. 70: Na-TCNQ: Stöchiometrieberechnung für das TCNQ ⁻ -Signal.....	73
Abb. 71: Unterschiedliche Tiefeninformationen.....	74
Abb. 72: Zuordnung des Na1s/N1s-Verhältnisses zu den zwei TCNQ-Reduktionsprozessen	75
Abb. 73: Stöchiometrie des Natriums in TCNQ nach einer partiellen Tiefenkorrektur	75
Abb. 74: Valenzbänder-Vergleich.....	77
Abb. 75: Dämpfung des TCNQ ⁰ -Signals im Valenzband und im N1s-Spektrum	78
Abb. 76: Modell-Schema für eine lateral inhomogene Diffusion von Natrium in TCNQ	78

Abb. 77: Konzentrische Strukturen bei der Einlagerung von Lithium in TCNQ	79
Abb. 78: Banddiagramm für TCNQ ⁰ und mit Natrium interkaliertes TCNQ ¹⁻ sowie TCNQ ²⁻	79
Abb. 79: Vergleich der N1s, C1s und Valenzbandspektren	80
Abb. 80: Anderson-Banddiagramme	82
Abb. 81: CV-Messung einer TCNQ/Li Swagelok-Zelle mit flüssigem Elektrolyt.....	84
Abb. 82: Ausschnitt der Lade-/Entladekurve der zweiten TCNQ/Li Swagelok-Zelle mit LP30	85
Abb. 83: Vergleich der Kapazität beim Laden und Entladen der Zelle aus Abb. 82	85
Abb. 84: Vergleich von unzyklierten und zyklierten TCNQ-Proben auf Aluminiumsubstraten.....	86
Abb. 85: Lade-/Entladekurve einer Hybrid-Zelle mit TCNQ-Kathode.....	87
Abb. 86: Kapazität und Effizienz der Hybrid-Zelle mit TCNQ-Kathode.....	88
Abb. 87: REM-Querschnitt einer Dünnschichtbatterie mit LCO- und TCNQ-Elektroden	90
Abb. 88: CV-Diagramm (links) und Lade-/Entladekurve (rechts) einer (LiAl LiPON TCNQ)-Zelle	91
Abb. 89: SIMS-Tiefenprofil der (LiAl LiPON TCNQ)-Zelle nach der Zyklisierung.....	92
Abb. 90: Lade-/Entladekurve der (LCO LiPON Li Al) Referenzzelle	93
Abb. 91: dt/dE-Kurve der (LCO LiPON Li Al) Referenzzelle.	94
Abb. 92: Kapazität und Effizienz der LCO-Referenzzelle	95
Abb. 93: Abhängigkeit der Batteriespannung von den Potentialentwicklungen der Halbzellen	96
Abb. 94: Lade-/Entladekurve einer (LCO LiPON TCNQ)-Zelle mit einem Strom von ± 50 nA.....	97
Abb. 95: Abschätzung der von Bond et al. bestimmten Redoxpotentiale von TCNQ	97
Abb. 96: Batteriekennwerte der verschiedenen hergestellten Zelltypen im Vergleich.	98
Abb. 97: Elektrochemische Prozesse in einer Batterie mit TCNQ- und LCO-Elektroden.....	101
Abb. 98: CV-Diagramm einer (LCO LiPON TCNQ)-Zelle mit zwei Elektronentransferprozessen	101
Abb. 99: Potentialänderungen in LCO- und TCNQ-Elektrode.....	103
Abb. 100: Normalisierte dt/dE-Kurven von (TCNQ LiPON Li Au) und (LCO LiPON Li Al).....	104
Abb. 101: Abschätzung der Redoxpotentiale einer (LCO LiPON TCNQ)-Zelle aus dt/dE-Kurven	105
Abb. 102: Symbolbild zur Verschiebung der Redoxpotentiale zu niedrigeren Werten	106

Abb. 103: XRD-Spektrum einer TCNQ-Schicht auf Gold mit den zusätzlichen Reflexen von Bond	107
Abb. 104: Vergleich der Redoxpotentiale der verschiedenen TCNQ-Zellen mit Literaturwerten.	108
Abb. 105: GITT-Spektrum der Zelle ASS38	110
Abb. 106: Diffusionskoeffizienten D_{Li} einer TCNQ-Feststoffbatterie	111
Abb. 107: Kapazitäten von Dünnschichtbatterien mit unterschiedlichen TCNQ-Schichtdicken.	113
Abb. 108: Effizienzen von Dünnschichtbatterien mit unterschiedlichen TCNQ-Schichtdicken	115
Abb. 109: Spezifische Kapazitäten von Dünnschichtbatterien mit unterschiedlich dickem TCNQ.....	115
Abb. 110: Bei höheren Strömen steigt die Entlade-/Lade-Effizienz.....	117
Abb. 111: SIMS-Spektren der Dünnschichtbatterien ASS12/24.....	120
Abb. 112: Feststoffbatterie ohne (links) und mit Chrom-Haftvermittlerschicht (rechts).	122
Abb. 113: CV-Diagramme einer chromhaltigen (links) und einer chromfreien Dünnschichtbatterie .	122
Abb. 114: TCNQ-Elektrode mit flächiger Eindiffusion (grün und blau) von Lithium	124
Abb. 115: TCNQ-Elektrode mit punktueller Eindiffusion von Lithium.	124
Abb. 116: Kristalline Struktur einer mit Lithium eingelagerten TCNQ-Elektrode	125
Abb. 117: TCNQ-Elektroden im Raman-Lichtmikroskop.	125
Abb. 118: REM-Aufnahmen von Dünnschichtbatterie-Auswüchsen	126
Abb. 119: REM-Aufnahme von wurmförmigen Auswüchsen [ASS29_c2]	127
Abb. 120: XPS-Detailspektren der Gold-TCNQ-Grenzfläche	130
Abb. 121: Auswahl an N1s- und C1s-Detailspektren der Alkali-Einlagerungen in TCNQ	131
Abb. 122: UPS (He I)-Detailspektren der Gold-TCNQ-Grenzfläche.	132
Abb. 123: Stickstoff/Kohlenstoff-Verhältnis der auf Gold aufgedampften TCNQ-Schicht	133
Abb. 124: Verschiebungen von VB und Austrittsarbeit an der Grenzfläche Gold-TCNQ.....	133
Abb. 125: Banddiagramm der Gold-TCNQ-Grenzfläche.....	134
Abb. 126: XPS-Detailspektren der LiPON-TCNQ-Grenzfläche.	135
Abb. 127: Normierte O1s-, P2p- und Li1s-Peaks des LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiments	136
Abb. 128: Vergleich der N1s-TCNQ ⁻ -Peaks aus Abb. 126 mit den N1s-Peaks der Lithium-Einlagerung	136

Abb. 129: XPS-Messspot (rotes Kreuz) der letzten TCNQ-Depositionsschicht.....	137
Abb. 130: UPS-Detailspektren der LiPON-TCNQ-Grenzfläche	137
Abb. 131: Verschiebungen von VB und der Austrittsarbeit an der Grenzfläche LiPON-TCNQ.....	138
Abb. 132: Verschiebungen an der Grenzfläche LiPON-TCNQ (Ausschnitt aus Abb. 131).....	139
Abb. 133: Banddiagramm der LiPON-TCNQ-Grenzfläche.....	140
Abb. 134: Banddiagramm-Konstruktion der LiPON-TCNQ ⁻ -TCNQ ⁰ -Grenzfläche	141
Abb. 135: Bandverbiegung in LiPON durch Lithiumionentransfer	141
Abb. 136: XPS-Übersichtsspektren der LiPON-SnO ₂ -Grenzfläche	143
Abb. 137: XPS-Detailspektren der LiPON-SnO ₂ -Grenzfläche	144
Abb. 138: Schema zu erhöhten Bindungsenergien durch positive Aufladung des Adsorbats	144
Abb. 139: O1s-Differenzspektren für SnO ₂	145
Abb. 140: Verschiebungen von VB und der Austrittsarbeit an der Grenzfläche LiPON-SnO ₂	146
Abb. 141: Abschätzung des Banddiagramms der LiPON-SnO ₂ -Grenzfläche	147
Abb. 142: Transfer von Lithiumionen erzeugt eine Bandverbiegung und einen Grenzflächendipol ..	147
Abb. 143: Aufsicht im Profilometer auf die Probe des LiPON-SnO ₂ -Grenzflächenexperiments	148
Abb. 144: Banddiagramm von TCNQ und Lithium-interkaliertem TCNQ.....	151
Abb. 145: Normiertes O1s-Detailspektrum des LiPON-TCNQ-Grenzflächenexperiments	152
Abb. 146: Vergleich der N1s-Spektren (links) und der C1s-Spektren (rechts)	153
Abb. 147: Konstruiertes Banddiagramm einer Lithium-LiPON-TCNQ-Batterie.....	155
Abb. 148: Links: Schnitt durch den Probenhalter für die XPS-In-Situ-Batterie.	157
Abb. 149: Impedanzspektrum der Zelle ASS38c3 innerhalb der XPS	158
Abb. 150: Lade-/Entladekurven mit eingezeichneten XPS-Messzeiten	158
Abb. 151: Schematischer Aufbau der In-Situ-XPS-Messung.....	159
Abb. 152: Schematischer N1s-Peak des neutralen und negativ geladenen TCNQs	159
Abb. 153: XPS-Messposition (rotes Kreuz) auf der TCNQ-Elektrode der In-Situ-Batterie.....	160
Abb. 154: N1s-Spektren der In-Situ-Batterie.....	160

Abb. 155: Experimentelle N1s-XPS-Spektren zum direkten Vergleich manuell angeordnet.....	161
Abb. 156: Auswirkungen des Ladens und Entladens auf das XPS-Spektrum des Stickstoffs	162
Abb. 157: Isolation der oberen Stromableiter beim Laden der In-Situ-Batterie	163
Abb. 158: Verschiedene Einflüsse auf die N1s-Verschiebungen der In-Situ-Batterie.....	164
Abb. 159: Die Spotgröße des Röntgenstrahls beeinflusst den Widerstand R_1/R_2	165
Abb. 160: Erkenntnisse aus den Einlagerungs- und Grenzflächenexperimenten	171
Abb. 161: Vergleich der Stöchiometrie-Berechnung mit ASF (links) und ALSCOF	176
Abb. 162: XPS-Übersichtsspektren der markierten Messpunkte der LiPON-H ₂ O-Testzelle	178
Abb. 163: XPS-Messpunkte im LiPON-H ₂ O-Test.....	178
Abb. 164: XPS-Detailspektren der LiPON-H ₂ O-Testzelle.	179
Abb. 165: REM-Aufnahme der Zelle ASS24c2 (mit 70 nm dünner TCNQ-Schicht)	180
Abb. 166: REM-Aufnahme der Zelle ASS25c3 mit Chrom-Haftvermittlerschicht	181
Abb. 167: REM-Aufnahme von ASS18c2	181
Abb. 168: REM-Aufnahme mit einem in der Mitte gebrochenen Hügel.....	182
Abb. 169: XPS-Übersichtsspektrum der Zelle ASS28 mit etwa 6% Cr-Verunreinigung.....	182
Abb. 170: Spezifische Kapazitäten und Effizienzen von Dünnschichtbatterien mit Chrom.....	183
Abb. 171: CV-Kurve einer (LCO LiPON TCNQ)-Zelle mit bis zu 6 % Chrom-Anteil im LCO.....	184
Abb. 172: Kapazität, Effizienz und Überspannungen der chromhaltigen TCNQ-Batterien	185
Abb. 173: SIMS-Spektren der Dünnschichtbatterien ASS25/28 (mit Chrom)	185
Abb. 174: Maßstabsgetreue Übersicht der Redoxpotentiale für LCO, TCNQ, Cobalt und Chrom.....	186

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bindungsenergien der C1s-Emissionen für TCNQ ⁰ und TCNQ ⁻ aus den Fits in Abb. 55.....	61
Tabelle 2: Mittlere freie Weglängen (MFPW) von C1s, N1s, Na1s und Li1s (als Vergleich) in TCNQ....	74
Tabelle 3: Schichtparameter der in Abb. 107 verglichenen Dünnschichtzellen (ASS).	113
Tabelle 4: Vergleich der theoretischen Kapazitäten mit den gemessenen Entladekapazitäten.....	114
Tabelle 5: Kennwerte-Vergleich für chromfreie und -haltige Zellen mit TCNQ/LCO-Elektroden	123
Tabelle 6: Sauerstoff und Goldanteil auf LiPON (A) und auf dem Auswuchs (B) in Abb. 119	127
Tabelle 7: Mittlere freie Weglängen (MFPW) ausgewählter Elemente in einer SnO ₂ -Schicht	148
Tabelle 8: Differenzen der N1s-Komponenten von TCNQ ⁰ und TCNQ ⁻	154
Tabelle 9: Angelegte Ladespannung U _{Lade} und die Verschiebung der N1s-Bindungsenergie ΔE _{N1s}	163
Tabelle 10: Schichtparameter der Dünnschichtzellen (ASS) mit Chrom-Goldkontakten	182



Formelverzeichnis

Formel 1: 7

Formel 2: 9

Formel 3: 24

Formel 4: 26

Formel 5: 28

Formel 6: 28

Formel 7: 28

Formel 8: 35

Formel 9: 36

Formel 10: 37

Formel 11: 38

Formel 12: 83

Danksagung

Zum Abschluss der Dissertation möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in der zurückliegenden Zeit unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Prof. Dr. Wolfram Jaegermann bedanke ich mich, dass ich meine Dissertation mit dem sehr interessanten Thema „Organische Kathoden in Feststoffbatterien“ im Fachgebiet Oberflächenforschung durchführen durfte.

Herrn Prof. Dr. Hahn danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens, sowie Herrn Prof. Dr. Krupke und Herrn Prof. Dr. Rehahn für Ihre Bereitschaft, als Prüfer zur Verfügung zu stehen.

In der Batterie-Arbeitsgruppe möchte ich zuerst Herrn Dr. René Hausbrand für die fachliche Unterstützung danken. Neben Denkanstößen, wenn der Kopf mal wieder schwirrte, habe ich auch die Freiheiten bei der wissenschaftlichen Ausgestaltung der Dissertation wertschätzen gelernt. Die Besprechungen, um aus Experimenten, Postern und Papern wirklich Alles herauszuholen, dauerten oft ein wenig länger – mit einem „Ok“ konnte aber eigentlich nichts mehr schiefgehen. Das war manchmal anstrengend, aber auch beruhigend. Vielen Dank für diese Zeit!

Innerhalb der Arbeitsgruppe geht besonderer Dank an meine Mitstreiter Dr. André Schwöbel, Markus Motzko, Dr. Mercedes Carillo Solano, Dirk Becker, Thomas Späth, Dr. Mathias Fingerle, Conrad Guhl und Natalia Schulz für die Unterstützung beim Aufbau und der Wartung des Daisy-Bat-Labors sowie für die vielen Diskussionen und alternative Ideen zur rechten Zeit. Aber auch Dr. Thomas Mayer, Dr. Eric Mankel und Sebastian Stolz sollen im Zusammenhang mit dem Natrium-Einlagerungsexperiment nicht unerwähnt bleiben.

Außerdem danke ich Herrn Dr. Joachim Brötz vom Kompetenzzentrum Materialcharakterisierung (TU Darmstadt) für die Durchführung der XRD-Messungen, Herrn Dr. Stefan Flege aus dem Fachgebiet Materialanalytik der Materialwissenschaft für die SIMS-Messungen und Frau Kerstin Lakus-Wollny für die REM-Messungen im Zusammenhang mit der EDX-Messung.

Die Dissertationsarbeit wurde mit Hilfe der Finanzierung durch die Novalied GmbH bzw. durch die Sächsische Aufbaubank ermöglicht. Ein Dank geht daher auch nach Dresden zu meinen direkten Kontaktpersonen bei Novalied: Herrn Dr. Sofiane Bouazza und Herrn Dr. Mauro Furno.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre vielfältige Unterstützung und ihr eifriges Korrekturlesen bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name Ruben Precht
Geburtsdatum 11.05.1987 in Darmstadt

Studium und Promotion

12.2011 – 07.2017 Doktorarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung zum Thema "Solid State Lithium Batterien mit organischen Kathoden – Herstellung und Charakterisierung von Feststoff-Dünnschichtbatterien"

12.2011 – 05.2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Oberflächenforschung bei Prof. Dr. W. Jaegermann

04.2011 – 10.2011 Diplomarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung mit dem Thema „Herstellung und Charakterisierung von anorganisch-organischen Schichten zur Anwendung in LEDs“

10.2006 – 10.2011 Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt

Schulausbildung

09.1997 – 06.2006 Eleonorenschule Darmstadt, Gymnasium

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht worden. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, 12. Juli 2017

Ruben Precht