

Materialphysik

Ionenleitende Borat- und Silikatglasschichten

Strukturelle und Elektrische Charakterisierung
mit Hilfe von TEM und Impedanzspektroskopie

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Frank H. Berkemeier
aus Mettingen

Dekan:	Prof. Dr. J.P. Wessels
Erster Gutachter:	Prof. Dr. G. Schmitz
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. K. Funke
Tage der mündlichen Prüfungen:	06.11.2007 / 14.11.2007 / 14.11.2007
Tag der Promotion:	14.11.2007

Inhaltsverzeichnis

1	Dünnschichtbatterien – Energiespeicher der Zukunft	1
2	Galvanische Zellen – Anode, Kathode, Elektrolyt	5
2.1	Elektrodenmaterialien	6
2.2	Ionenleiter	9
3	Ionendynamik in Netzwerkgläsern	15
3.1	Thermodynamische Aspekte	16
3.2	Theoretische Modelle	19
4	Herstellung dünner Schichten	21
4.1	Das Ionenstrahlputterverfahren	21
4.2	Sputtertargets – Herstellung und chemische Zusammensetzung	23
4.3	Zusammensetzung und Geometrie der Dünnschichtproben	24
5	Messtechnik	27
5.1	Elektronenmikroskopie	27
5.1.1	Querschnittspräparation	27
5.1.2	TEM / HRTEM	28
5.1.3	Analytische Elektronenmikroskopie	29
5.2	Elektrische Messungen	33
5.2.1	Das Ersatzschaltbild	33
5.2.2	dc-Messung	37
5.2.3	ac-Messung	37
5.2.4	Das Nyquist-Diagramm	39
5.2.5	Das Leitfähigkeitsspektrum	44
6	Experimentelle Ergebnisse	47
6.1	Massivgläser	47
6.2	Dünnschichtgläser	52
6.2.1	$\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	52
6.2.2	$\text{Rb}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	56
6.2.3	$\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	57
6.2.4	$\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$	65

7	Gegenüberstellung: Dünnschichtglas – Massivglas	71
7.1	Elektronenmikroskopische Charakterisierung	71
7.2	Ionische Leitfähigkeit	73
8	Der „Finite-Size Effect“	81
8.1	Lithium Borat – Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke	82
8.2	Modell I: Strukturelle Modifikationen	83
8.2.1	Quantitative Auswertung	86
8.3	Modell II: Raumladungseffekte	87
8.3.1	Quantitative Auswertung	92
8.4	Modell III: Ionenleitende Kanäle	95
8.4.1	Numerisch Simulation der dc-Leitfähigkeit	96
8.4.2	Quantitative Auswertung	102
8.4.3	Clusterverteilung – Fraktale Dimension – Perkolationsübergang . .	105
8.4.4	Erweiterung: Zufallsnetzwerk einer Widerstandsverteilung	113
8.5	Gegenüberstellung der einzelnen Modelle	118
9	Ladungstransferwiderstand – Der limitierende Faktor	121
10	Zusammenfassung	127
A	Arrheniusparameter	129
B	Simulationsergebnisse (I)	133
C	Simulationsergebnisse (II)	137
	Literaturverzeichnis	147

1 Dünnschichtbatterien – Energiespeicher der Zukunft

In vielen technischen Bereichen stellt sich die Frage der effizienten und kostengünstigen Speicherung elektrischer Energie. Batterien und Akkumulatoren sind aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Wiederaufladbare Hochleistungsakkumulatoren spielen eine entscheidende Rolle bei der Konstruktion und Entwicklung von mobilen elektronischen Geräten, wie z.B. Handys oder Notebooks. Hierbei kommen unterschiedlichste Batterie- und Akkumulatortypen zum Einsatz; einige wichtige sind z.B. die Zink-Kohle Batterie, der Blei-, der Nickel-Cadmium- oder der Natrium-Schwefel Akkumulator. Als zukunftsweisende Technologie — insbesondere im mobilen Bereich — gelten allerdings die Lithiumionenbatterien, die sich gegenüber den klassischen Batterietypen durch zwei wesentliche Vorteile auszeichnen [1]:

- Aufgrund des stark negativen Standardelektrodenpotentials von metallischem Lithium von -3.045 V besitzen sie eine vergleichsweise hohe Zellspannung.
- Die geringe molare Masse von Lithium und seine entsprechend hohe spezifische Ladung bedingen eine relativ hohe Energiedichte der Zellen. Ein Vorteil insbesondere gegenüber den schweren Blei- und Nickel-Cadmium Akkumulatoren.

Diesen Vorteilen stehen allerdings auch einige Nachteile gegenüber [1]:

- Die hohe chemische Reaktivität von Lithium birgt insbesondere im großtechnischen Einsatz gewisse Risiken. Innere Kurzschlüsse der Batterie, z.B. als Folge mechanischer Beschädigungen, können zu einer Überhitzung der Zelle bis hin zu deren Brand oder Explosion führen.
- Aufgrund der hohen Zellspannung von Lithiumionenbatterien und der geringen Reduktions- und Oxidationsstabilität von wässrigen Elektrolytlösungen, kommen praktisch ausschließlich nicht-wässrige Elektrolyte zum Einsatz, um eine ausreichende chemische und elektrochemische Stabilität der Zellen zu garantieren. Die relativ hohen Herstellungskosten solcher nicht-wässriger Elektrolyte, ihre hohe Toxizität und oftmals geringe Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur, sind wesentliche Punkte, die bei der Entwicklung effizienter und kostengünstiger Batterien berücksichtigt werden müssen.

Der Einsatz geeigneter Feststoffelektrolyte stellt eine Möglichkeit dar, diesen Problemen zu begegnen. Sie gewährleisten eine hohe mechanische, und in vielen Fällen auch eine relativ hohe elektrochemische Stabilität. Zusätzlich kann die Energiedichte elektrochemischer Zellen durch die Verwendung von Feststoffelektrolyten entscheidend gesteigert

werden. Derartige Feststoffbatterien können als dreilagige Schichtsysteme (Anode – Elektrolyt – Kathode) aufgebaut werden, deren Einzelschichten nur noch wenige Mikrometer dick sind. Die Energiedichte solcher Dünnschichtbatterien ist in vielen Fällen wesentlich größer als die herkömmlicher Zellen. Ihre Herstellung setzt allerdings sowohl die Existenz geeigneter Feststoffelektrolyte als auch die Beherrschung der Verfahren zur Herstellung dünner Schichten voraus.

Der entscheidende Nachteil der Feststoffelektrolyte gegenüber ihren flüssigen Konkurrenten ist ihre relativ geringe Ionenleitfähigkeit. Technisch nutzbare Stromdichten konnten bisher nur in wenigen Fällen erreicht werden. Die Entwicklung neuer, leistungsfähiger Feststoffionenleiter ist daher ein wesentliches Ziel der modernen Batterieforschung [2]. Um dieses Ziel zu erreichen, werden unterschiedliche Strategien verfolgt: Sowohl die Steigerung der spezifischen Leitfähigkeit der Feststoffelektrolyte als auch die Verringerung ihrer absoluten Dicke, hinunter bis in den Submikrometerbereich, sind zwei mögliche Herangehensweisen. Während die Erhöhung der spezifischen Ionenleitfähigkeit auf der Synthese geeigneter ionischer Materialien basiert, bietet die Dickenreduktion des Elektrolyten die Möglichkeit, durch eine „triviale“ Änderung der Geometrie des Ionenleiters, dessen Absolutleitfähigkeit um mehrere Größenordnungen zu steigern.

Die Herstellung und Untersuchung extrem dünner, ionenleitender Schichten ist aber nicht nur im Hinblick auf ihre technologische Anwendung ein ambitioniertes Ziel. Auch aus Sicht der Grundlagenforschung sind interessante Fragestellungen denkbar. So ist allgemein bekannt, dass nanostrukturierter Materialien in vielen Fällen andere physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, als entsprechende makroskopische Systeme, da Oberflächen- und Grenzflächeneffekte in ihrem Fall zunehmend an Bedeutung gewinnen. Dementsprechend ist zu erwarten, dass sich auch die elektrischen Eigenschaften ionenleitender Dünnschichten von denen makroskopischer Ionenleiter unterscheiden.

Im Falle kristalliner Feststoffionenleiter liegen diesbezüglich bereits erste Ergebnisse vor: Sata et al. [3] haben in ihren Messungen gezeigt, dass die spezifische, ionische Leitfähigkeit von BaF_2 und CaF_2 Multilayern um mehrere Größenordnungen ansteigt, sobald die Dicke der Einzelschichten weniger als etwa 100nm beträgt. Sie machen in ihrer Arbeit Raumladungseffekte an den Grenzflächen zwischen den einzelnen ionenleitenden Schichten für diesen Leitfähigkeitsanstieg verantwortlich. An amorphen Dünnschichtionenleitern wurden derartige Messungen bisher nicht durchgeführt, was die Frage aufwirft, ob auch in ihrem Fall die Schichtdicke Einfluss auf die spezifische Leitfähigkeit hat. Im Vergleich zu polykristallinen Dünnschichten besitzen sie zudem keinerlei Kornstruktur, weshalb man in ihrem Fall zusätzlich eine deutlich erhöhte Schichthomogenität erwartet — ein entscheidender Vorteil, insbesondere im Bereich ultradünner Schichten mit einer Dicke von wenigen Nanometern.

Sowohl vor dem Hintergrund der technologischen Anwendung als auch im Hinblick auf die Frage, ob Skaleneffekte im Falle amorpher Ionenleiter eine Rolle spielen, wurden im Rahmen dieser Arbeit dünne Alkaliborat- und Alkalisilikatglasschichten experimentell untersucht. Hierzu wurden durch einen Sputterprozess Dünnschichtgläser mit einer

Dicke zwischen 10 und 1500 nm hergestellt und zunächst mittels hochauflösender und analytischer Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Dabei zeigt sich, dass die Dünnschichtgläser sowohl bezüglich ihrer atomaren Struktur als auch ihrer Stöchiometrie, mit den entsprechenden Massivgläsern — d.h. solchen Gläsern, die durch ein konventionelles Schmelzverfahren hergestellt werden — übereinstimmen. Die elektrische Charakterisierung der gesputterten Schichten erfolgte mit Hilfe der Impedanzspektroskopie, die es ermöglicht, zwischen unterschiedlichen physikalischen Prozessen, die zur elektrischen Leitfähigkeit der Probe beitragen, zu differenzieren. Die Impedanzmessungen zeigen, dass die Glasschichten, ebenso wie die Massivgläser, ionenleitende Eigenschaften besitzen, ihre spezifische Ionenleitfähigkeit allerdings etwa eine Zehnerpotenz größer ist, als die der massiven Gläser.

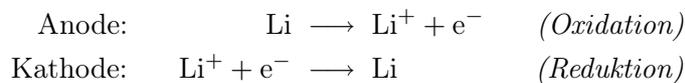
Neben dieser absoluten Leitfähigkeitserhöhung wurde im Falle der Lithiumboratschichten ein zusätzlicher, dickenabhängiger Effekt gefunden: Unterhalb einer kritischen Dicke von etwa 100 nm beobachtet man einen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit, der mit abnehmender Schichtdicke stetig zunimmt, und dessen Höhe von der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Glasschicht abhängt. Diese nicht-triviale Leitfähigkeitserhöhung wurde am Beispiel des Glases $0.20 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ sowohl experimentell als auch theoretisch genauer untersucht. Im Dickenbereich zwischen 10 und 100 nm beträgt sie etwa drei Größenordnungen. Um diesen Effekt physikalisch zu erklären, werden drei mögliche Ursachen vorgeschlagen: *Strukturelle Modifikationen* der Glasschicht im grenzflächennahen Bereich, *Raumladungseffekte* an der Grenzfläche zwischen metallischer Elektrode und ionenleitender Glasschicht und *Ionenleitende Kanäle*, die sich innerhalb der Glasschicht ausbilden.

Alle drei Modelle sind in der Lage die experimentellen Daten quantitativ zu beschreiben. Ihre detaillierte Analyse, aber auch Ergebnisse aktueller MD-Simulationen zur Ionendynamik in Netzwerkgläsern [4–6], untermauern jedoch die Hypothese der ionenleitenden Kanäle. Der theoretische Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit detaillierten, numerischen Simulationen auf Basis des Ionenkanalmodelles, mit deren Hilfe die experimentellen Daten erfolgreich beschrieben und interpretiert werden können.

Im letzten Teil der Arbeit wird schließlich die Frage diskutiert, ob die Dünnschichtgläser als Elektrolyte in technisch nutzbaren Feststoffbatterien eingesetzt werden können. Mit einer Absolutleitfähigkeit der Glasschichten von bis $0.2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ sind in entsprechenden galvanischen Zellen Stromdichten von bis zu 1 mA cm^{-2} möglich — aus technologischer Sicht ein ausreichender Wert. Neben der Leistungssteigerung ist jedoch auch die Erhöhung der Zyklenbeständigkeit galvanischer Zellen ein wesentliches Ziel der Batterieforschung. Diese setzt ein detailliertes Verständnis der physikalisch-chemischen Prozesse voraus, die zur Alterung von Batterien bzw. Akkumulatoren beitragen, wie z.B. Reaktionen an den Grenzflächen oder irreversible Strukturveränderungen der Elektroden [1]. Die hochauflösende, analytische Elektronenmikroskopie kann entscheidend zum Verständnis solcher Alterungsprozesse beitragen, wie zum Abschluss der Arbeit anhand eines Beispiels kurz gezeigt wird.

2 Galvanische Zellen – Anode, Kathode, Elektrolyt

Galvanische Zellen bestehen im Allgemeinen aus drei verschiedenen, elektrochemisch aktiven Komponenten: den beiden metallischen Elektroden (Anode und Kathode) und dem elektronisch nicht-leitenden Elektrolyten, der als Separator zwischen Anode und Kathode fungiert [7]. Werden beide Elektroden über einen äußeren Stromkreis elektrisch miteinander verbunden, kommt es aufgrund ihrer unterschiedlichen Redoxpotentiale zu zwei räumlich voneinander getrennt ablaufenden Redoxreaktionen. Im Folgenden ist dies schematisch am Beispiel einer Lithiumzelle gezeigt.



Der Transport der Li^+ -Ionen erfolgt hierbei über den Elektrolyten. Da dessen elektronische Leitfähigkeit vernachlässigbar gering ist, kann der zur Ladungskompensation notwendige Elektronenaustausch nur über einen äußeren Stromkreis stattfinden. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG der Redoxreaktion kann dementsprechend in Form von elektrischer Energie genutzt werden. Die elektrische Spannung U der galvanischen Zelle lässt sich bei Kenntnis von ΔG direkt berechnen [8]

$$U = -\frac{\Delta G}{n_e \cdot F}. \quad (2.1)$$

F bezeichnet hier die Faradaykonstante und n_e die Zahl der an einem Redoxschritt beteiligten Elektronen.

Galvanische Zellen werden grundsätzlich in sogenannte Primär- und Sekundärzellen klassifiziert. Während bei einer Primärzelle mindestens eine der Elektrodenreaktionen irreversibel ist, kann die Redoxreaktion bei einer Sekundärzelle durch Anlegen einer äußeren Gegenspannung rückgängig gemacht, und die Zelle nach dem Entladen wieder aufgeladen werden (Akkumulator).

Die beiden Elektroden, deren unterschiedliche Redoxpotentiale die Ursache des elektrischen Energieflusses sind, und deren chemische Zusammensetzung sich — im Gegensatz zu der des Elektrolyten — durch die Redoxreaktion verändert, bezeichnet man als aktive Masse der Batterie. Heutzutage werden in galvanischen Zellen verstärkt solche aktiven Massen eingesetzt, die Lithium als aktive ionische Komponente enthalten. Bezüglich Gewicht, Energiedichte und Zellspannung zeigen solche Zellen deutliche Vorzüge gegenüber den klassischen Batterie- und Akkumulatortypen.

Elektrochemisch lassen sich galvanische Zellen, die Lithiumverbindungen als aktive Masse enthalten, in zwei Klassen einteilen — Lithiumbatterien und Lithiumionenbatterien. Im Falle der Lithiumbatterien werden die Li^+ -Ionen an den beiden Elektroden

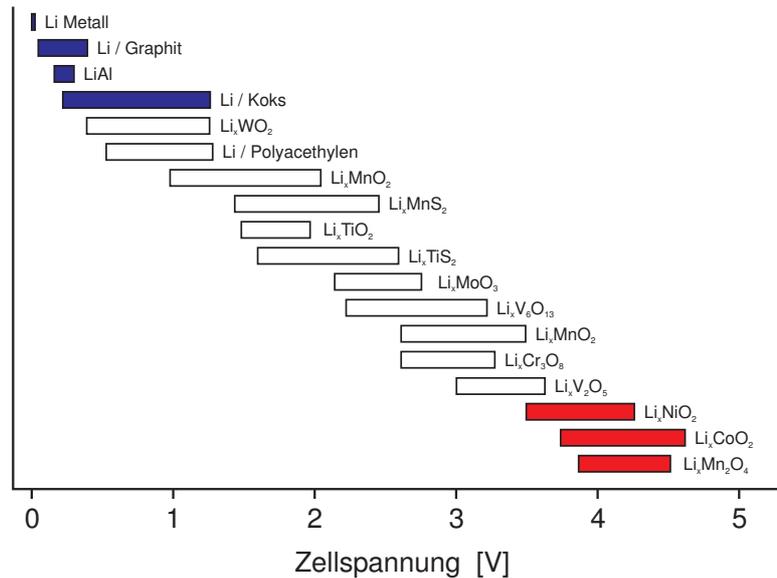


Abbildung 2.1: Redoxskala verschiedener Aktivmassen, die zur Konstruktion von Lithium- und Lithiumionenbatterien verwendet werden [1]. Aufgetragen ist die Zellspannung gegenüber metallischem Lithium. Farblich gekennzeichnet sind Materialien mit stark negativem (blau) und stark positivem (rot) Charakter.

direkt oxidiert (Anode) bzw. reduziert (Kathode). In Lithiumionenbatterien hingegen werden Elektrodenmaterialien verwendet, die Lithium in ionisierter Form aufnehmen bzw. abgeben können (sog. Interkalationsverbindungen). Die daraus resultierende Änderung des elektrischen Ladungszustandes wird durch Elektronenaufnahme bzw. -abgabe ihres Wirtsgitters kompensiert.

2.1 Elektrodenmaterialien

Im Laufe der Zeit wurden unterschiedlichste Elektrodenmaterialien zur Verwendung in Lithium- und Lithiumionenbatterien gefunden bzw. entwickelt (Abbildung 2.1). Als Anodenmaterialien sind z.B. metallisches Lithium, Graphit oder Al-Li Legierungen denkbar. Als Beispiele für Kathodenmaterialien seien Li_xTiO₂, Li_xMnO₂, Li_xV₂O₅ oder Li_xCoO₂ genannt. In diesem Zusammenhang hat sich gezeigt, dass die Lithiumionenbatterien aufgrund der höheren strukturellen Stabilität der Interkalationselektroden, insbesondere im Bereich der Sekundärzellen, deutliche Vorzüge gegenüber den Lithiumbatterien besitzen. Die Wahl des Elektrodenmaterials ist daher ein entscheidender Faktor für die Konstruktion effektiver und langlebiger Batteriezellen. Auf einige dieser Materialien wird hier kurz näher eingegangen.

Metallisches Lithium

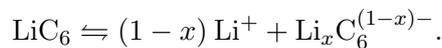
In den Anfängen der Entwicklung von Lithiumbatterien wurde metallisches Lithium als Anodenmaterial verwendet. Durch dessen hohe chemische Reaktivität kommt es allerdings — neben grundsätzlichen Sicherheitsbedenken — zu mehr oder weniger starken Grenzflächenreaktionen mit dem Elektrolyten (Grenzflächenkorrosion, Dendritenwachstum). Eine geringere Zyklenstabilität der Batterie ist die Folge. Als Akkumulatoren sind Lithiumbatterien mit metallischer Lithiumanode daher nicht geeignet.

Aluminium-Lithium (Al-Li)

Aluminium-Lithium Legierungen besitzen ein Redoxpotential, das vergleichbar ist mit dem von metallischem Lithium (Abbildung 2.1). Bei Raumtemperatur existiert zwischen ca. 2 und 50 atm.% Lithium ein breites Zweiphasengebiet aus Al (fcc-Struktur) und der β -Phase Al-Li (AlTi-Struktur) [9,10], das die Aufnahme bzw. Abgabe relativ großer Lithiummengen bei konstantem chemischen Potential ermöglicht. Auf diese Weise können relativ hohe Ladungsdichten erreicht werden, bei gleichzeitig geringer Abhängigkeit der Zellspannung vom Ladezustand der Batterie. Im Gegensatz zu den Interkalationsanoden wie z.B. Graphit, zeigen Aluminium-Lithium Legierungen bei Änderung der Lithiumkonzentration allerdings starke Struktur- und Volumenveränderungen, die sich negativ auf die Zyklenstabilität der Elektrode auswirken [1]. Ebenso wie metallisches Lithium, ist Al-Li daher ungeeignet für die Anwendung in Sekundärzellen.

Graphit (Li_xC_6)

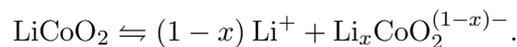
Die lamellare Struktur von Graphit (Abbildung 2.2) ermöglicht die Interkalation und Deinterkalation von Lithiumionen ohne nennenswerte Struktur- oder Volumenveränderung des Wirtsgitters



Diese strukturelle Stabilität bedingt eine relativ hohe Zyklenstabilität der Elektrode [1]. Aufgrund dieser hohen Zyklenstabilität und des stark negativen Redoxpotentials der Lithium-Graphit Interkalationsverbindung (Li_xC_6), ist Graphit das am häufigsten verwendete Anodenmaterial in Lithiumionenbatterien.

Lithiumkobaltoxid (Li_xCoO_2)

Ein Beispiel für ein häufig verwendetes Kathodenmaterial hingegen ist Lithiumkobaltoxid. Als Vertreter der Übergangsmetalloxide ist es — ähnlich wie z.B. Vanadiumoxid — in der Lage Lithiumionen durch eine Interkalationsreaktion aufzunehmen bzw. abzugeben, ohne dass sich dabei die Struktur seiner Matrix wesentlich verändert.



Zwei thermodynamische Modifikationen des Li_xCoO_2 sind bekannt: die ungeordnete Niedrigtemperatur-Phase (LT-Phase) und die geordnete Hochtemperatur-Phase (HT-Phase), die sich durch irreversible Phasenumwandlung bei etwa 600°C aus der LT-

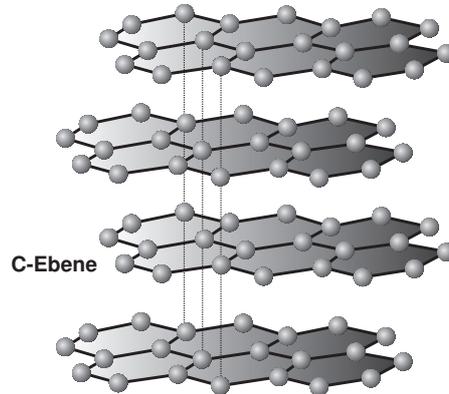


Abbildung 2.2: Hexagonale Kristallstruktur von Graphit. Die einzelnen Netzebenen sind aus kovalent gebundenen C_6 -Ringern aufgebaut. Die Li^+ -Interkalation erfolgt zwischen diesen Ebenen.

Phase bildet [11, 12]. Kristallographische Untersuchungen haben gezeigt, dass die HT-Phase eine rhomboedrische Struktur vom Typ $CsCl_2I$, mit den beiden Gitterparametern $a = 0.282$ nm und $c = 1.408$ nm, besitzt [11–14]. Wie Abbildung 2.3 zeigt, handelt es sich im Wesentlichen um eine Schichtstruktur, bei der sich die Li^+ und die Co^{3+} Ionen in den Oktaederlücken der dichtest-gepackten Sauerstoffmatrix befinden, und abwechselnd die (111)-Ebenen besetzen. Da die chemische Bindung zwischen Kobalt und Sauerstoff stärker ist als die zwischen Lithium und Sauerstoff, wird die Kristallstruktur im Wesentlichen durch die O-Co-O-Ebenen bestimmt, die über die Li^+ -Ebenen elektrostatisch miteinander verbunden sind. Im Falle einer Lithiumverarmung (z.B. aufgrund elektrochemischer Deinterkalation) kommt es zu einer Abschwächung dieser elektrostatischen Wechselwirkung und folglich zu einer Expansion der Struktur in Normalenrichtung der (111)-Ebenen. Elektrochemische Messungen haben gezeigt, dass Li_xCoO_2 im Konzentrationsbereich $0.5 \leq x \leq 1.0$ reversibel Lithium aufnehmen und abgeben kann. Eine Verringerung der Li^+ -Konzentration unterhalb $x = 0.5$ führt zu irreversiblen Strukturveränderungen, und damit zu einem dauerhaften Kapazitätsverlust der galvanischen Zelle. Bei vollständiger Li^+ -Deinterkalation bildet sich schließlich reines CoO_2 [14]. Die nutzbare spezifische Ladung von Li_xCoO_2 liegt daher etwa zwischen 110 und 160 $Ah\ kg^{-1}$ [1].

Im Gegensatz zur HT-Phase beobachtet man bei der LT-Phase eine teilweise Durchmischung der Kobalt- und Lithiumebenen. In Neutronenbeugungsexperimenten wurde festgestellt, dass sich ca. 6 atm.% Kobalt in den lithiumreichen Ebenen und ca. 4 atm.% Lithium in den kobaltreichen Ebenen befinden [14]. Die Gitterparameter der LT-Phase wurden in Röntgenmessungen zu $a = 0.283$ nm und $c = 1.389$ nm bestimmt [14].

Wie alle Elektrodenmaterialien besitzt auch Li_xCoO_2 sowohl elektronische als auch ionische Leitfähigkeit. Elektrische Messungen an der HT-Phase ergaben, dass es sich um

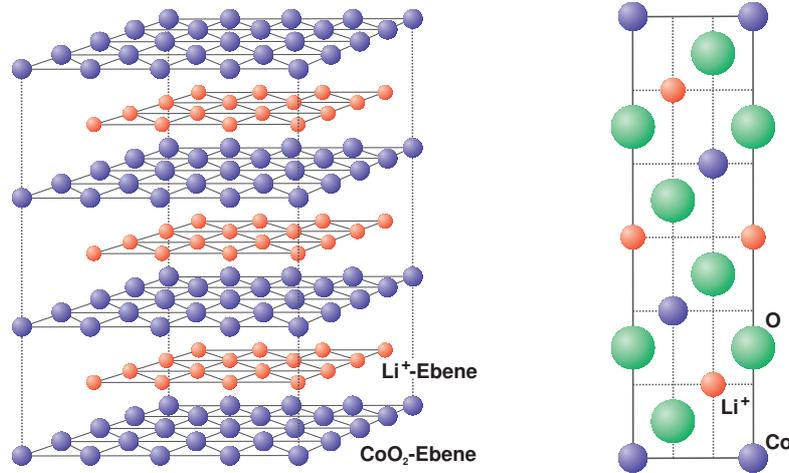


Abbildung 2.3: Kristallstruktur der HT-Phase des Li_xCoO_2 . Links: periodische Abfolge von CoO_2 - und Li^+ -Ebenen. Die Sauerstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichnet. Rechts: Querschnitt der Struktur längst der c-Achse.

einen Halbleiter mit einer Aktivierungsenthalpie zwischen 0.12 und 0.30 eV handelt [14], wobei man bei abnehmender Li^+ -Konzentration eine Verringerung der Aktivierungsenthalpie, unter gleichzeitiger Zunahme der absoluten Leitfähigkeit beobachtet. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wurde zusätzlich die ionische Leitfähigkeit beider Lithiumkobaltoxidphasen bestimmt [15]. Es zeigte sich, dass die Li^+ -Diffusion in der HT-Phase um ein bis zwei Zehnerpotenzen schneller verläuft, als in der LT-Phase. Aufgrund dessen wird im Batteriebau ausschließlich die HT-Phase verwendet, z.B. in Kombination mit Graphit als Gegenelektrode [11]



2.2 Ionenleiter

Als Ionenleiter kommen in Lithium- und Lithiumionenbatterien heutzutage im Wesentlichen Flüssigelektrolyte (z.B. LiPF_6 gelöst in Ethylencarbonat) zum Einsatz [1]. Sie werden aufgrund ihrer höheren Ionenleitfähigkeit (0.1 bis $1.0 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 25°C) gegenüber den Feststoffeletrolyten bevorzugt. Bei letzteren liegt die Leitfähigkeit im Falle der sogenannten Super-Ionenleiter, wie z.B. LIPON oder Thio-LISICON, bei ca. $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [16], und damit um zwei bis drei Zehnerpotenzen unterhalb der spezifischen Leitfähigkeit der Flüssigelektrolyte.

Da der Elektrolyt als inaktive Masse der Batterie nicht an der Lade-/Entladereaktion teilnimmt, und damit keinen strukturellen Änderungen unterliegt, kann er als relativ dünne Schicht ausgeführt werden, z.B. in Form eines ionenleitenden, polymeren Films. Hier

zeigen sich die Vorteile von Feststoffelektrolyten. Sie ermöglichen eine weitaus flexiblere Zellgeometrie als flüssige Ionenleiter, und machen außerdem ein Auslaufen der Batterie praktisch unmöglich. Industriell genutzt werden derzeit allerdings nur sogenannte Hybrid-Elektrolyte. Dies sind Elektrolyte, bei denen innerhalb einer festen Matrix aus z.B. Polyvinylidenfluorid (PVDF) klassische, flüssige Elektrolyte gelöst sind. Dadurch werden Leitfähigkeiten erreicht, die nahezu denjenigen der Flüssigelektrolyte entsprechen [1].

Die mangelnde spezifische Leitfähigkeit der Feststoffionenleiter ist einer der wesentlichen Punkte, der gegen ihren Einsatz in kommerziellen Batteriezellen spricht. Entscheidendes elektrisches Merkmal eines Elektrolyten ist aber nicht allein seine spezifische — und damit geometrieunabhängige — elektrische Leitfähigkeit σ , sondern sein absoluter Leitwert

$$S = \sigma \cdot \frac{A}{d},$$

der von der konkreten Geometrie der galvanischen Zelle, d.h. der Elektrodenfläche A und dem Elektrodenabstand d , abhängt. Flüssige Elektrolyte bzw. Hybrid-Elektrolyte besitzen typischerweise Dicken im Bereich zwischen 1 mm und 1 μm . Die mechanisch stabileren Feststoffelektrolyte können durch geeignete Verfahren als Schichten im Sub-Mikrometerbereich hergestellt werden. Dadurch erhöht sich ihr absoluter Leitwert und ihre mangelnde spezifische Leitfähigkeit wird teilweise kompensiert. Diese sogenannten Dünnschichtionenleiter gelten als potentielle Kandidaten für den Einsatz in technisch nutzbaren Feststoffbatterien. Beherrscht man die entsprechenden Präparationsmethoden, lassen sich z.B. auch ionenleitende Netzwerkgläser als entsprechend dünne Schichten herstellen. Diese Dünnschichtgläser sind eine interessante Alternative zu den herkömmlichen Feststoffelektrolyten, da sie aufgrund ihrer amorphen Struktur, im Vergleich zu kristallinen Dünnschichten, ein homogeneres Schichtwachstum ermöglichen. Neben einem homogeneren Ladungstransport innerhalb der dünnen Schicht resultiert hieraus zusätzlich eine erhöhte Grenzflächenqualität zwischen Ionenleiter und Elektrode [17]. Beispiele für ionenleitende Netzwerkgläser sind z.B. Alkaliborate oder Alkalisilikate.

Borate (B_2O_3)

Flüssiges Boroxid lässt sich schon mit relativ geringen Abkühlraten aus der Schmelze in den amorphen, d.h. glasartigen Zustand, überführen. Ein solches Boratglas besteht aus einem trigonal-planaren Netzwerk aus Sauerstoff- und Boratomen, dessen kleinste Strukturen durch BO_3 -Einheiten gebildet werden, die sich wiederum teilweise zu sogenannten Boroxolringen anordnen. Das Boroxid wird in diesem Zusammenhang auch als Netzworkebildner bezeichnet.

Reines Boratglas kommt in technischen Anwendungen jedoch nur selten zum Einsatz, da es chemisch, wie auch thermodynamisch, relativ instabil ist. So besitzt es eine Glasübergangstemperatur von etwa 260°C [18,19], und reagiert mit Wasser unter Bildung von Borsäure (H_3BO_3). Der Zusatz von Alkali- oder Erdalkalioxiden, wie z.B. Li_2O , Na_2O

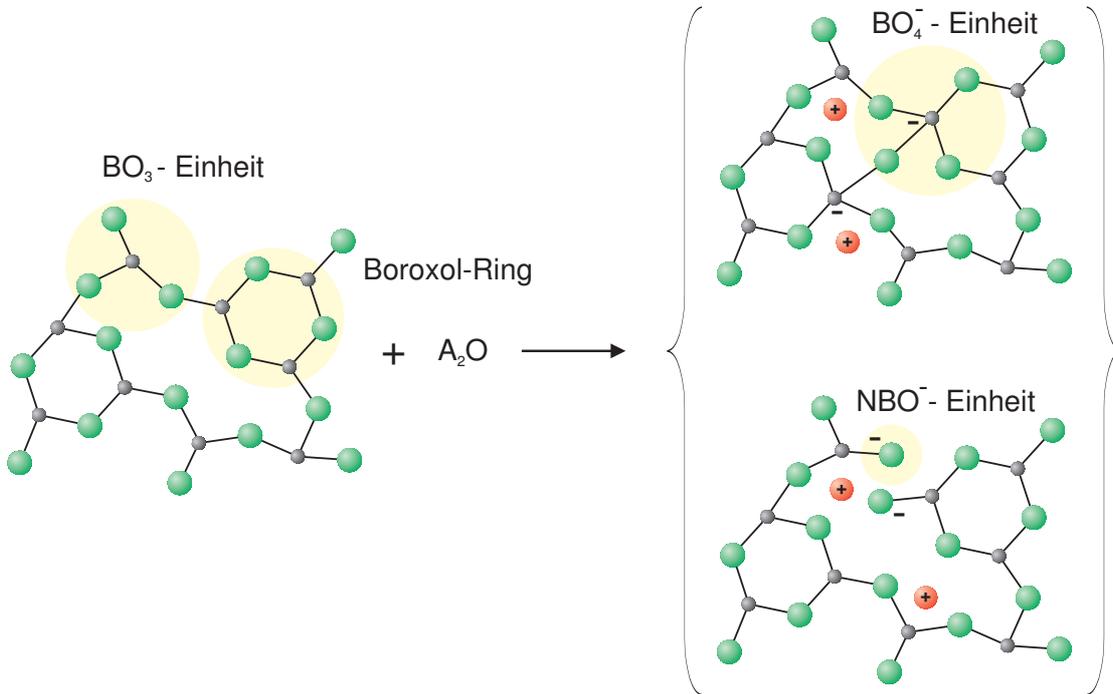


Abbildung 2.4: Amorphes Boroxid bildet ein Netzwerk aus BO_3 -Einheiten, die sich teilweise zu Boroxolringen anordnen. Bei der Reaktion mit einem Alkali- oder Erdalkalioxid bilden sich BO_4^- -Einheiten bzw. NBO^- -Atome.

oder CaO , bewirkt eine Strukturveränderung des amorphen B_2O_3 . Im Allgemeinen bildet sich dabei eine Netzwerkstruktur, die eine erhöhte chemische und thermodynamische Stabilität des Glases zur Folge hat [18, 20]. Die Alkali- und Erdalkalioxide bezeichnet man daher auch als Netzwerkwandler.

Mit zunehmendem Netzwerkwandlergehalt zeigt die Glasschmelze beim Abkühlen jedoch eine verstärkte Tendenz zur Kristallbildung. Um die Kristallisation zu unterlaufen, sind dementsprechend höhere Abkühlraten bei der Glasherstellung erforderlich. Während Boratgläser mit einem Alkali- oder Erdalkalioxidgehalt von bis zu 20 atm.% auch bei relativ geringen Abkühlraten von einigen 10 K/s problemlos hergestellt werden können, muss bei Alkali- oder Erdalkalioxidkonzentrationen oberhalb von 20 – 25 atm.% mit höheren Abkühlgeschwindigkeiten gearbeitet werden. Insbesondere ist es daher z.B. nicht möglich, mit konventionellen Verfahren Lithiumboratgläser mit mehr als 40–45 atm.% Lithiumoxidanteil herzustellen [21].

Die Netzwerkmodifikation eines Boratglases bei der Reaktion mit einem Alkali- oder Erdalkalioxid ist schematisch in Abbildung 2.4 gezeigt. Durch das Oxid wird ein zusätzliches Sauerstoffatom zur Verfügung gestellt, das in das Boratnetzwerk in zwei konkurrierenden Prozessen eingebunden wird [22]:

- (i) Zwei benachbarte BO_3 -Einheiten werden durch das zusätzliche Sauerstoffatom miteinander verbunden. Das ursprünglich dreifach koordinierte Bor liegt nun in Vierfachkoordination vor, d.h. aus zwei elektrisch neutralen BO_3 -Einheiten sind zwei negativ geladenen BO_4^- -Einheiten gebildet worden. Die negative Partiaalladung der BO_4^- -Einheiten kompensiert die Ladung der beiden Alkaliionen.
- (ii) Die Sauerstoffbrückenbindung zwischen zwei benachbarten BO_3 -Einheiten wird getrennt, und das zusätzliche Sauerstoffatom an der freien Bindung des Bor angelagert. Dementsprechend werden zwei sogenannte „Nicht-Verbrückende Sauerstoffatome“ (NBO^-) gebildet, die je eine negative Partiaalladung tragen, und die Ladung der beiden Alkaliionen kompensieren.

Da die detaillierte Struktur von Alkaliboratgläsern bisher nicht eindeutig geklärt werden konnte [18], ist noch immer strittig, unter welchen Bedingungen es zur BO_4^- - bzw. NBO^- -Bildung kommt. NMR- und Raman-Untersuchung haben aber gezeigt, dass bis etwa 20 bis 25 atm.% Alkalioxid die Bildung von BO_4^- -Einheiten stark bevorzugt ist. Oberhalb dieser Konzentration setzt verstärkt die Bildung von NBO^- -Atomen ein. Dieses Ergebnis liefert auch eine qualitative Erklärung für die sogenannte *Borsäureanomalie*: Viele physikalische Eigenschaften der Boratgläser, wie z.B. die Viskosität, die Glasübergangstemperatur oder die Härte, nehmen zunächst mit steigender Alkalioxidkonzentration zu. Grund hierfür ist der höhere Vernetzungsgrad der Glasmatrix, hervorgerufen durch die wachsende Konzentration an BO_4^- -Einheiten. Übersteigt die Alkalioxidkonzentration 25 bis 30 atm.%, beobachtet man eine abnehmende Netzwerkstabilität, bedingt durch den verstärkten Einbau Nicht-Verbrückender-Sauerstoffatome. Die Folge ist z.B. eine Absenkung der Glasübergangstemperatur.

Im Gegensatz zum Sauerstoff des Alkalioxids werden die Alkaliionen nicht kovalent in das Glasnetzwerk eingebunden, sondern unterliegen lediglich der Coulombwechselwirkung mit den negativen Zentren des Netzwerkes. Sie sind daher in der Lage thermisch aktivierte Sprünge auszuführen, und verleihen dem Glas seine ionische Leitfähigkeit. Da dessen elektronische Leitfähigkeit vernachlässigbar gering ist [23], gehören die Alkaliboratgläser zur Klasse der Feststoffionenleiter.

Silikate (SiO_2)

Siliziumdioxid kommt in zwei verschiedenen Modifikation vor: als kristalliner Quarz und als amorphes Silikatglas. In amorpher Form bildet es ein dreidimensionales Netzwerk, dessen kleinste Baueinheiten die tetraedrischen SiO_4^- -Einheiten bilden. Die Siliziumatome liegen dementsprechend im reinen Silikatglas — im Gegensatz zu den Boratomen des reinen Boratglases — vierfach koordiniert vor. Das Silikatnetzwerk besitzt daher eine wesentlich höhere Stabilität, was sich z.B. in seiner relativ hohen Glasübergangstemperatur von 1100°C äußert [18].

Bei Reaktion mit einem Netzwerkwandler kommt es statistisch verteilt zur Bildung von NBO^- -Atomen. Eine Erhöhung der Koordinationszahl des Siliziums, wie sie bei den Bo-

raten im Falle der BO_4^- -Bildung beobachtet wird, tritt bei den Silikaten nicht auf. Mit zunehmender Konzentration des Netzwerkwandlers steigt die Zahl der Nicht-Verbrückenden Sauerstoffe, und entsprechend sinkt die Netzwerkstabilität. Dementsprechend verzeichnet man z.B. ein Absinken der Glasübergangstemperatur mit zunehmender Alkali- oder Erdalkalikonzentration.

Ähnlich wie die Borate, zeigen auch die Silikate praktische keine elektronische Leitfähigkeit [23]. Die Kationen der Netzwerkwandler sind allerdings auch hier nicht kovalent in das Netzwerk eingebunden, und tragen durch thermisch aktivierte Sprünge zum elektrischen Ladungstransport bei. Dementsprechend gehören auch die Alkalisilikate zur Klasse der Feststoffionenleiter.

3 Ionendynamik in Netzwerkgläsern

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits auf die elektrische Leitfähigkeit anorganischer Netzwerkgläser eingegangen. Sie ist hauptsächlich ionischer Natur, und basiert auf der relativ schwachen Coulombwechselwirkung zwischen den Kationen und den negativen Zentren des Glasnetzwerkes. Hierdurch sind thermisch aktivierte Platzwechsel innerhalb des Netzwerkes möglich, die dem Glas seine ionische Leitfähigkeit verleihen.

Nach einem Vorschlag von Anderson und Stuart [24] werden die Potentialbarrieren, die bei diesen Sprüngen überwunden werden müssen, von zwei Faktoren beeinflusst: der Coulomb Wechselwirkung zwischen den Kationen und den negativen Zentren der Glasmatrix einerseits, und den strukturellen Barrieren, die durch das Netzwerk gebildet werden, andererseits. In Abbildung 3.1 (links), die auf Martin [25] zurückgeht, ist dies am Beispiel eines Alkaliboratglases gezeigt. Das Kation muss bei seinem Sprung sowohl die negative Anziehung des Nicht-Verbrückenden Sauerstoffatoms überwinden als auch die Engstelle zwischen den beiden brückenden Sauerstoffatomen passieren. Die Aktivierungsenthalpie ΔH , die bei diesem Sprung überwunden werden muss, setzt sich nach Anderson und Stuart daher aus zwei Teilen zusammen: der Enthalpie, die benötigt wird, um die Coulombanziehung zwischen Ion und NBO^- zu überwinden (ΔH_C), und der Enthalpie, die der strukturellen Barriere des Glasnetzwerkes Rechnung trägt (ΔH_S)

$$\Delta H = \Delta H_C + \Delta H_S.$$

Im Gegensatz zu den kristallinen Ionenleitern, bei denen die Sprungbarrieren durch die periodische Gitterstruktur vorgegeben sind, lässt sich im Falle der amorphen Netzwerkgläser kein eindeutiges Gitterpotential definieren. Hier variieren die Sprungbarrieren lokal mit der Netzwerkstruktur (Abbildung 3.1, rechts). Man spricht daher nicht von einem Gitterpotential, sondern von einer „Potentiallandschaft“.

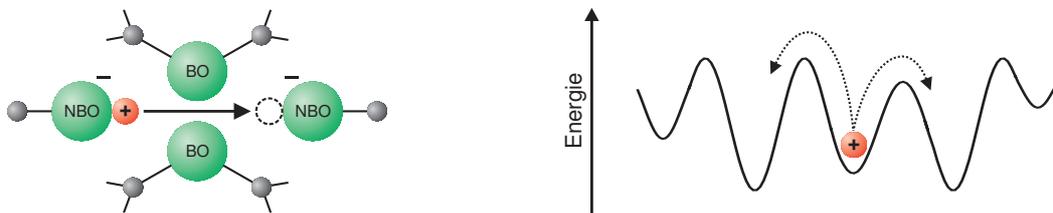


Abbildung 3.1: Links: Modell von Anderson und Stuart zur qualitativen Beschreibung der Ionendynamik in Netzwerkgläsern. Rechts: Bei ihrer Diffusion durch das Glasnetzwerk müssen die Kationen Potentialbarrieren unterschiedlicher Höhe überwinden.

3.1 Thermodynamische Aspekte

Grundlagen der Diffusion in Festkörpern

Wichtige Kenngröße jedes Diffusionsprozesses ist der Diffusionskoeffizient D , der über die Fickschen Gleichungen definiert ist [26]

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = -D \cdot \nabla c(\vec{x}, t) \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial c(\vec{x}, t)}{\partial t} = \nabla (D \cdot \nabla c(\vec{x}, t)). \quad (3.2)$$

j und c meinen hier die Teilchenstromdichte und die Teilchenkonzentration am Ort x zur Zeit t . Der Diffusionskoeffizient ist ein Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit, und im Allgemeinen eine tensorielle Größe. Die zweite Ficksche Gleichung (3.2) bildet in diesem Zusammenhang die theoretische Grundlage zur mathematischen Beschreibung aller Diffusionsprozesse.

Da atomare Diffusion in Festkörpern über thermisch aktivierte Sprungprozesse stattfindet, nimmt D im Allgemeinen mit der Temperatur zu. Geht man von einfach thermisch aktivierten Sprüngen aus, so folgt der Diffusionskoeffizient einem Arrheniusgesetz [27]

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B \cdot T}\right). \quad (3.3)$$

T meint hier die absolute Temperatur, k_B die Boltzmann Konstante, ΔH die Aktivierungsenthalpie und D_0 den präexponentiellen Faktor. Letzterer wird auch Entropiefaktor genannt, und ist abhängig von der Anklopfrequenz der diffundierenden Teilchen ν_S , der Sprungweite d_S und der Wanderungsentropie S^W

$$D_0 = D_0(\nu_S, d_S, S^W).$$

Die Aktivierungsenthalpie ΔH ist in kristallinen Festkörpern eine klar definierte Größe, bedingt durch die periodische Gitterstruktur des Materials. Im Falle von amorphen Festkörpern kann mikroskopisch jedoch keine eindeutige Aktivierungsenthalpie definiert werden. Man beschränkt sich daher bei der Beschreibung von Diffusionsphänomenen oft auf die Angabe einer mittleren Aktivierungsenthalpie.

Langreichweitiger Ladungstransport

Ein Spezialfall der Diffusion in Festkörpern ist die Diffusion geladener Teilchen, d.h. die Ionendiffusion. Hier findet, neben dem Massetransport, zusätzlich ein Ladungstransport statt. Entsprechend zeigt der Festkörper eine elektrische Leitfähigkeit σ_{dc} (sog. Gleichstromleitfähigkeit), die in direktem Zusammenhang mit dem Diffusionskoeffizienten der Ionen steht.

Entsprechend der Einstein-Smoluchowski Beziehung ist der Diffusionskoeffizient mit der Beweglichkeit der diffundierenden Ionen μ und deren Ladung q verknüpft [28]

$$D = \frac{\mu \cdot k_B \cdot T}{q}. \quad (3.4)$$

Bezeichnet man mit N die Ladungsträgerdichte des Materials, so gilt für die Gleichstromleitfähigkeit

$$\sigma_{\text{dc}} = q \cdot N \cdot \mu. \quad (3.5)$$

Durch Kombination der Gleichungen (3.4) und (3.5) erhält man die Nernst-Einstein Gleichung, die den Zusammenhang herstellt zwischen Ladungsträgerdiffusion und Gleichstromleitfähigkeit

$$D_\sigma := \frac{\sigma_{\text{dc}} \cdot k_B \cdot T}{q^2 \cdot N}. \quad (3.6)$$

Gemäß Gleichung (3.3) folgt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten dem Arrheniusgesetz. Entsprechend gilt für die Gleichstromleitfähigkeit

$$\sigma_{\text{dc}} \cdot T = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B \cdot T}\right), \quad (3.7)$$

mit dem präexponentiellen Faktor

$$C_0 = \frac{q^2 \cdot N \cdot D_0}{k_B}.$$

Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die komplexe elektrische Leitfähigkeit σ eines Materials ist im Allgemeinen von der Frequenz ν des äußeren elektrischen Feldes abhängig

$$\sigma = \sigma(\nu),$$

und wird definiert über das Ohmsche Gesetz, als Proportionalitätsfaktor zwischen Stromdichte \vec{j} und elektrischem Feld \vec{E}

$$\vec{j}(\nu, t) = \sigma(\nu) \cdot \vec{E}(\nu, t). \quad (3.8)$$

Im Falle ionenleitender Gläser ergibt sich die Stromdichte als Summe der Sprünge der einzelnen Ladungsträger im Volumen V

$$\vec{j}(t) = \frac{1}{V} \sum_i^N q_i \cdot \vec{v}_i(t). \quad (3.9)$$

q_i meint hier die Ladung des i -ten Ions und $\vec{v}_i(t)$ seine Geschwindigkeit zur Zeit t . Gleichung (3.9) kann mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie und der Theorie der linearen Antwort ausgewertet werden [29, 30]. Um einen analytischen Ausdruck für die Leitfähigkeit abzuleiten, geht man dabei von drei Voraussetzungen aus:

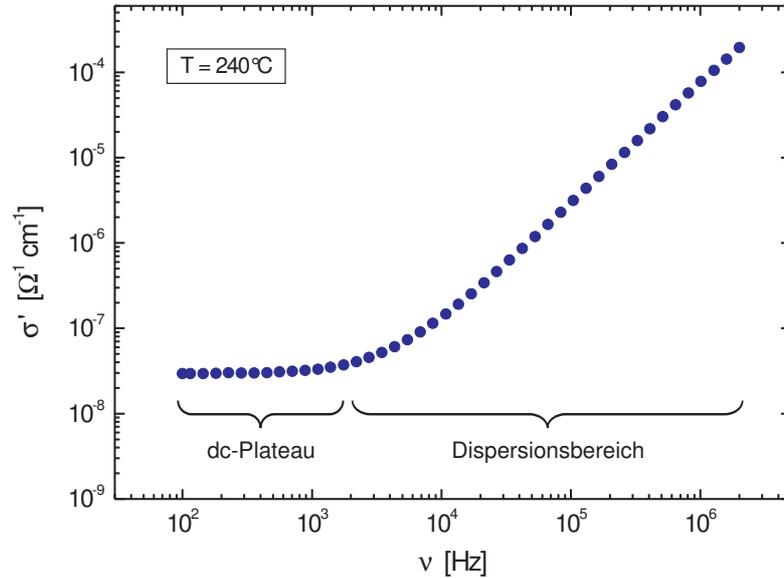


Abbildung 3.2: Realteil der Leitfähigkeit eines $0.20 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{B}_2\text{O}_3$ Glases bei 240°C . Das Spektrum zeigt das frequenzunabhängige dc-Plateau, an das sich der frequenzabhängige Dispersionsbereich anschließt.

- Die einzelnen Ionen bewegen sich unabhängig voneinander.
- Zeitlich aufeinanderfolgende Sprünge eines Ions sind räumlich unkorreliert.
- Die Dauer eines Ionensprung ist unendlich kurz.

Ein System, in dem diese Bedingungen erfüllt sind, bezeichnet man als Random-Walk System. In diesem Fall lässt sich ein analytischer Ausdruck für die frequenzabhängige Leitfähigkeit angeben [30]

$$\sigma(\nu) = \frac{N \cdot q^2 \cdot X_0^2 \cdot \Gamma}{6 \cdot V \cdot k_B \cdot T}. \quad (3.10)$$

X_0 ist hier die elementare Sprungdistanz der Ionen und Γ ihre Sprungrate. Nach Gleichung (3.10) ist die Leitfähigkeit eines ionenleitenden Glases reell und frequenzunabhängig. Frequenzabhängige Messungen widerlegen allerdings dieses Ergebnis [31–33], wie Abbildung 3.2 am Beispiel eines $0.20 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{B}_2\text{O}_3$ Glases zeigt. Das Random-Walk Modell ist daher für die Ionendynamik in Netzwerkgläsern nicht, oder nur beschränkt anwendbar.

Um die Frequenzabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit physikalisch zu erklären, geht man von einer Korrelation zwischen zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Ionensprüngen aus. Nach einem erfolgreichen Sprung innerhalb der Glasmatrix, d.h. nach einem Sprung

von Platz A auf Platz B, kommt es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu einem Rücksprung des Ions auf seinen ursprünglichen Platz A. Diese Vorwärts-Rückwärtskorrelation trägt nicht zum makroskopischen, langreichweitigen Ladungstransport bei, und wird dementsprechend nur bei elektrischen Messungen mit einer hohen Zeitauflösung beobachtet. Verweilt das Ion hingegen lange genug auf Platz B, sind unterschiedliche Prozesse denkbar, die seinen Rücksprung verhindern — z.B. die Besetzung des Platzes A durch ein weiteres Ion, oder die lokale Relaxation des Glasnetzwerk (vgl. Abschnitt 3.2).

Die Leitfähigkeitsmessung bei niedrigen Frequenzen, d.h. mit geringer Zeitauflösung, ist nur sensitiv auf den langreichweitigen Ladungstransport. Das Random-Walk Modell behält in diesem Frequenzbereich seine Gültigkeit und man beobachtet eine frequenzunabhängige Gleichstromleitfähigkeit (dc-Plateau). Erhöht man die Zeitauflösung der Messung, d.h. misst man die Leitfähigkeit bei höheren Frequenzen, so trägt zusätzlich die Vorwärts-Rückwärtskorrelation der Ionen zur Messung bei [30]. Mit zunehmender Messfrequenz wird eine immer größere Zahl Vor- und Rücksprünge detektiert und die Leitfähigkeit steigt monoton mit der Signalfrequenz an.

3.2 Theoretische Modelle

Um die Ionendynamik in Netzwerkgläsern besser zu verstehen, wurden in der Vergangenheit eine Reihe theoretischer Modelle entwickelt. So beschreiben z.B. sowohl das *Dynamic Structure Model (DSM)* von Bunde et al. [34] als auch das *Jump Relaxation Model (JRM)* von Funke et al. [31, 35, 36] die grundlegenden Mechanismen der Ionendynamik in oxidischen Gläsern.¹ Die physikalischen Grundideen beider Modelle sind im Folgenden kurz skizziert.

Die effektive Potentiallandschaft eines Glases, innerhalb derer sich die Alkaliionen bewegen, wird im Wesentlichen durch zwei Faktoren beeinflusst: zum einen durch die Struktur des Glasnetzwerkes selbst, und zum anderen durch die Ionenverteilung innerhalb dieses Netzwerkes. Letztere wird im thermischen Gleichgewicht sowohl durch die Netzwerkstruktur, als auch durch die repulsive Coulombwechselwirkung der einzelnen Ionen untereinander vorgegeben. Der Platzwechsel eines Kations innerhalb des Netzwerkes führt dementsprechend im Allgemeinen zu einer Erhöhung seiner potentiellen Energie, und damit gleichzeitig zu einer energetisch ungünstigeren Ionenkonfiguration. Um das Glas in einen Zustand geringerer Energie zurückzuführen, muss die potentielle Energie des Ions, nach dessen Sprung auf einen Nachbarplatz, abgesenkt werden. Der atomare Mechanismus, der dieser Energieabsenkung zugrunde liegt, wird im Dynamic Structure Model und im Jump Relaxation Model jedoch teilweise unterschiedlich beschrieben:

¹Das Jump Relaxation Modell beschränkt sich jedoch nicht auf die Klasse der Netzwerkgläser, sondern muss als verallgemeinertes Modell verstanden werden, dass die Ionendynamik in ungeordneten Festkörpern beschreibt.

- Das Dynamic Structure Model geht als fundamentale Annahme, auch unterhalb der Glasübergangstemperatur, von einer nicht-statischen Glasstruktur aus. Dementsprechend ist die Glasmatrix in der Lage sich energetisch an die aktuelle Ionenverteilung anzupassen. Betrachtet man z.B. ein binäres Netzwerkglas mit Alkaliionen vom Typ A, so existieren innerhalb der Matrix Plätze, die für die Kationen energetisch günstig sind (\bar{A} -Plätze), und solche, die energetisch ungünstig sind (\bar{B} -Plätze). Beim Sprung des Kations auf einen benachbarten Platz sind im DSM zwei Prozesse denkbar: (i) Der Rücksprung des Kations auf dessen ursprünglichen Platz oder (ii) eine Relaxation der Glasmatrix in der näheren Umgebung des Kations. Letztere ist gleichbedeutend mit einer Transformation eines \bar{B} - in einen \bar{A} -Platz und umgekehrt. Dementsprechend beeinflussen die mobilen Ionen durch ihre Bewegung direkt die Netzwerkstruktur des Glases.
- Das Jump Relaxation Model hingegen setzt eine weitestgehend starre Glasstruktur voraus. Die Absenkung der potentiellen Energie geschieht in diesem Fall über eine Relaxation der Ionenverteilung. Funke et al. sprechen in diesem Zusammenhang auch von einem „Käfigeffekt“, durch den das einzelne Ion, aufgrund der repulsiven Coulombwechselwirkung mit seinen Nachbarn, innerhalb des Netzwerkes lokalisiert ist. Beim Sprung des Ions auf einen Nachbarplatz sind wiederum zwei unterschiedliche Prozesse möglich: (i) Der Rücksprung des Kations auf seinen ursprünglichen Platz oder (ii) die lokale Umverteilung der benachbarten Ionen.

Beide Modelle leisten einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis der Ionendynamik in oxidischen Netzwerkgläsern. So zeigen experimentelle Untersuchungen, dass die Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit von der Alkalioxidkonzentration einem Potenzgesetz gehorcht. Sowohl das DSM als auch das JRM sind in der Lage diese funktionale Abhängigkeit zu reproduzieren. Beide Modelle beschränken sich dabei jedoch weitestgehend auf die Beschreibung binärer Netzwerkgläser. Im Falle ternärer Systeme beobachtet man zusätzlich den sogenannten Mischalkaliefekt: Hierbei ändern sich viele Glaseigenschaften beim sukzessiven Austausch einer Alkalikomponente gegen eine zweite nicht-linear mit der Glaszusammensetzung [19, 37–39]. Zusätzlich zeigen die Leitfähigkeitsspektren von Mischalkaligläsern einen Kurvenverlauf, der nicht dem Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip gehorcht [33]. Weder durch das Dynamic Structure Model, noch durch das Jump Relaxation Model können diese Effekte im Detail erklärt werden.

Dementsprechend wurden beide Modelle im Laufe der Zeit weiterentwickelt und mathematisch verfeinert. So wurde von Ingram und Roling das *Concept of Matrix-Mediated Coupling (CMMC)* eingeführt [40], das weitestgehend auf dem Dynamic Struktur Model basiert, jedoch versucht das Mischkaliverhalten ternärer Netzwerkgläser besser zu erklären. Auf Basis des Jump Relaxation Models wurde von Funke et al. das *Concept of Mismatch and Relaxation (CMR)* entwickelt [33, 41–43], mit dem insbesondere die Leitfähigkeitsspektren, sowohl binärer als auch ternärer Netzwerkgläser, über einen Frequenzbereich von 15 bis 20 Größenordnungen exakt beschrieben werden können.

4 Herstellung dünner Schichten

Zur Herstellung dünner Schichten wurden im Laufe der Zeit verschiedene experimentelle Techniken entwickelt, wie z.B. das thermische Aufdampfen, das Spin-Coating bzw. Dip-Coating Verfahren oder CVD-Prozesse [44]. In dieser Arbeit wird das Ionenstrahlputterverfahren verwendet, mit dem Schichten zwischen wenigen Nanometern und einigen Mikrometern Dicke hergestellt werden können. Zu diesem Zweck wurde, in Zusammenarbeit mit der institutseigenen feinmechanischen Werkstatt eine Sputteranlage aufgebaut, mit der alle notwendigen Arbeitsschritte zur Präparation der Dünnschichtproben durchgeführt werden können, und deren Funktionsprinzip in Abbildung 4.1 skizziert ist.

4.1 Das Ionenstrahlputterverfahren

Funktionsprinzip

Die *Ionenquelle*, die sich innerhalb der Vakuumkammer ($\sim 10^{-8}$ mbar) befindet, erzeugt einen Strahl positiv geladener Argonionen definierter Energie und Intensität, der auf das gegenüberliegende *Target* fokussiert ist. Zwischen Ionenquelle und Target befindet sich der *Neutralisator*, der die beschleunigten Ar^+ -Ionen elektrisch neutralisiert. Beim Auftreffen des Strahls auf die Targetoberfläche bilden sich Stoßkaskaden innerhalb des Targets, die dazu führen, dass Atome von der Targetoberfläche abgesputtert werden und sich auf dem in der Nähe befindlichen *Substrat* abscheiden. Auf diese Weise lassen sich durch Variation von Sputterzeit, Ionenenergie und Ionenintensität Schichten mit einer Dicke von wenigen Angström, bis hin zu einigen Mikrometern auf dem Substrat abscheiden.

Funktion der Ionenquelle

Bei der Ionenquelle handelt es sich um eine 4cm dc-Quelle (Roth & Rau). Die Strahlerzeugung innerhalb der Quelle lässt sich auf zwei wesentliche Prozesse reduzieren — die Ionisation des Prozessgases und die anschließende Beschleunigung der Prozessgasionen.

- *Plasmaerzeugung*: Auf der target-abgewandten Seite der Kanone befindet sich eine Glühkathode aus Wolframdraht, die in einigen Zentimetern Abstand von einem Metallzylinder (Anodenring) umgeben ist. Im ersten Schritt wird über ein Nadelventil ein Prozessgas (z.B. Argon) in die Kanone eingelassen. Anschließend wird die Kathode elektrisch aufgeheizt, bis es zur Glühemission von Elektronen kommt. Diese Elektronen werden aufgrund der Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anodenring von 50 V gegen den Anodenring beschleunigt. Die Folge ist eine Stoßionisation der neutralen Gasatome durch die beschleunigten Elektronen.

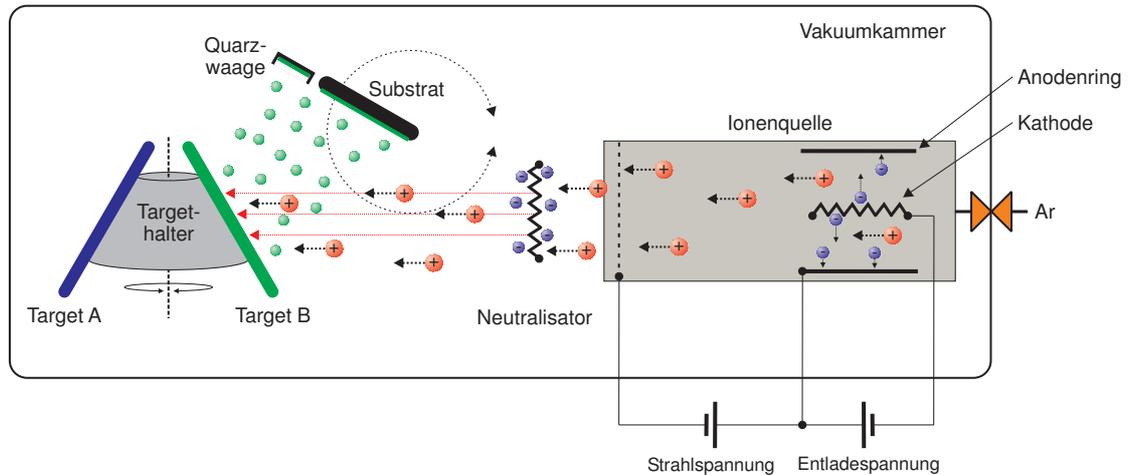


Abbildung 4.1: Schemazeichnung der Ionenstrahlputteranlage. Die Stromversorgungen von Kathode und Neutralisator sind aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichnet.

- *Beschleunigung der Ionen:* Einige Zentimeter vor der Kathode befindet sich ein Beschleunigungsgitter aus Graphit, das auf hohem negativem Potential liegt (-100 bis -1000 V). Analog dem Prinzip der Braunschen Röhre, werden die positiven Ionen gegen das Gitter beschleunigt, treten durch dessen Öffnungen hindurch und bilden den hochenergetischen Ionenstrahl.

Technische Details der Vakuummkammer

Das Sputtertarget befindet sich auf einem drehbaren, wassergekühlten Targetrevolver, der die gleichzeitige Montage von vier verschiedenen Targets ermöglicht. Auf diese Weise ist ein Targetwechsel ohne zwischenzeitliches Belüften der Vakuummkammer möglich.

Das Substrat befindet sich ebenfalls auf einer drehbaren, wassergekühlten Halterung. Hierdurch kann seine Position innerhalb der Vakuummkammer verändert werden, und es sind unterschiedliche Sputterprozesse möglich:

- *Substratreinigung* — Das Substrat befindet sich direkt im Ionenstrahl, seine Oberflächennormale weist in Richtung der Strahlachse. In dieser Einstellung wird die Substratoberfläche vor der Schichtdeposition durch den Ionenstrahl gereinigt.
- *Targetreinigung* — Die Substratoberfläche ist sowohl vom Ionenstrahl als auch vom Target abgewandt. Abgesputterte Targetatome können das Substrat nicht erreichen. Diese Einstellung dient der Reinigung der Targetoberfläche.
- *Deposition* — Die Oberflächennormalen von Target und Substrat bilden einen Winkel von etwa 150° . In dieser Position erreicht die größtmögliche Anzahl abgesputterter Atome die Substratoberfläche und es erfolgt die eigentliche Schichtdeposition.

Ionenleiter		Elektronenleiter	
0.15 Li ₂ O · 0.85 B ₂ O ₃	(2.05)	Al-Li	(2.55)
0.20 Li ₂ O · 0.80 B ₂ O ₃	(2.12)	Ag	(10.50)
0.25 Li ₂ O · 0.75 B ₂ O ₃	(2.19)	Au	(19.30)
0.35 Li ₂ O · 0.65 B ₂ O ₃	(2.31)	Pt	(21.40)
0.20 Na ₂ O · 0.80 B ₂ O ₃	(2.20)	Ta	(16.40)
0.20 Rb ₂ O · 0.80 B ₂ O ₃	(2.54)		
0.35 Li ₂ O · 0.65 SiO ₂	(2.35)		

Tabelle 4.1: Übersicht über die verschiedenen Sputtertargets. In Klammern ist die Dichte des jeweiligen Materials in $g\ cm^{-3}$ angegeben.

In-situ Bestimmung der Schichtdicke

Innerhalb der Vakuumkammer befindet sich, direkt neben dem Substrat, der Sensor einer *Quarzwaage*, die es erlaubt, in-situ die Dicke der deponierten Schicht zu bestimmen. Die Funktion der Quarzwaage wird hier kurz beschrieben: Ein elektrischer Schwingquarz wird mit Hilfe eines Oszillators in resonante Schwingung versetzt und seine Resonanzfrequenz gemessen. Während des Sputterprozesses werden Targetatome auf der Oberfläche des Quarzes deponiert. Als Folge nimmt dessen Masse zu, wodurch wiederum seine Resonanzfrequenz abnimmt. Aus der gemessenen Änderung der Resonanzfrequenz wird die Massenzunahme des Quarzes, und damit die Masse der deponierten Schicht, bestimmt. Sind die Quarzoberfläche und die Dichte des deponierten Materials bekannt, kann aus der Masse der Schicht dessen Dicke berechnet werden. Auf diese Weise ist eine Dickenbestimmung mit einer Genauigkeit von etwa 1 nm möglich.

4.2 Sputtertargets – Herstellung und chemische Zusammensetzung

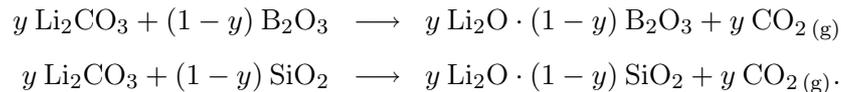
Im Rahmen dieser Arbeit wurden dünne Schichten unterschiedlichster Stöchiometrie hergestellt — ionenleitende Borat- und Silikatglasschichten, sowie elektronisch leitende Metallschichten. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Materialien, die als Targets beim Sputterprozess eingesetzt wurden.

Alle Sputtertargets hatten einen Durchmesser von 8 cm und eine Dicke von etwa 3 mm. Die Targets der Reinmetalle (Ag, Au, Pt, Ta) wurden direkt aus entsprechenden Metallplatten (Reinheit mind. 99.9 %) ausgeschnitten. Ebenso das Al-Li Target, das aus einer Al-Li Platte der Zusammensetzung 8.4 atm.% Lithium / 91.6 atm.% Aluminium¹ hergestellt wurde.

¹Hersteller: Alcan Deutschland GmbH, Reinheit: 99.5 %

Im Gegensatz zu den Metalltargets konnten die Glastargets nicht direkt aus entsprechenden Glasplatten ausgeschnitten werden, da Rohmaterial der geforderten Zusammensetzung nicht erhältlich war. Die verschiedenen Gläser wurden daher selber hergestellt: In einem Platintiegel wurde bei einer Temperatur von 1000°C ein Gemisch aus entsprechenden Anteilen Netzwerkbildner und Netzwerkwandler aufgeschmolzen, und drei Stunden auf Temperatur gehalten. Beim Ausgießen der Schmelze in eine Edelstahlform bildet sich — bei nicht zu geringer Abkühlrate — ein Glas. Um mechanische Spannungen innerhalb des Glases zu vermeiden, wurde die Gussform auf ca. $200 - 300^{\circ}\text{C}$ vorgeheizt, und erst nach dem Erstarren der Schmelze auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieses schrittweise Abkühlen von 1000°C auf Raumtemperatur dient der thermischen Relaxation des Glases, und erhöht dessen mechanische Stabilität.

Ausgangsstoffe der Glasherstellung waren Li_2CO_3 (99.0%, Fluka), Na_2CO_3 (99.999%, Merck) Rb_2CO_3 (99.975%, Alfa Aesar), B_2O_3 (99.98%, Alfa Aesar) und SiO_2 (99.8%, Alfa Aesar). Während Boroxid und Siliziumdioxid als Netzwerkbildner fungieren, bilden die Alkalikarbonate nach ihrer thermischen Zersetzung Alkalioxide, und stellen so die unterschiedlichen Netzwerkwandler zur Verfügung. Dementsprechend lauten z.B. die Reaktionsgleichungen zur Synthese von Lithiumborat- und Lithiumsilikatglas



Die Prozesstemperatur beträgt in beiden Fällen 1000°C . Das CO_2 , das sich während der Reaktion bildet, entweicht als Gas aus der Schmelze.

4.3 Zusammensetzung und Geometrie der Dünnschichtproben

Die Dünnschichtproben, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, unterscheiden sich sowohl in der Abfolge als auch in der chemischen Zusammensetzung ihrer Schichten. Die Probengeometrie lässt sich jedoch in allen Fällen durch das folgende Schema beschreiben:

Silizium Substrat | Metallschicht | Ionenleiter | Metallschicht.

In Abbildung 4.2 ist ein Querschnitt einer solchen Dünnschichtprobe gezeigt. Als Substrat diente einkristallines Silizium mit einer Größe von etwa $1.5 \times 1.5 \text{cm}^2$ und einer Dicke von 0.8mm. Auf die polierte Substratoberfläche wurde zunächst die untere Metallelektrode (Al-Li bzw. Ag) deponiert. Im Anschluss daran folgte die ionenleitende Glasschicht, mit einer Dicke zwischen 7 und 1500 nm, auf die abschließend die obere Deckelektrode aufgebracht wurde. Im Gegensatz zur einlagigen, flächigen Unterelektrode wurde die Deckelektrode als dreilagige Punktelektrode ausgeführt. Im Wesentlichen sprechen zwei Gründe für diese Elektrodengeometrie:

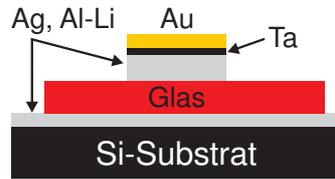


Abbildung 4.2: Querschnitt einer typischen Dünnschichtprobe. Als Substrat dient ein-kristallines Silizium mit einer Dicke von 0.8 mm. Die Al-Li-bzw. Ag-Schichten besitzen eine Dicke von 15 nm (untere Elektrode) und 150 nm (obere Elektrode). Die abschließende Goldschicht ist 150 nm dick. Die 30 nm dicke Tantalschicht dient als Diffusionsbarriere.

- Durch die Punktgeometrie wird die effektive Elektrodenfläche verringert. Kurzschlüsse zwischen beiden Elektroden, die aufgrund von Defekten innerhalb der Glasschicht entstehen, werden auf diese Weise unterdrückt. Da die Defektdichte der Glasschicht mit abnehmender Schichtdicke zunimmt, ist die Präparation von Proben mit geringem Elektrodendurchmesser, besonders im Falle sehr dünner Schichten, eine effektive Methode zur Herstellung „kurzschlussfreier“ Schichtsysteme. Der Durchmesser der oberen Elektrode variierte daher zwischen 0.3 und 3.0 mm.
- Die abschließende Goldschicht stellt die zuverlässige elektrische Kontaktierung der oberen Elektrode sicher, ohne dass eine große Kraft auf die Metallelektrode, und damit auf die Glasschicht, ausgeübt werden muss. Die Silber-, vor allem aber die Aluminium-Lithium Elektrode, erfüllt diese Anforderung nicht, da sie an Luft eine dünne Oxidschicht bildet, die die elektrische Kontaktierung behindert. Um, besonders bei höheren Temperaturen, die Interdiffusion von Gold und Silber, bzw. Gold und Aluminium-Lithium zu verhindern, wurde zusätzlich eine 30 nm dicke Tantal Lage zwischen beiden Schichten deponiert. Sie dient als Diffusionsbarriere.

Zur Präparation der Dünnschichtproben wurde das Siliziumsubstrat zunächst für eine Minute im Ionenstrahl gereinigt, bevor die untere Elektrodenschicht, und anschließend die ionenleitende Glasschicht, aufgebracht wurden. Daraufhin wurde eine Maske aus Edelstahl, mit Bohrungen von 0.3, 0.6, 1.0, 2.0 und 3.0 mm, auf die Probe aufgesetzt, und in einem zweiten Sputterprozess die obere Elektrode als Punktkontakt deponiert. Die Prozessparameter der einzelnen Sputterschritte, d.h. die entsprechenden Ionenenergien und Strahlstromdichten, sind im Folgenden kurz aufgeführt.

- Substratreinigung	300 eV	/	1.0 mA cm ⁻²
- Deposition: Untere Elektrode	1000 eV	/	1.6 mA cm ⁻²
- Deposition: Glasschicht	500 eV	/	2.0 mA cm ⁻²
- Deposition: Obere Elektrode	500 eV	/	1.6 mA cm ⁻²

4 Herstellung dünner Schichten

Die unterschiedlichen Dünnschichtproben, die auf diese Weise hergestellt wurden, sind schließlich in Tabelle 4.2 zusammengefasst, aufgeschlüsselt nach der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Glastargets.

Glaszusammensetzung	Elektrodenmaterial	
	Al-Li	Ag
0.20 Na ₂ O · 0.80 B ₂ O ₃	—	143, 209, 215, 288 351, 562, 605
0.20 Rb ₂ O · 0.80 B ₂ O ₃	—	414
0.15 Li ₂ O · 0.85 B ₂ O ₃	14, 35, 81, 140, 210, 315, 700	—
0.20 Li ₂ O · 0.80 B ₂ O ₃	7, 11, 18, 28, 35, 53, 70, 125, 362, 701	—
0.25 Li ₂ O · 0.75 B ₂ O ₃	11, 18, 35, 70, 161, 700	—
0.35 Li ₂ O · 0.65 B ₂ O ₃	11, 14, 76, 140, 350, 700, 1400	—
0.35 Li ₂ O · 0.65 SiO ₂	127	—

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der einzelnen Dünnschichtproben. Angegeben sind die Targetstöchiometrie und die Dicke der Glasschicht in Nanometern.

5 Messtechnik

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden die Dünnschichtproben zunächst mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) strukturell und chemisch charakterisiert. Anschließend wurden ihre elektrischen Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die ionische Leitfähigkeit der Glasschichten, mit Hilfe der Impedanzspektroskopie genauer untersucht.

5.1 Elektronenmikroskopie

Um die dünnen Schichten im TEM zu charakterisieren, wurden Querschnittsproben der verschiedenen Multilayer hergestellt. Auf diese Weise können einerseits die einzelnen Schichten einer Probe miteinander verglichen werden, während andererseits eine detaillierte Analyse der Grenzflächenqualität möglich ist.

5.1.1 Querschnittspräparation

Um elektronentransparente Querschnittsproben der dünnen Schichten herzustellen, sind verschiedene Arbeitsschritte nötig. Abbildung 5.1 stellt die einzelnen Schritte kurz vor.

- a) **Kleben** — Jeweils zwei Dünnschichtproben, deren besputterte Seiten einander zugewandt sind, werden zwischen zwei Kupferhalbzylindern in ein Röhrchen aus Edelstahl ($\varnothing = 3\text{mm}$) geklebt. Als Kleber verwendet man einen vakuumbeständigen Epoxydharz (Gatan G1).
- b) **Schneiden** — Das Röhrchen wird daraufhin mit Hilfe einer Diamantsäge in jeweils 0.5 mm dicke Scheiben geschnitten.
- c) **Schleifen und Dimplen** — Die einzelnen Scheiben werden mit SiC-Schleifpapier (Körnung 4000) bis zu einer Dicke von etwa $60\ \mu\text{m}$ abgeschliffen, und anschließend mit Hilfe eines Dimplers (Gatan Dimple Grinder 656) und Diamantpaste (Körnung $7\ \mu\text{m}$) mechanisch bis zu einer Restdicke von etwa $20\ \mu\text{m}$ gedünnt.
- d) **Ionendünnen** — Im letzten Arbeitsschritt wird die mechanisch gedünnte Probe in ihrem Zentrum unter einem Winkel von ca. 4° mit Argonionen (Energie $\approx 5\text{keV}$, Gatan PIPS 691) beschossen. Durch den Ionenbeschuss wird zusätzliches Material abgetragen, bis in der Probenmitte ein kleines Loch entsteht, dessen Rand aufgrund des flachen Einstrahlwinkels der Argonionen über einen relativ großen lateralen Bereich sehr dünn, und damit elektronentransparent ist.

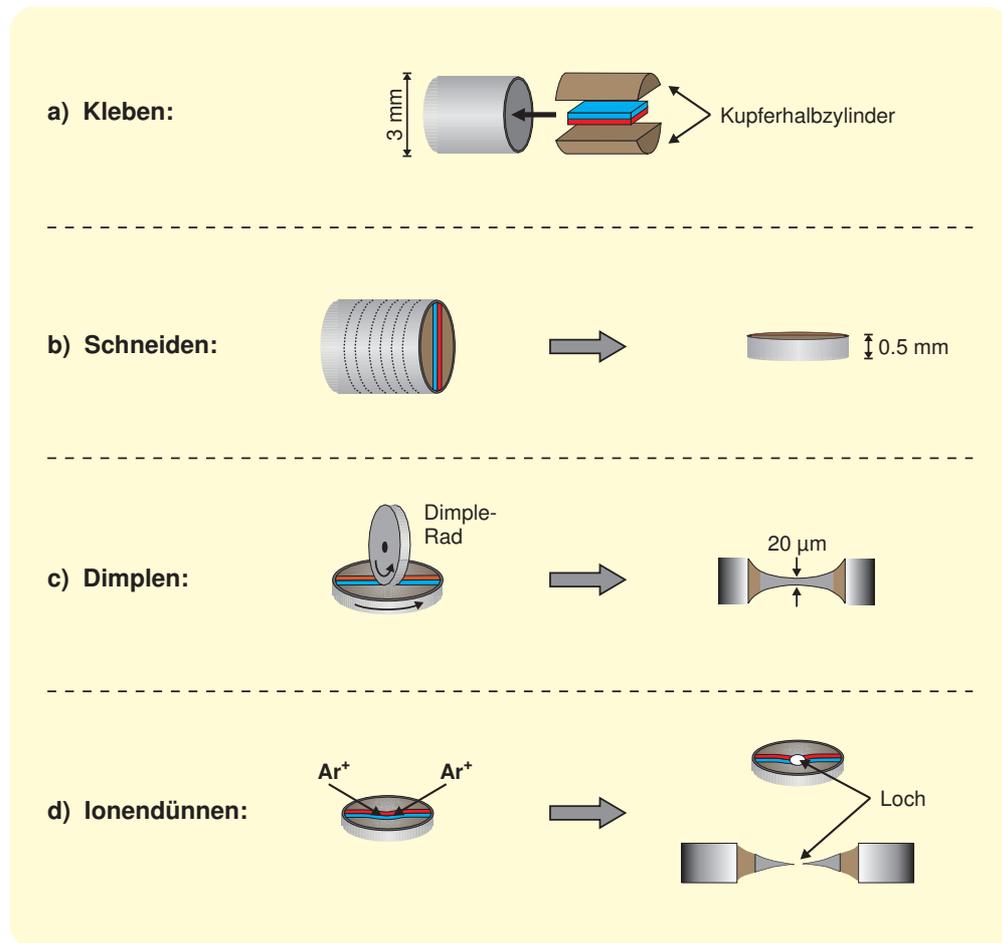


Abbildung 5.1: Zusammenfassung der einzelnen Arbeitsschritte zur Herstellung einer Querschnittsprobe für die Transmissionselektronenmikroskopie.

5.1.2 TEM / HRTEM

Für die TEM Untersuchungen standen zwei verschiedene Elektronenmikroskope zur Verfügung: Hitachi HM-800 und Zeiss LIBRA 200FE. Beide Geräte arbeiten bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV, unterschieden sich aber in der Art der Strahlerzeugung. Während im HM-800 eine LaB₆-Kathode verwendet wird, ist das LIBRA 200FE mit einer heißen Feldemissionskathode ausgestattet. Die fotografische Aufnahme erfolgt beim HM-800 durch eine konventionelle Plattenkamera, beim LIBRA 200FE steht zusätzlich zur Plattenkamera eine CCD-Kamera (4096 × 4096 Pixel) zur Verfügung.

Um die Struktur der Dünnschichtproben zu untersuchen, d.h. um z.B. die Dicke der Einzelschichten oder die Grenzflächengüte zu bestimmen, wurde die herkömmliche Hellfeldabbildung [45] mit 10 000 bis 100 000-facher Vergrößerung verwendet. Zur genaueren atomaren Analyse, d.h. um z.B. die Morphologie der Schichten aufzuklären, Inhomogenitäten auf einer Größenskala von wenigen Nanometern aufzudecken oder zur detaillierten Grenzflächenanalyse, wurde mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) gearbeitet.

Während man bei der klassischen Hellfeldabbildung im Gaußschen Fokus, d.h. im Kontrastminimum arbeitet, verwendet man im Falle der hochauflösenden Elektronenmikroskopie einen leichten Unterfokus, den sogenannten Scherzerfokus. Durch diese systematische Defokussierung erreicht man eine Optimierung der elektronenoptischen Abbildung: Mathematisch wird der Kontrast eines TEM Bildes durch die Kontrast-Transfer-Funktion (CTF) des Elektronenmikroskopes beschrieben [46], die im Wesentlichen durch den Öffnungsfehler der Objektivlinse beeinflusst wird. Die CTF ist eine im reziproken Raum oszillierende Funktion des Bildkontrastes, d.h. sie gibt den Kontrast des Bildes als Funktion der Raumfrequenz an. Um eine hohe Ortsauflösung des Mikroskopes zu erreichen, sollte die CTF über einen möglichst großen Raumfrequenzbereich näherungsweise konstant, und von möglichst großem Betrag sein. Durch den Öffnungsfehler der Objektivlinse wird der konstante Bereich jedoch stark eingeschränkt, und das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes verringert. In der Theorie der schwachen Phasenobjektnäherung kann man zeigen, dass eine definierte Unterfokussierung (Scherzerfokus) den Öffnungsfehler der Objektivlinse teilweise kompensiert, und damit das Auflösungsvermögen des Mikroskopes vergrößert [46]. Die maximal übertragene Raumfrequenz bei optimalem Defokuswert bezeichnet man in diesem Zusammenhang auch als Punktaufklärungsvermögen des Mikroskopes.

5.1.3 Analytische Elektronenmikroskopie

Treffen hochenergetische Elektronen auf Materie kommt es zur inelastischen Elektronenstreuung, die im Wesentlichen auf der Elektron-Elektron Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen des Elektronenstrahls und den Elektronen der Probenatome beruht. Diese inelastische Wechselwirkung lässt sich im Wesentlichen in vier Anteile gliedern [47]

- Phononenanregung
- Plasmonenanregung
- Orbitalwechsellvorgänge
- Ionisationsprozesse.

Jeder dieser Anteile beinhaltet elementspezifische Informationen bezüglich des Atoms, das an der Streuung der Primärelektronen beteiligt ist, bzw. dessen chemischer Umgebung. Diese Tatsache nutzt man bei verschiedenen spektroskopischen Verfahren aus, um

qualitativ und quantitativ die chemische Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen. In dieser Arbeit wurden hierzu die Röntgenspektroskopie (EDX) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) eingesetzt. Das LIBRA 200FE ist für derartige Messungen mit zwei Spektrometern ausgestattet: einem EDX Detektor (NORAN System SIX, Lithium gedrifteter Silizium Detektor) und einem Energiefilter (Zeiss Omega-Filter).

Röntgenspektroskopie (EDX)

Ist die Energie der Primärelektronen größer als die Ionisationsenergie der Probenatome, werden Sekundärelektronen aus den inneren Atomschalen (hauptsächlich aus den K- und den L-Schalen) herausgeschlagen. Das freigewordene Energieniveau wird nach relativ kurzer Zeit von Elektronen höherer potentieller Energie wiederbesetzt, und die dabei freiwerdende Energie in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen abgeben. Misst man die Energie und die Intensität der emittierten Röntgenquanten bzw. der Auger-Elektronen, lässt sich die chemische Zusammensetzung des Probenvolumens bestimmen.

Da die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Materie wesentlich geringer ist als die von Röntgenquanten, ist die Spektroskopie von Auger-Elektronen experimentell schwieriger als die der charakteristischen Röntgenstrahlung. Aus diesem Grund verwendet man in der analytischen Elektronenmikroskopie wesentlich häufiger die Röntgenspektroskopie. Da Röntgenemission und Auger-Elektronenemission konkurrierende physikalische Prozesse darstellen, sind nicht beide Spektroskopiemethoden gleichermaßen zum Nachweis aller Atomsorten geeignet. Im Allgemeinen gilt, dass leichte Elemente bevorzugt Auger-Elektronen emittieren, um ihr Energieniveau abzusenken, während im Fall der schwereren Elemente die Röntgenemission überwiegt. Entsprechend wird die Auger-Elektronenspektroskopie hauptsächlich für die leichten Atome ($Z \leq 8$) eingesetzt, während die Röntgenspektroskopie dem Nachweis der schwereren Atome ($Z > 8$) vorbehalten bleibt.

In Abbildung 5.2 (links) ist als Beispiel das EDX Spektrum eines Natriumboratglases gezeigt. Zu erkennen sind der Röntgenuntergrund, der hauptsächlich auf das Bremsspektrum der Elektronen zurückgeht und die charakteristischen Röntgenpeaks der Elemente Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff, Natrium, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer — wobei das Borsignal nur als Schulter des Kohlenstoffpeaks sichtbar ist. Die Röntgensignale von Bor, Sauerstoff und Natrium lassen sich den einzelnen Glaskomponenten zuordnen. Das Kohlenstoffsignal resultiert sehr wahrscheinlich aus der Kontamination der Probenoberfläche. Die Peaks von Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer hingegen stammen nicht direkt aus der Dünnschichtprobe, sondern aus deren unmittelbarer Nachbarschaft: Die Sekundärelektronen, die aus der Probe emittiert werden, besitzen teilweise genug Energie, um Atome in der Nachbarschaft des bestrahlten Probenvolumens zur Röntgenemission anzuregen. Aus diesem Grund misst man praktisch immer zusätzliche Röntgensignale, die z.B. vom Edelstahlröhrchen oder von den Kupferhalbzylindern stammen, die zur Querschnittspräparation verwendet wurden.

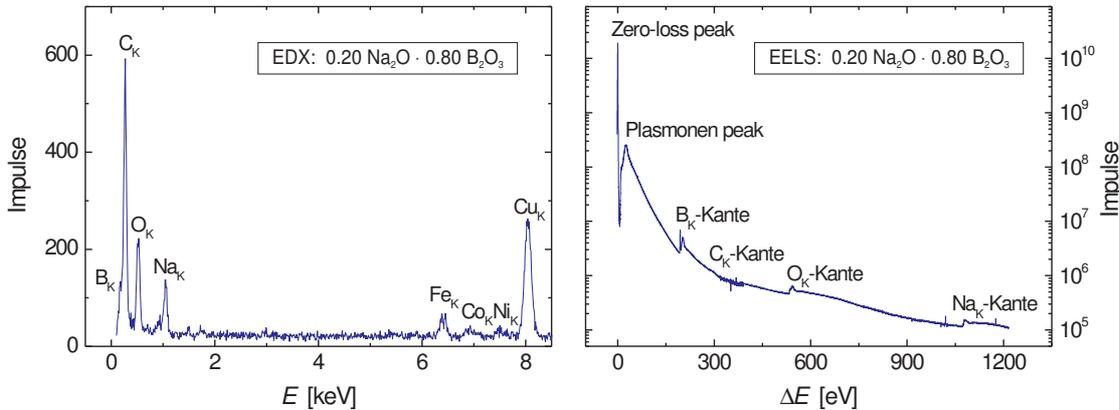


Abbildung 5.2: Chemische Analyse eines $0.20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Glases. Gezeigt sind ein EDX Spektrum (links) und ein EELS Spektrum (rechts).

Zur Quantifizierung eines EDX Spektrums wird zunächst eine Untergrundkorrektur durchgeführt, indem man das Bremskontinuum vom Messsignal subtrahiert. Die einzelnen Peaks werden anschließend aufintegriert und elementspezifisch gewichtet (Cliff-Lorimer Technik [48]). Der numerische Vergleich der gewichteten Integralintensitäten entspricht dem Verhältnis der einzelnen chemischen Elemente der Probe. In dieser Arbeit wurde zur Analyse der EDX Spektren eine kommerzielle Software verwendet (Thermo NORAN System SIX), die den kompletten Algorithmus zur quantitativen Spektralanalyse zur Verfügung stellt.

Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Während man im Falle des EDX die Röntgenemission der Probe spektroskopiert, misst man bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) den Energieverlust der Primärelektronen, der durch inelastische Streuung mit den Atomen der Probe hervorgerufen wird. Abbildung 5.2 (rechts) zeigt das EELS Spektrum eines Natriumboratglases. Aufgetragen ist die Signalintensität des Detektors als Funktion des Energieverlustes der Elektronen. Vier charakteristische Merkmale des Spektrums sind zu erkennen:

- **Zero-Loss Peak** — Elektronen, die beim Durchlaufen der Probe keinerlei inelastischen Wechselwirkungen unterliegen, oder aber durch Streuprozesse an Phononen nur einen Energieverlust von $\lesssim 0.1 \text{ eV}$ erfahren, bilden im EELS Spektrum den Zero-Loss Peak.
- **Plasmonenpeak** — Energieverluste der Primärelektronen durch Plasmonenanregung zeigen sich im Plasmonenpeak. Typische Energieverluste liegen hier im Bereich zwischen etwa 5 eV und 25 eV [47].

- **Elementspezifische Absorptionskanten** — Ionisationsprozesse innerhalb der Probe reduzieren die Energie der Primärelektronen um die charakteristische Ionisationsenergie. Sie äußern sich in Form elementspezifischer Ionisationskanten.
- **Untergrund** — Der Untergrund des Spektrums resultiert hauptsächlich aus inelastischer Mehrfachstreuung der Primärelektronen. Da die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuung mit zunehmender Probendicke zunimmt, sollte — um ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen — mit möglichst dünnen Proben gearbeitet werden.

Während man im Falle der EDX Messungen die charakteristische Röntgenstrahlung, als eine mögliche Folge der Ionisation der Probenatome spektroskopiert, beobachtet man im EELS Spektrum den Ionisationsprozess selbst, d.h. man ist beim EELS — im Gegensatz zum EDX — nicht auf bestimmte chemische Elemente beschränkt. Zusätzlich enthält die genaue Lage und die Form der Absorptionskanten Informationen über die chemische Umgebung der Atome, die über das EDX Spektrum nicht zugänglich sind. Wie in Abbildung 5.2 (rechts) außerdem zu sehen ist, wird neben Bor, Sauerstoff und Natrium lediglich ein kleines Kohlenstoffsignal detektiert, als Folge der Probenkontamination. Die Sekundärelektronen haben praktisch keinen Einfluss auf das Spektrum und man erreicht eine wesentlich höhere laterale Auflösung als mit der Röntgenspektroskopie. Dennoch sind auch der EELS Messung experimentelle Grenzen gesetzt. So ist einerseits eine Quantifizierung von überlappenden Absorptionskanten nur sehr begrenzt möglich, andererseits ist man aufgrund mangelnder Nachweisempfindlichkeit des Detektors häufig auf Energieverluste $\Delta E < 2000$ eV beschränkt. Oberhalb dieser Grenzenergie reicht die Intensität des Spektrums oftmals nicht mehr aus, um ein zufriedenstellendes Signal-Rausch Verhältnis zu erreichen.

Die Quantifizierung der EELS Spektren ist vergleichbar mit derjenigen der EDX Spektren. Der Untergrund $I_{\text{bg.}}$ wird für Energieverluste $\Delta E > 100$ eV durch die empirische Gleichung

$$I_{\text{bg.}} = a \cdot \Delta E^{-b}$$

gut approximiert. a und b sind hier Fitparameter ohne weitere physikalische Bedeutung, die allerdings vom Energieverlust ΔE abhängen, so dass ein bestimmter Parametersatz (a, b) immer nur einen Teil des Untergrundes korrekt beschreibt. Zur weiteren Quantifizierung wird über einen etwa 20 bis 50eV breiten Bereich der Ionisationskante integriert und gleichzeitig für diesen Energieverlust der differentielle Ionisationswirkungsquerschnitt des entsprechenden Elements numerisch berechnet [49,50]. Die endgültige Quantifizierung erfolgt durch den Vergleich der Ionisationskanten der einzelnen Elemente, gewichtet mit den jeweiligen differentiellen Ionisationswirkungsquerschnitten [47].

Die Analyse der EELS Spektren und ihre quantitative Auswertung erfolgte in dieser Arbeit ebenfalls computergestützt. Verwendet wurden die Quantifizierungsalgorithmen der Software „Gatan Digital Micrograph“.

5.2 Elektrische Messungen

Kontaktiert man einen Ionenleiter — z.B. ein Netzwerkglas — mit zwei metallischen Elektroden der Fläche A , an denen die Spannung U anliegt, so baut sich im Inneren des Ionenleiters ein elektrisches Feld E auf. Ist der Elektrodenabstand d wesentlich kleiner als die lineare Ausdehnung der Elektroden ($\sim \sqrt{A}$), d.h. gilt

$$d \ll \sqrt{A}, \quad (5.1)$$

sind Randeffekte vernachlässigbar und das elektrische Feld kann in erster Näherung als homogenes, ortsunabhängiges Feld beschrieben werden

$$E = \frac{U}{d}. \quad (5.2)$$

Das gesamte System aus ionenleitender Glasschicht und Metallelektroden stellt zudem einen Plattenkondensator dar, dessen Kapazität unter Vernachlässigung von Randeffekten gegeben ist durch [51]

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}. \quad (5.3)$$

ϵ_0 und ϵ_r sind die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und die relative Dielektrizitätskonstante des Glases. Im Falle der Dünnschichtproben dieser Arbeit ist die Homogenitätsbedingung (5.1) hinreichend erfüllt: Für eine typische Schichtdicke von 100 nm und einen Elektrodendurchmesser von 0.5 mm beträgt das Verhältnis $d/\sqrt{A} = 2 \cdot 10^{-4}$. Geht man von $\epsilon_r \approx 1$ aus, so resultiert daraus eine Kapazität von etwa 70 pF.

5.2.1 Das Ersatzschaltbild

Um das Verhalten einer Probe, die sich innerhalb eines elektrischen Feldes befindet, physikalisch zu beschreiben, verwendet man ein sogenanntes *Ersatzschaltbild*: Jede elektrische Probeneigenschaft wird stellvertretend durch ein elektrisches Bauelement repräsentiert, z.B. durch einen ohmschen Widerstand, einen Kondensator oder eine Spule. Physikalisch gleichzeitig ablaufende Prozesse werden dabei durch eine Parallelschaltung der entsprechenden Bauelemente beschrieben, Prozesse die zeitlich nacheinander ablaufen, durch eine Serienschaltung. Dieses Konzept lässt sich auch auf die ionenleitenden Gläser anwenden.

Die Alkaliionen eines Netzwerkglases führen innerhalb der Glasmatrix thermisch aktivierte, regellose Sprünge aus, die mit einem ungerichteten Ladungstransport verbunden sind (vgl. Kapitel 3). Befindet sich das Glas jedoch innerhalb eines elektrischen Feldes, finden die Ionensprünge bevorzugt in Feldrichtung statt, d.h. es liegt eine gerichtete Ionenbewegung vor. Die Konsequenz ist eine Ladungsverschiebung innerhalb des Ionenleiters, und folglich ein makroskopischer Ladungstransport. Um einen erfolgreichen Sprung innerhalb der Glasmatrix durchzuführen, d.h. um sich innerhalb der Potentiallandschaft

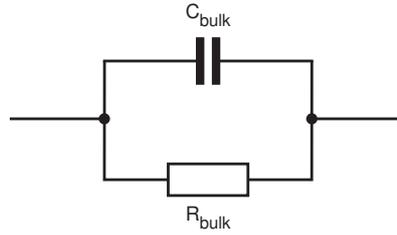


Abbildung 5.3: Die elektrischen Eigenschaften eines metallisch kontaktierten Ionenleiters können in erster Näherung durch eine Parallelschaltung aus ohmschem Widerstand und Kondensator beschrieben werden.

bewegen zu können, müssen die Ionen die Aktivierungsenthalpie ΔH aufwenden. Da ihre Anregungsenergie von der Temperatur abhängt, nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen erfolgreichen Sprung, und damit die Leitfähigkeit des Glases, gemäß dem Arrheniusgesetz (3.7), mit der Temperatur zu. In erster Näherung verhält sich das Glasnetzwerk daher, aus Sicht der beweglichen Ionen, als temperaturabhängiger elektrischer Widerstand $R(T)$.

Dementsprechend werden die Glasproben dieser Arbeit in erster Näherung als Parallelschaltung von ohmschem Widerstand R_{bulk} und Kondensator C_{bulk} beschrieben (Abbildung 5.3). Die Kapazität repräsentiert in diesem Fall die beiden Metallelektroden mit dem dazwischenliegenden Glas als Dielektrikum, der ohmsche Widerstand beschreibt die ionische Leitfähigkeit des Glases.

Sowohl die Kapazität C als auch der Widerstand R hängen von der Probengeometrie ab. Ein sinnvoller physikalischer Vergleich unterschiedlicher Proben ist daher nur möglich, wenn beide Größen in spezifische, d.h. geometrieunabhängige Werte, umgerechnet werden. Man führt daher den spezifischen elektrischen Widerstand

$$\rho = R \cdot \frac{A}{d}, \quad (5.4)$$

bzw. die spezifische elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad (5.5)$$

ein. Anstelle der Kapazität betrachtet man die geometrieunabhängige, relative Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon_r = \frac{C}{\epsilon_0} \cdot \frac{d}{A}. \quad (5.6)$$

Die geometrische Kenngröße

$$\kappa = \frac{d}{A}, \quad (5.7)$$

d.h. das Verhältnis von Probendicke und Elektrodenfläche, wird in diesem Zusammenhang als Zellkonstante bezeichnet.

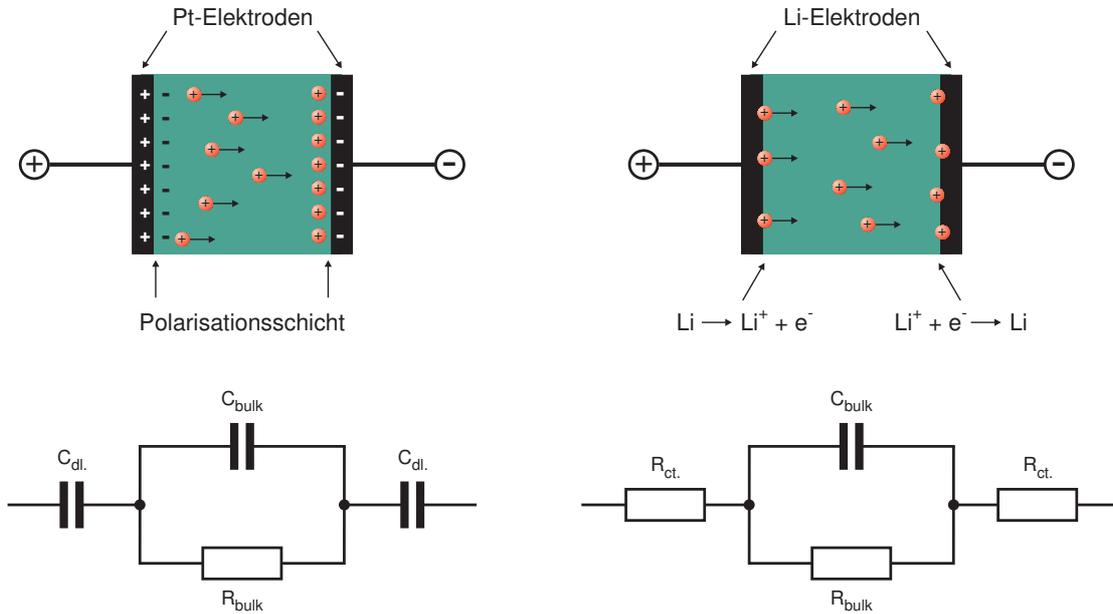


Abbildung 5.4: Lithiumionenleiter, kontaktiert mit blockierenden (links) und nicht-blockierenden Elektroden (rechts). Im Falle der blockierenden Elektroden ist kein Ladungsaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt möglich und es bildet sich eine Polarisationschicht an der Grenzfläche, die durch die Doppelschichtkapazität C_{dl} beschrieben wird. Im Gegensatz dazu ermöglichen die nicht-blockierenden Elektroden einen Ladungstransfer durch die Grenzfläche, charakterisiert durch den Ladungstransferwiderstand R_{ct} .

Untersucht man den makroskopischen, d.h. den langreichweitigen Ladungstransport, spielen Grenzflächenprozesse zwischen Ionenleiter und Elektrode eine entscheidende Rolle. In diesem Zusammenhang unterscheidet man zwischen blockierenden und nicht-blockierenden Elektroden. Am Beispiel eines Lithiumionenleiters soll dieser Unterschied kurz erläutert werden (Abbildung 5.4).

Kontaktiert man den Ionenleiter mit chemisch inerten Metallelektroden (z.B. Platin- oder Goldelektroden), kann eine chemische Reaktion zwischen den Elektroden und den beweglichen Ionen weitestgehend ausgeschlossen werden. Findet innerhalb des Ionenleiters ein makroskopischer Ladungstransport statt, bildet sich in direkter Nachbarschaft zur negativen Elektrode eine positiv geladene Polarisationschicht. Im Falle der positiven Elektrode beobachtet man ein entgegengesetztes Verhalten: Der Ionenleiter verarmt an Lithiumionen und es bildet sich ein negativer Raumladungsbereich, der durch die positive Aufladung der metallischen Elektrode kompensiert wird. An beiden Grenzflächen bildet sich dementsprechend eine Doppelschicht elektrisch geladener Teilchen (die

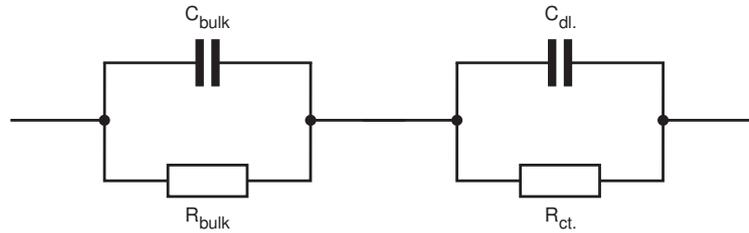


Abbildung 5.5: Ersatzschaltbild eines Ionenleiters kontaktiert mit „realen“ Elektroden.

sogenannte Helmholtzschicht). Sie zeigt ein kapazitives Verhalten, und wird im Ersatzschaltbild durch die Doppelschichtkapazität C_{dl} beschrieben (dl. = double layer).

Sind die Elektroden jedoch in der Lage, eine chemische Reaktion mit den beweglichen Ionen einzugehen, spricht man von nicht-blockierenden Elektroden. Unter idealisierten Bedingungen unterbleibt in diesem Fall die Bildung der Polarisationschicht an den Grenzflächen. Verwendet man z.B. einen Lithiumionenleiter in Kombination mit metallischen Lithiumelektroden, beobachtet man eine Redoxreaktion zwischen den Elektroden und den Lithiumionen: Während an der negativen Elektrode Li^+ -Ionen zu metallischem Lithium reduziert werden, wird an der positiven Elektrode elementares Lithium zu Li^+ oxidiert. Die Folge ist ein Ladungstransfer zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dieser Ladungstransfer durch die Grenzflächen läuft jedoch nicht beliebig schnell ab und ist — wie jede andere chemische Reaktion auch — thermisch aktiviert. Er wird im Ersatzschaltbild in erster Näherung durch einen ohmschen Widerstand R_{ct} beschrieben (ct. = charge transfer). Die Größe dieses Widerstandes, d.h. die Reaktionskinetik an den Grenzflächen, hängt von einer Reihe Faktoren ab, z.B. von der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten, dem Elektrodenmaterial, der Grenzflächenqualität oder der Temperatur.

In elektrischen Messungen beobachtet man nur sehr selten einen vollständig blockierenden oder nicht-blockierenden Charakter der Elektroden. Im Allgemeinen geht man davon aus, dass im Falle „realer“ Elektroden beide Prozesse — Grenzflächenpolarisation und Ladungstransfer durch die Grenzfläche — gleichzeitig ablaufen. Ein Großteil der experimentell beobachteten Grenzflächenprozesse wird daher durch eine Parallelschaltung von R_{ct} und C_{dl} adäquat beschrieben. Da beide R-C Glieder der Grenzflächenreaktion jeweils die gleiche Zeitkonstante

$$\tau = R_{ct} \cdot C_{dl} \quad (5.8)$$

besitzen — identische Elektrodenmaterialien bzw. Grenzflächen vorausgesetzt — werden beide, der Übersicht halber, im Ersatzschaltbild zu einem gemeinsamen parallelen R-C Glied zusammengefasst (Abbildung 5.5).

5.2.2 dc-Messung

Die dc-Messung ist die vermeintlich einfachste Methode, um die Gesamtleitfähigkeit eines Systems aus Ionenleiter und Elektroden zu bestimmen. Dabei wird an die Elektroden der Probe eine Gleichspannung U angelegt, und der resultierende Strom I als Funktion der Zeit t gemessen. Die Leitfähigkeit der Probe ergibt sich daraufhin zu

$$\sigma(t) = \frac{I(t)}{U} \cdot \frac{d}{A}. \quad (5.9)$$

Mit Hilfe dieser Technik ist es jedoch lediglich möglich, die Leitfähigkeit des gesamten Probensystems, bestehend aus Ionenleiter und den beiden Elektroden, zu bestimmen. Hierzu zwei Beispiele:

- Im Falle nicht-blockierender Elektroden setzt sich der Gesamtwiderstand zusammen aus dem Widerstand des Ionenleiters und dem Ladungstransferwiderstand

$$R = R_{\text{bulk}} + R_{\text{ct}},$$

d.h. die dc-Messung erlaubt keine separate Bestimmung von R_{bulk} oder R_{ct} .

- Besitzen die Elektroden blockierenden Charakter, so wird sich zunächst die Doppelschichtkapazität an den beiden Grenzflächen über den Volumenwiderstand des Ionenleiters aufladen. Der Anfangswiderstand der Probe wird daher ausschließlich durch den Elektrolyten bestimmt

$$R(t = 0) = R_{\text{bulk}}.$$

Hat sich zu einem späteren Zeitpunkt die Polarisationschicht vollständig ausgebildet, findet kein weiterer Stromfluss durch die Probe mehr statt, da der Ladungstransfer durch die Grenzfläche unterbunden ist

$$R(t = \infty) = \infty.$$

Aussagen über die Einzelprozesse, also z.B. über die Leitfähigkeit des Ionenleiters oder den Ladungstransferwiderstand, sind mit der dc-Technik nicht möglich. Um hier genauer differenzieren zu können, verwendet man die Impedanzspektroskopie [52].

5.2.3 ac-Messung

Bei der Impedanzspektroskopie wird an die Probe eine Wechselspannung konstanter Amplitude angelegt, und die Impedanz Z , d.h. der komplexe spezifische Widerstand, als Funktion der Frequenz ν gemessen

$$Z(\nu) = |Z(\nu)| \cdot e^{i\phi(\nu)}. \quad (5.10)$$

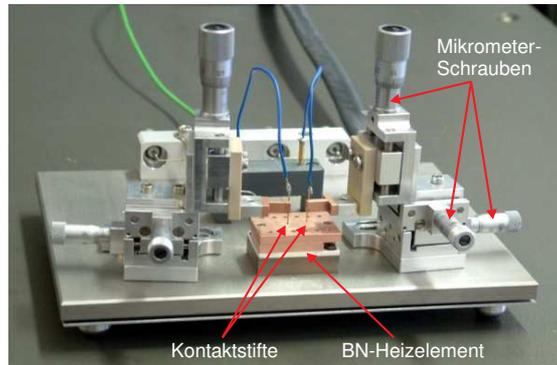


Abbildung 5.6: Zur elektrischen Kontaktierung der Dünnschichtproben werden zwei gefederte, goldbeschichtete Kontaktstifte verwendet, die mit Hilfe von Mikrometerschrauben positioniert werden. Die Probe liegt während der Messung auf einer Kupferplatte, deren Temperatur zwischen 30 und 350°C variiert werden kann.

Auf diese Weise liefert die ac-Technik, neben dem Amplitudenverhältnis von Strom und Spannung $|Z|$, eine zusätzliche Phaseninformation ϕ , die über die dc-Technik nicht zugänglich ist.

Um die Impedanz der gesputterten Glasschichten zu messen, wurde ein kommerzielles Impedanzspektrometer (Agilent HP4192 LF) verwendet. Die Kontaktierung der Proben erfolgte über einen selbst-konstruierten Probenhalter (Abbildung 5.6): Zwei gefederte, goldbeschichtete Kontaktstifte (Bürklin 11H5560) stellen die elektrische Verbindung zu den Elektroden der Dünnschichtproben her. Sie können mit Hilfe von Mikrometertrieben präzise positioniert werden, und ermöglichen die zuverlässige Kontaktierung der teilweise sehr kleinen Deckelektroden. Um die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit genauer untersuchen zu können, liegt die Probe während der Messung auf einer Kupferplatte, deren Temperatur mit Hilfe eines Bornitrid-Heizelements (Tectra HTR1001) zwischen 30 und 350°C eingestellt werden kann, bei einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Da die Impedanz als komplexe Zahl eine zweidimensionale Größe darstellt, die von der Frequenz als freiem Parameter abhängt, liefert die Impedanzspektroskopie als Ergebnis einen dreidimensionalen Datensatz. Entsprechend gibt es verschiedene Möglichkeiten der zweidimensionalen Darstellung der Messergebnisse [52], von denen drei, relativ häufig verwendete, in Abbildung 5.7 gezeigt sind.

- Im *Nyquist*-Diagramm (auch *Cole-Cole*-Diagramm genannt) wird der negative Imaginärteil der Impedanz ($-Z''$) gegen den Realteil (Z') aufgetragen. Die Frequenz ist als implizite Größe aus dem Diagramm nicht direkt ablesbar.

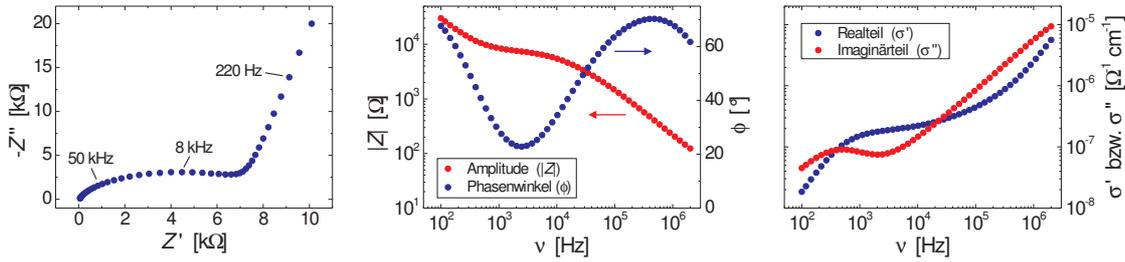


Abbildung 5.7: Drei verschiedene Möglichkeiten das Ergebnis einer Impedanzmessung grafisch darzustellen. Gezeigt sind das Nyquist-Diagramm (links), das Bode-Diagramm (mitte) und das Leitfähigkeitsspektrum (rechts) einer 100 nm dicken $0.20\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Schicht, gemessen bei 150°C .

- Im Bode-Diagramm sind der Betrag der Impedanz $|Z|$ und ihr Phasenwinkel ϕ als Funktion der Frequenz ν dargestellt. Für $|Z|$ und ν wird dabei jeweils eine logarithmische Skalierung gewählt; ϕ dagegen wird linear aufgetragen.
- Das Leitfähigkeitsspektrum zeigt in doppellogarithmischer Darstellung den Realteil σ' und den Imaginärteil σ'' der spezifischen Leitfähigkeit als Funktion der Frequenz.

In dieser Arbeit wird zur Auswertung der Impedanzmessungen, neben dem Leitfähigkeitsspektrum, hauptsächlich das Nyquist-Diagramm verwendet. Auf beide Diagrammtypen soll daher hier kurz näher eingegangen werden.

5.2.4 Das Nyquist-Diagramm

Das Impedanzverhalten einer Probe, deren Ersatzschaltbild bekannt ist, lässt sich mit Hilfe einfacher Regeln berechnen [53]: Im Falle einer Serienschaltung addieren sich die Impedanzen der Einzelemente zur Gesamtimpedanz. Im Falle einer Parallelschaltung werden ihre Admittanzen addiert, und die Summe anschließend invertiert

$$Z = \sum_{k=1}^m Z_k \quad (\text{Serienschaltung}) \quad (5.11)$$

$$Z = \left(\sum_{k=1}^m Z_k^{-1} \right)^{-1} \quad (\text{Parallelschaltung}). \quad (5.12)$$

Eine Übersicht über die Impedanz- und Admittanzfunktionen der gebräuchlichsten Standardelemente ist in Tabelle 5.1 gezeigt.

Alle diese Standardelemente, bzw. Serien- oder Parallelschaltungen aus ihnen, zeigen in der komplexen Ebene, d.h. in der Nyquist-Darstellung, einen charakteristischen Kurvenverlauf (Abbildung 5.8). Zur Beschreibung elektrochemischer Prozesse wird, neben

Element	Impedanz (Z)	Admittanz (Y)
Ohmscher Widerstand (R)	R	$1/R$
Kapazität (C)	$(i\omega C)^{-1}$	$i\omega C$
Induktivität (L)	$i\omega L$	$(i\omega L)^{-1}$
Constant-Phase Element (CPE)	$Q^{-1}(i\omega)^{-n}$	$Q(i\omega)^n$

Tabelle 5.1: Impedanz- und Admittanzfunktionen der einzelnen Standardelemente.

den Einzelementen R und C , relativ häufig eine Parallelschaltung aus ohmschem Widerstand und Kondensator verwendet (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die Impedanz eines solchen R-C Gliedes lautet

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} &= \frac{1}{R} + i\omega C \\ \Rightarrow Z &= \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \cdot \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Gleichung (5.13) ist die Parameterdarstellung eines Halbkreises in der komplexen Ebene mit Radius $R/2$ und Mittelpunkt $(R/2, 0)$. Bezeichnet man mit ω''_{\max} die Kreisfrequenz im Maximum des Halbkreises, so gilt

$$\begin{aligned} Z' &\stackrel{!}{=} -Z'' \\ \Rightarrow C &= \frac{1}{\omega''_{\max} R}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Nachdem der Widerstand aus dem Schnittpunkt zwischen Halbkreis und reeller Achse ermittelt wurde, kann die Kapazität aus der Maximumsbedingung (5.14) berechnet werden.

Das Constant-Phase Element

Die relativ einfache Vorstellung, dass sich elektrochemische Prozesse durch Standardelemente, wie z.B. durch einen ohmschen Widerstand oder einen Kondensator präzise beschreiben lassen, wird in der Regel durch experimentelle Beobachtungen nicht bestätigt. Zum einen zeigen dissipative Prozesse — wie z.B. die Ionendynamik — im Gegensatz zum frequenzunabhängigen ohmschen Widerstand in der Realität sehr wohl eine Frequenzabhängigkeit [32, 42], zum anderen beobachtet man, dass kapazitive Prozesse — wie z.B. die Doppelschichtkapazität — im Gegensatz zum idealen Kondensator eine Phasenverschiebung $|\phi| < 90^\circ$ aufweisen [54].

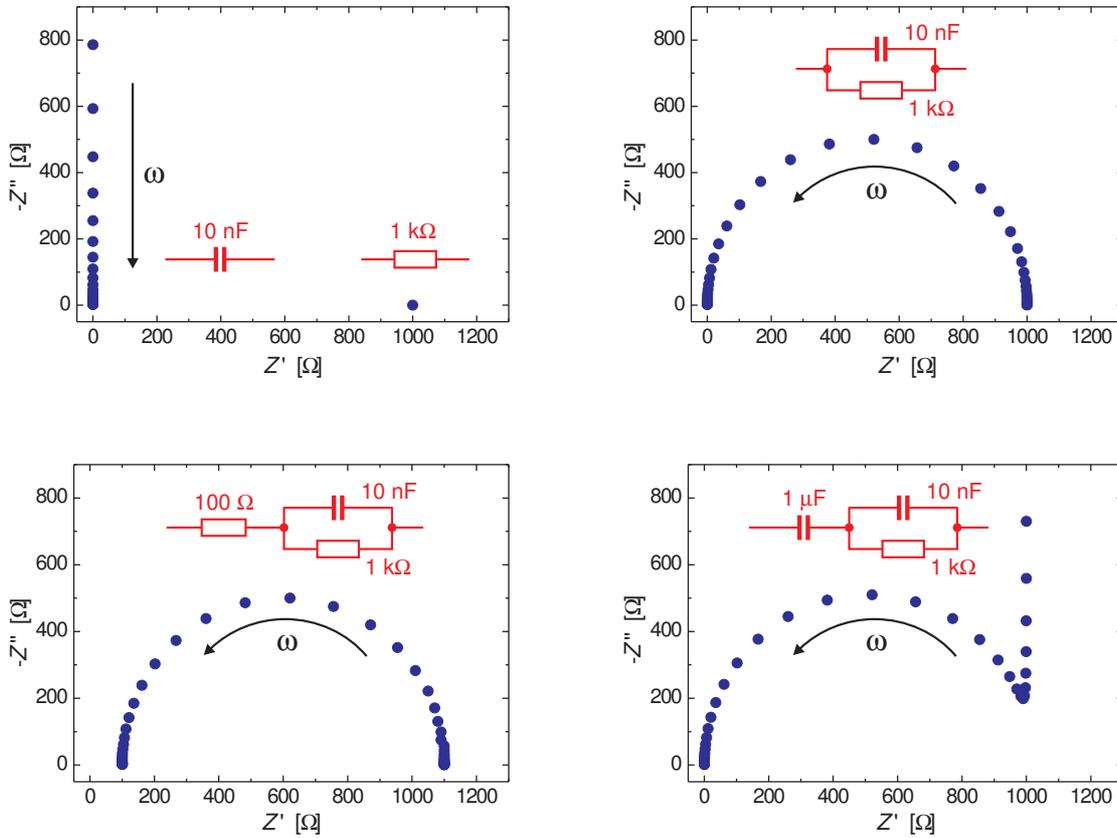


Abbildung 5.8: Parameterdarstellung der Impedanz in der komplexen Zahlenebene. Die Pfeile zeigen in Richtung steigender Frequenz. Oben, links: Während die Impedanz des Kondensators rein imaginär ist, zeigt der ohmsche Widerstand nur einen frequenzunabhängigen Realteil. Oben, rechts: Aus der Parallelschaltung beider Elemente folgt ein Halbkreis mit Radius $R/2$ und Mittelpunkt $(R/2, 0)$. Unten, links: Schaltet man ein R-C Glied in Serie mit einem ohmschen Widerstand, so wird der Halbkreis um den Betrag des Serienwiderstandes nach rechts verschoben. Unten, rechts: Bei der Serienschaltung von R-C Glied und Kondensator folgt dem Halbkreis des R-C Gliedes im Bereich niedriger Frequenzen die kapazitive Impedanz des Serienkondensators.

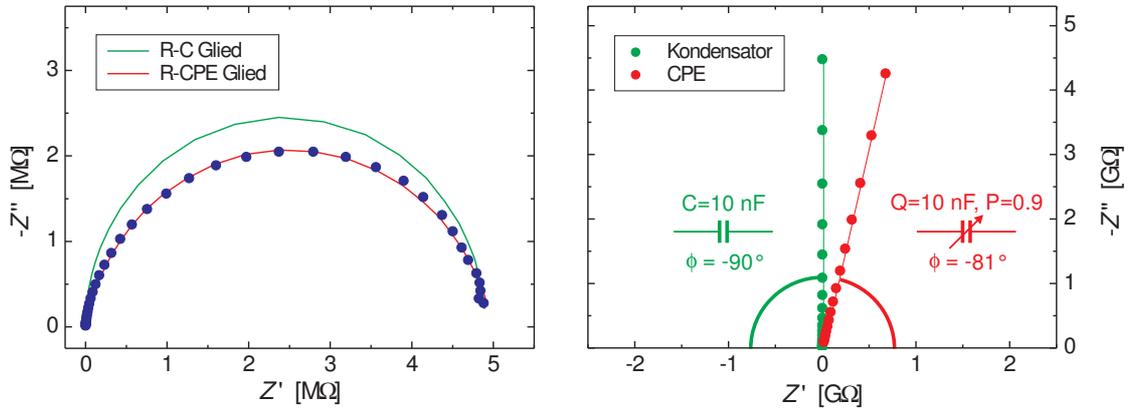


Abbildung 5.9: Links: Impedanzmessung an einem massiven $0.20\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Glas bei 240°C . Zur theoretischen Beschreibung sind die Kurvenverläufe zweier unterschiedlicher Ersatzschaltbilder gezeigt: R-C Glied (grüne Kurve) und R-CPE Glied (rote Kurve). Rechts: Vergleich zwischen einem idealen Kondensator ($\phi = -90^\circ$) und einem Constant-Phase Element ($\phi = -81^\circ$).

Insbesondere die Abweichung zwischen idealem und realem kapazitivem Verhalten hat einen entscheidenden Einfluss auf die Interpretation der Impedanzmessungen, wie in Abbildung 5.9 (links) gezeigt ist.

Um die Messergebnisse dennoch quantitativ beschreiben zu können, führt man ein kapazitives Element mit variabler, frequenzunabhängiger Phasenverschiebung ein, das sogenannte *Constant-Phase Element* (CPE). Seine Impedanz ist definiert als [55]

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q} \cdot \frac{1}{(i\omega)^n} \quad \text{mit } 0 \leq n \leq 1. \quad (5.15)$$

Q bezeichnet man als Amplitude des CPE, n als Phasenparameter. Für $n = 1$ ist die Impedanz des CPE rein (negativ) imaginär, d.h. es verursacht eine Phasenverschiebung von -90° . Setzt man zusätzlich $Q = C$, ergibt sich die Impedanz eines idealen Kondensators. Für den allgemeineren Fall $n < 1$ beträgt die Phasenverschiebung $-90^\circ \leq \phi \leq 0^\circ$, d.h. im Nyquist-Diagramm bildet die Impedanzkurve einen spitzen Winkel mit der reellen Achse (Abbildung 5.9, rechts). Dementsprechend zeigt die Parallelschaltung von CPE ($n < 1$) und ohmschem Widerstand in der komplexen Ebene keinen Halbkreis mit Mittelpunkt $(R/2, 0)$ sondern einen Halbkreis dessen Mittelpunkt unterhalb der reellen Achse liegt [56]

$$Z = \left(\frac{1}{R} + Q \cdot (i\omega)^n \right)^{-1}. \quad (5.16)$$

Obwohl die Ergebnisse vieler Impedanzmessungen durch ein Constant-Phase Element wesentlich besser beschrieben werden als durch einen idealen Kondensator (Abbildung

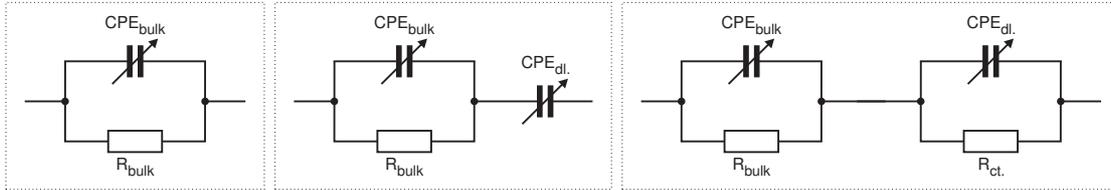


Abbildung 5.10: Übersicht über die verschiedenen Ersatzschaltbilder, die in dieser Arbeit zur quantitativen Auswertung der Impedanzmessungen verwendet werden.

5.9, links), ist die Ursache für das Constant-Phase Verhalten in der Literatur umstritten. Ein weit verbreiteter Erklärungsansatz geht z.B. davon aus, dass Rauigkeiten an der Grenzfläche zwischen Ionenleiter und Elektrode zu diesem Verhalten beitragen [54,57,58].

Die Phase Q des CPE lässt sich nicht direkt mit der Kapazität C eines idealen Kondensators gleichsetzen. Dies wird aus dem Vergleich der Einheiten beider Größen deutlich

$$[C] = \Omega^{-1} \text{s} = \text{F}$$

$$[Q] = \Omega^{-1} \text{s}^n =: \tilde{\text{F}}$$

Um dennoch quantitative Aussagen über die gemessenen Kapazitäten machen zu können, kann die „wahre“ Kapazität eines CPE aus dessen Amplitude Q und Phasenparameter n berechnet werden [55, 59]

$$C = Q \cdot (\omega''_{\max})^{n-1} \quad (5.17)$$

$$C = Q^{1/n} \cdot R^{(1/n-1)}. \quad (5.18)$$

Wobei ω''_{\max} die Kreisfrequenz im Maximum des Halbkreises bezeichnet.

Numerische Auswertung

Um die Ergebnisse der Impedanzmessungen auszuwerten, werden die einzelnen Nyquist-Diagramme quantitativ analysiert. Anhand des Kurvenverlaufs, bzw. charakteristischer Merkmale der Diagramme, wird ein Ersatzschaltbild aufgestellt, das den unterschiedlichen Bereichen des Diagramms physikalische Prozesse zuordnet. Im Wesentlichen werden im Rahmen dieser Arbeit drei unterschiedliche Schaltbilder verwendet, die in Abbildung 5.10 gezeigt sind.

- *Abbildung 5.10, links:* R-CPE Glied zur Beschreibung der Volumenleitfähigkeit des Ionenleiters. Grenzflächenprozesse werden vollständig vernachlässigt

$$Z = \left(\frac{1}{R_{\text{bulk}}} + Q_{\text{bulk}} \cdot (i\omega)^{n_{\text{bulk}}} \right)^{-1}. \quad (5.19)$$

- *Abbildung 5.10, mitte:* Berücksichtigt man zusätzlich die Grenzflächenreaktionen zwischen Elektrode und Ionenleiter, so wird die Doppelschichtkapazität im Falle blockierender Elektroden durch ein zusätzliches, serielles CPE beschrieben

$$Z = \left(\frac{1}{R_{\text{bulk}}} + Q_{\text{bulk}} \cdot (i\omega)^{n_{\text{bulk}}} \right)^{-1} + Q_{\text{dl}} \cdot (i\omega)^{n_{\text{dl}}}. \quad (5.20)$$

- *Abbildung 5.10, rechts:* Beobachtet man neben der Volumenleitfähigkeit des Ionenleiters zusätzliche einen Ladungstransfer zwischen dem Ionenleiter und den Elektroden, wird als Ersatzschaltbild eine Serienschaltung zweier R-CPE Glieder verwendet

$$Z = \left(\frac{1}{R_{\text{bulk}}} + Q_{\text{bulk}} \cdot (i\omega)^{n_{\text{bulk}}} \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{\text{ct}}} + Q_{\text{dl}} \cdot (i\omega)^{n_{\text{dl}}} \right)^{-1}. \quad (5.21)$$

Mit Hilfe eines selbstprogrammierten MatLab-Skripts wird die Impedanzfunktion des entsprechenden Ersatzschaltbildes an die Datenpunkte des Nyquist-Diagramms angepasst. Der dreidimensionale Fitalgorithmus arbeitet nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, und basiert auf der in MatLab implementierten Funktion *lsqcurvefit* [60].

5.2.5 Das Leitfähigkeitsspektrum

Folgt man dem Konzept des komplexen elektrischen Widerstandes, so lässt sich auch die komplexe elektrische Leitfähigkeit in Real- und Imaginärteil zerlegen

$$\sigma' = + \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \cdot \frac{d}{A} \quad (5.22)$$

$$\sigma'' = - \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \cdot \frac{d}{A}. \quad (5.23)$$

Aufgrund seines dissipativen Charakters wird der Ladungstransport in Ionenleitern durch den Realteil der spezifischen Leitfähigkeit σ' beschrieben [61]. Im Leitfähigkeitsspektrum trägt man dementsprechend in doppellogarithmischer Skalierung σ' als Funktion der Frequenz ν auf (Abbildung 5.11). Im Allgemeinen beobachtet man — je nach Messtemperatur — im Bereich niedriger Frequenzen das charakteristische dc-Plateau, das den langreichweitigen Ionentransport beschreibt, und die Gleichstromleitfähigkeit des Ionenleiters σ_{dc} definiert. Im Ersatzschaltbild entspricht diese Gleichstromleitfähigkeit dem Widerstand R_{bulk}

$$\sigma_{\text{dc}} = \frac{1}{R_{\text{bulk}}} \cdot \frac{d}{A}. \quad (5.24)$$

Bei stetiger Erhöhung der Signalfrequenz zeigt sich der frequenzabhängige Charakter der Ionenleitfähigkeit in Form des Dispersionsbereiches. Der Übergang zwischen dc-Plateau und Dispersionsbereich ist durch die sogenannte Onset-Frequenz definiert [62, 63]

$$\sigma'(\nu_{\text{Onset}}) = 2 \cdot \sigma_{\text{dc}}.$$

Im Bereich hoher Temperaturen, bzw. sehr niedriger Frequenzen, beeinflussen unter Umständen Grenzflächeneffekte die elektrische Leitfähigkeit. Der Probenwiderstand setzt sich in diesem Fall zusammen aus dem Volumenwiderstand des Ionenleiters und dem Ladungstransferwiderstand. Die Leitfähigkeit fällt dementsprechend im niedrigen Frequenzbereich unter den Wert der Gleichstromleitfähigkeit ab.

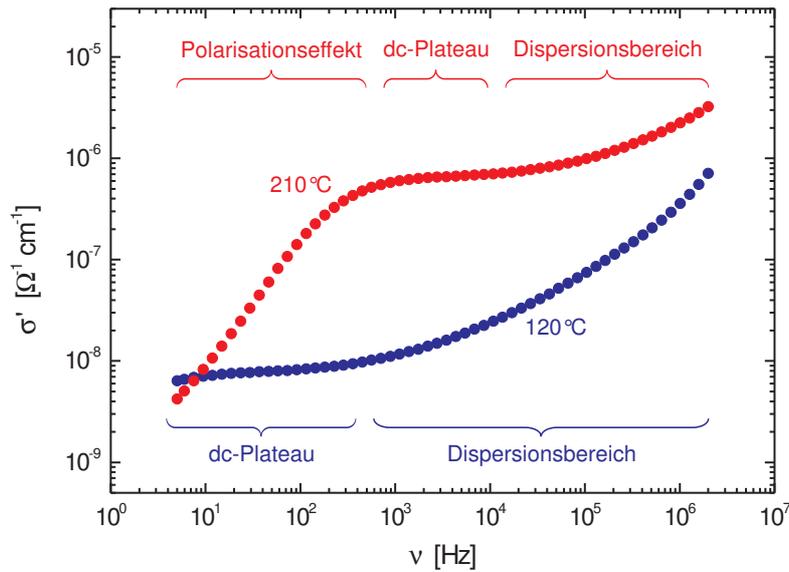


Abbildung 5.11: Leitfähigkeitsisothermen einer 0.20 Li₂O · 0.80 B₂O₃ Schicht. Bei 120°C beobachtet man im unteren Frequenzbereich das dc-Plateau, an das sich bei höheren Frequenzen der Dispersionsbereich anschließt. Bei 210°C ist zusätzlich die Elektrodenspolarisation sichtbar.

6 Experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen dieses Kapitels werden die Ergebnisse der TEM- und der Leitfähigkeitsmessungen an den Alkaliborat- und Alkalisilikatgläsern zusammengefasst. Um einen direkten quantitativen Vergleich zwischen den massiven und den gesputterten Gläsern zu ermöglichen, wurden sowohl die dünnen Glasschichten als auch die Targetmaterialien experimentell untersucht. Dementsprechend werden im Folgenden zunächst die Resultate der Messungen an den Massivgläsern gezeigt, bevor anschließend näher auf die Messergebnisse eingegangen wird, die an den sputterdeponierten Dünnschichtgläsern gefunden wurden. Eine genauere Interpretation der experimentellen Daten, bzw. eine Gegenüberstellung der verschiedenen Gläser, wird zu einem späteren Zeitpunkt, in den Kapiteln 7 und 8 geliefert.

6.1 Massivgläser

Elektronenmikroskopie

Zur TEM Charakterisierung der massiven Gläser war keine aufwendige Querschnittspräparation notwendig. Stattdessen wurden zunächst aus dem Ausgangsmaterial Glaszylinder ($\varnothing \approx 3$ mm) ausgeschnitten, die mechanisch mit SiC Papier auf eine Dicke von etwa $50 \mu\text{m}$ abgeschliffen wurden. Um die Proben weiter zu dünnen, wurden sie anschließend bis zu einer Restdicke von etwa $20 \mu\text{m}$ mechanisch gedimplet, und im letzten Schritt mit 5 keV Argonionen beschossen (vgl. Abschnitt 5.1.1).

Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung der Lithium- und Natriumboratschichten liegt, konzentrierten sich die zeitaufwendigen TEM Untersuchungen ebenfalls auf diese beiden Glassysteme. Ein Vergleich zwischen gesputterter Schicht und massivem Glas mittels analytischer Elektronenmikroskopie erfolgte jedoch lediglich für die Natriumborate, da nur hier eine quantitative Analyse aller drei chemischer Elemente (Bor, Sauerstoff und Natrium) möglich ist. Im Falle der Lithiumborate erweist sich die Quantifizierung des Lithiums als relativ schwierig. Dies hat im Wesentlichen drei Gründe:

- Aufgrund ihrer geringen Atommasse emittieren angeregte Lithiumatome hauptsächlich Auger-Elektronen und nur zu einem geringen Anteil Röntgenquanten.
- Die charakteristische Röntgenenergie von Lithium ist mit 52 eV extrem gering. Aufgrund von Absorptionsverlusten, beim Passieren des Eintrittsfensters des Detektors, können sie im EDX nicht detektiert werden.

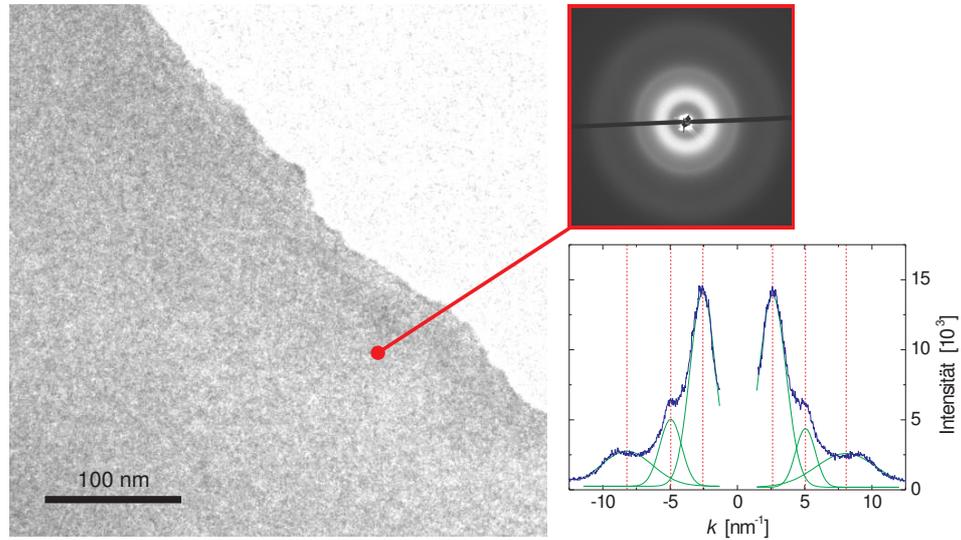


Abbildung 6.1: TEM Untersuchung eines massiven $0.20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Glases. Weder in der Hellfeldabbildung, noch im Beugungsbild sind Anzeichen kristalliner Phasen zu erkennen. Das Intensitätsprofil des Beugungsbildes zeigt drei Intensitätsmaxima. Die Gaußkurven, die an die einzelnen Maxima angepasst wurden, sind ebenfalls eingezeichnet.

- Die Absorptionskante von Lithium fällt mit 52eV direkt in den Bereich der Plasmonenanregung. Eine zuverlässige Quantifizierung mittels EELS ist, aufgrund fehlender Modelle zur Untergrundanpassung im Plasmonenbereich, vor allem aber aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses in diesem Energieverlustbereich, nicht möglich.

Zur quantitativen chemischen Analyse der Natriumboratgläser hingegen können beide Spektroskopiemethoden eingesetzt werden. Sauerstoff und Natrium sind mit charakteristischen Energien von 523 eV bzw. 1041 eV sowohl im EDX- als auch im EELS-Spektrum quantitativ nachweisbar. Bor besitzt mit 185 eV eine relativ geringe charakteristische Röntgenenergie, und ist in EDX Messungen schwer zu analysieren; im EELS Spektrum liegt die Absorptionskante von Bor aber bereits außerhalb des Plasmonenbereiches, und lässt sich zuverlässig quantifizieren.

Abbildung 6.1 zeigt zunächst ein TEM Bild eines massiven $0.20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Glases. Es sind keinerlei kristallinen Bereiche zu erkennen, d.h. das Glas liegt im amorphen Zustand vor. Das Beugungsbild bestätigt diese Beobachtung: Man erkennt lediglich drei diffuse Beugungsringe, die anhand des Intensitätsprofils identifiziert werden können. Nähert man die einzelnen Intensitätsmaxima mathematisch durch eine Gaußkurve

$$I = \frac{\bar{A}}{\bar{s} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \left(\frac{k - k_0}{\bar{s}}\right)^2\right), \quad (6.1)$$

Beugungsring	$k_0[\text{nm}^{-1}]$	$\bar{s}[\text{nm}^{-1}]$	$\bar{A}[\text{nm}^{-1}]$
1	2.59 ± 0.02	1.94 ± 0.06	33515 ± 1844
2	5.01 ± 0.04	1.54 ± 0.05	8717 ± 864
3	8.15 ± 0.14	4.15 ± 0.88	12730 ± 5291

Tabelle 6.1: *Quantitative Analyse des Beugungsbildes aus Abbildung 6.1.*

so lassen sich die Position k_0 , die Halbwertsbreite \bar{s} und die Fläche \bar{A} jedes einzelnen Peaks quantitativ bestimmen. Die Mittelwerte der Fitparameter der jeweiligen beiden Gaußpeaks eines Beugungsringes sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Ein EELS Spektrum des $0.20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Glases ist in Abbildung 6.2 gezeigt.

Vier Absorptionskanten sind zu erkennen: Bor, Sauerstoff, Natrium und Kohlenstoff. Die Kohlenstoffkante beobachtet man in praktisch jedem Spektrum, bedingt durch eine Kontamination der Probenoberfläche, z.B. aufgrund schlechter Vakuumbedingungen. Die Kanten von Bor, Sauerstoff und Natrium sind klar zu identifizieren, und werden für eine quantitative chemische Analyse des Glases verwendet. Das Ergebnis dieser, so wie das drei weiterer EELS Analysen, zeigt Tabelle 6.2. Zusätzlich ist die nominale Atomkonzentration angegeben, die aus der Stöchiometrie des Targets berechnet wurde. Man findet eine weitestgehende Übereinstimmung des Mittelwertes der vier Analysen mit der Nominalkonzentration des Glases. Lediglich die Natriumkonzentration zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit eine geringe Abweichung von etwa 5%, was entweder am relativ ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis der Natriumkante, oder an Ungenauigkeiten bei der Targetpräparation liegen kann. Dennoch wird die Sollkonzentration des Glastargets durch die EELS Analysen im Wesentlichen bestätigt.

Impedanzspektroskopie

Um die Leitfähigkeit der massiven Gläser zu bestimmen, wurde jeweils ein Glaszylinder ($\varnothing \approx 10 \text{ mm}$, $d \approx 1 \text{ mm}$) präpariert, dessen polierte Stirnseiten mit Silberkontakten besputtert wurden (siehe z.B. [64]). Die Impedanz der Proben wurde anschließend im Temperaturbereich zwischen 150 und 350°C , bzw. im Frequenzbereich zwischen 5 Hz und 2 MHz , gemessen. Um ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wurde mit einer Amplitude von 1 V gearbeitet.

Abbildung 6.3 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Impedanzmessung am $0.20 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Glas bei drei verschiedenen Temperaturen. Im Nyquist-Diagramm beobachtet man jeweils einen Halbkreis mit Zentrum unterhalb der reellen Achse, den man durch eine Parallelschaltung aus ohmschem Widerstand und CPE beschreibt. Passt man an die Messpunkte der einzelnen Temperaturen Gleichung (5.19) an, so findet man als Fitparameter:

$$T = 240^\circ\text{C} : \quad R_{\text{bulk}} = 4.9 \text{ M}\Omega, \quad Q_{\text{bulk}} = 25.1 \text{ p}\tilde{\text{F}}, \quad n_{\text{bulk}} = 0.89 \quad \Rightarrow \quad C_{\text{bulk}} = 7.8 \text{ pF}$$

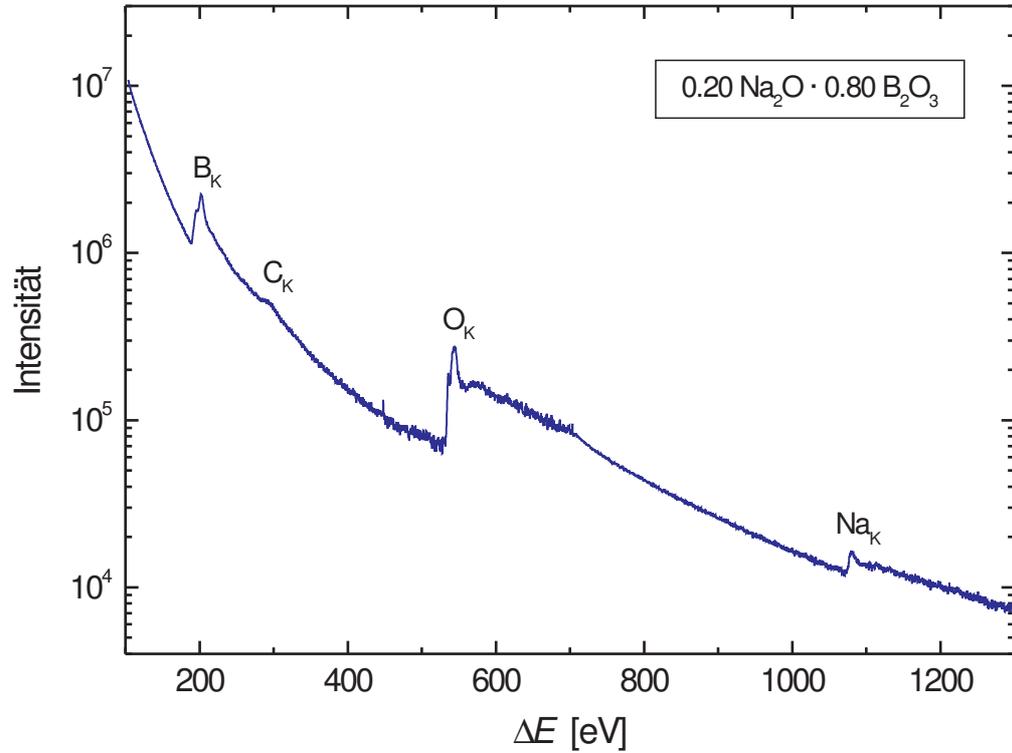


Abbildung 6.2: EELS Spektrum des massiven $0.20\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Glases. Neben den Absorptionskanten von Bor, Sauerstoff und Natrium, ist zusätzlich die Kohlenstoffkante sichtbar — verursacht durch eine Kontamination der Probenoberfläche.

	$c(\text{B})$ [atm.-%]	$c(\text{O})$ [atm.-%]	$c(\text{Na})$ [atm.-%]
Analyse 1	32.6 ± 3.9	58.7 ± 7.1	8.7 ± 1.1
Analyse 2	30.3 ± 3.7	62.9 ± 7.7	6.8 ± 0.8
Analyse 3	36.1 ± 4.4	56.4 ± 6.8	7.5 ± 0.9
Analyse 4	38.5 ± 4.7	55.8 ± 6.7	6.1 ± 0.7
<i>Mittelwert</i>	34.4 ± 4.2	58.5 ± 7.1	7.3 ± 0.9
<i>Einwaage</i>	34.8	56.5	8.7

Tabelle 6.2: Ergebnisse der EELS Analysen des massiven $0.20\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Glases.

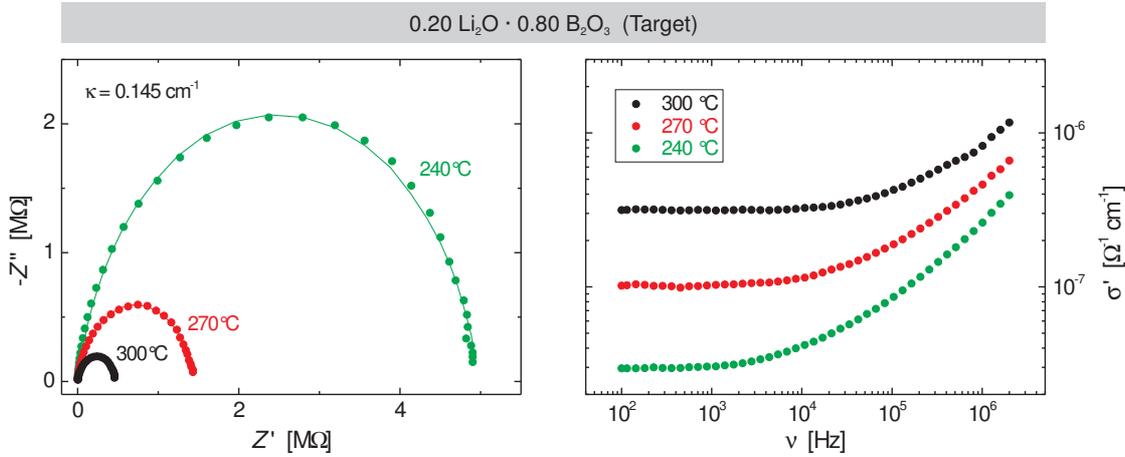


Abbildung 6.3: Impedanzmessung an einem massiven $0.20 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Glas. Gezeigt sind die Nyquist-Diagramme (links) und die Leitfähigkeitsspektren (rechts) bei 240, 270 und 300 °C. Zur quantitativen Beschreibung der Nyquist-Diagramme wurde als Ersatzschaltbild eine Parallelschaltung aus ohmschem Widerstand und CPE verwendet.

$$T = 270^\circ\text{C} : \quad R_{\text{bulk}} = 1.4 \text{ M}\Omega, \quad Q_{\text{bulk}} = 30.3 \text{ p}\tilde{\text{F}}, \quad n_{\text{bulk}} = 0.88 \quad \Rightarrow \quad C_{\text{bulk}} = 7.8 \text{ pF}$$

$$T = 300^\circ\text{C} : \quad R_{\text{bulk}} = 0.5 \text{ M}\Omega, \quad Q_{\text{bulk}} = 30.6 \text{ p}\tilde{\text{F}}, \quad n_{\text{bulk}} = 0.89 \quad \Rightarrow \quad C_{\text{bulk}} = 7.7 \text{ pF}.$$

Aus den Werten für Q und n wurde nach Gleichung (5.18) die Kapazität der Glasprobe C_{bulk} bestimmt.

Das Leitfähigkeitsspektrum zeigt ebenfalls die typischen Merkmale eines ionenleitenden Glases. Im unteren Frequenzbereich beobachtet man das frequenzunabhängige dc-Plateau, an das sich bei höheren Frequenzen der frequenzabhängige Dispersionsbereich anschließt.

Sowohl im Nyquist-Diagramm als auch im Leitfähigkeitsspektrum sind ausschließlich Merkmale der Ionendynamik im Volumen des Glases sichtbar. Polarisierungseffekte an den Elektroden, die man im niedrigen Frequenzbereich erwartet, sind nicht zu erkennen. Sie liegen außerhalb des experimentell zugänglichen Frequenzbereiches.

Aus den temperaturabhängigen Widerständen $R(T)$, die aus den Nyquist-Diagrammen ermittelt werden, berechnet man die spezifischen Gleichstromleitfähigkeiten $\sigma_{\text{dc}}(T)$. Das Produkt $\sigma_{\text{dc}} \cdot T$ ist nach Gleichung (3.7) Arrhenius-aktiviert, mit der Aktivierungsenthalpie ΔH und dem präexponentiellen Faktor C_0 . Abbildung 6.4 zeigt das Arrheniusdiagramm mit den Messergebnissen aller sieben Massivgläser. Man findet für jede Glaszusammensetzung das Arrheniusgesetz bestätigt. Die entsprechenden Arrheniusparameter finden sich im Anhang in Tabelle A.1.

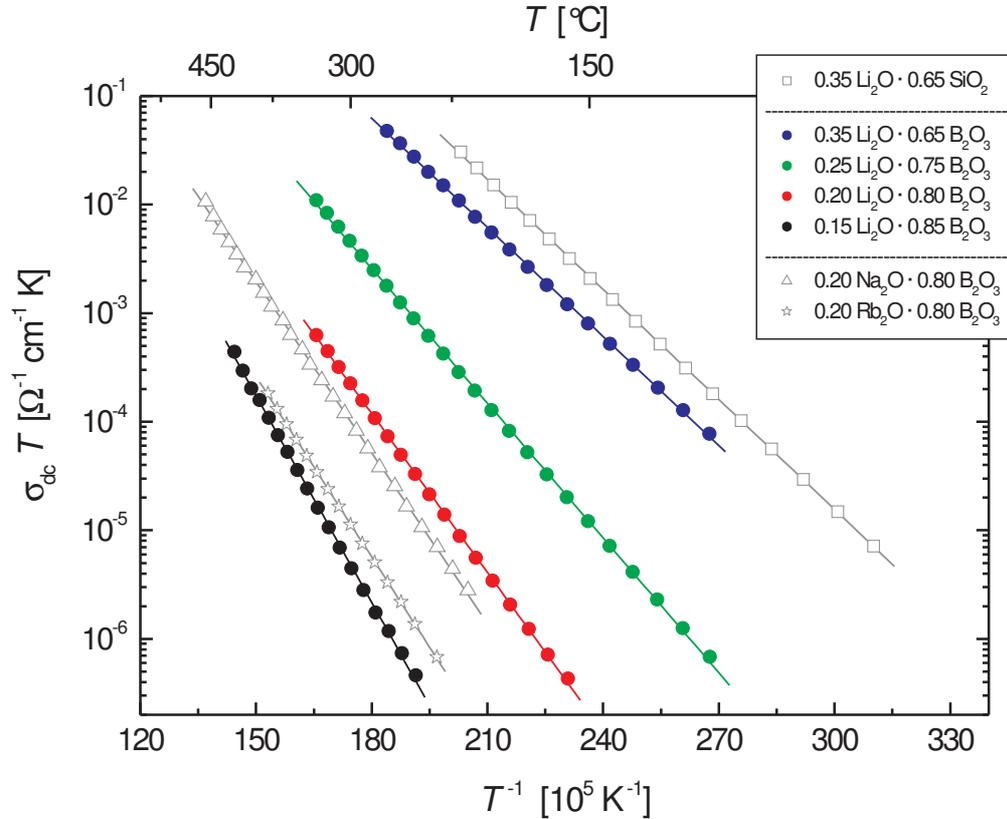


Abbildung 6.4: Arrheniusbeziehungen der verschiedenen Glastargets. Die Aktivierungsenthalpien und die präexponentiellen Faktoren sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

6.2 Dünnschichtgläser

Mit Hilfe der Sputtertechnik wurden Glasschichten unterschiedlicher Dicke und Stöchiometrie hergestellt, die anschließend mittels Impedanzspektroskopie und Elektronenmikroskopie untersucht wurden. Die Messergebnisse sind in den folgenden Abschnitten zusammengefasst, aufgeschlüsselt nach der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Glasschichten.

6.2.1 Na₂O–B₂O₃

Die Natriumboratschichten wurden im Dickenbereich zwischen 143 und 605 nm hergestellt. Die elektrische Kontaktierung der Schichten erfolgte durch Silberelektroden (vgl. Abbildung 4.2). Kurzschlüsse zwischen beiden Elektroden limitierten die minimale Dicke der Glasschichten, so dass eine Dickenreduktion unterhalb von 143 nm nicht möglich war.

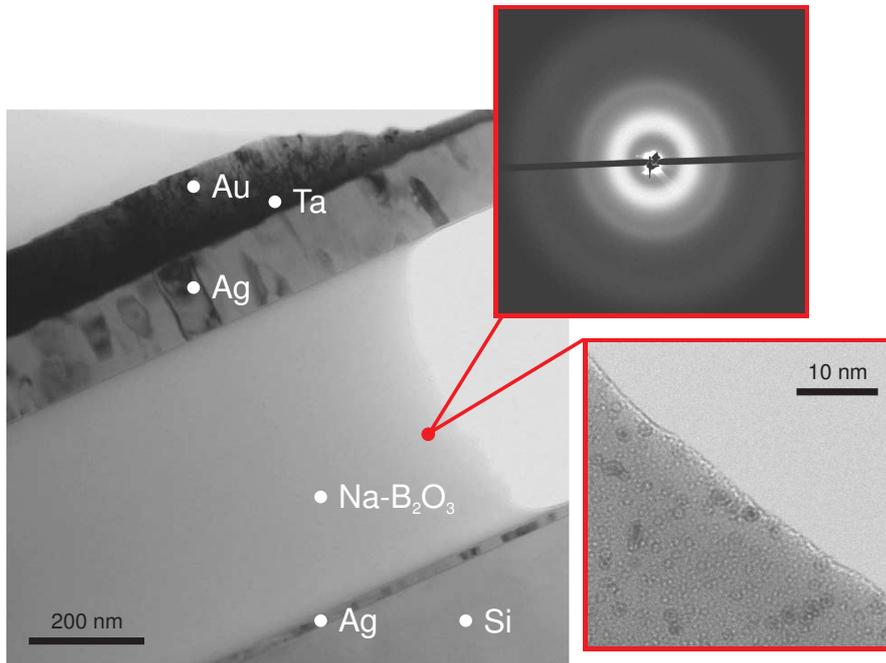


Abbildung 6.5: Querschnitt einer 562nm dicken $0.20\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Schicht, deponiert zwischen zwei metallischen Elektroden. Neben der Übersichtsabbildung sind zusätzlich ein Hochauflösungs- und ein Beugungsbild der Glasschicht gezeigt.

Für die TEM Untersuchungen wurden Querschnittsproben der einzelnen Dünnschichtgläser hergestellt. Abbildung 6.5 zeigt das TEM-Bild einer solchen Probe. Zu erkennen sind die untere, 10 nm dicke Silberelektrode, die etwa 560 nm dicke Glasschicht und die obere Metallelektrode, die ihrerseits wiederum aus einer Silber-, einer Tantal- und einer Goldschicht besteht. Man erkennt deutlich die kristalline Struktur der Metallschichten, die Natriumboratschicht hingegen erscheint amorph.

Die einzelnen Schichten zeigen untereinander jeweils klar definierte Grenzflächen. Das Hochauflösungsbild des Glases lässt eine gewisse Strukturierung erkennen. Ob es sich hierbei um eine Probenkontamination, Präparationsartefakte (z.B. durch den Beschuss mit Argonionen) oder eine strukturelle Eigenschaft der Glasschicht handelt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Das Beugungsbild der Schicht zeigt allerdings keine kristallinen Reflexe, sondern drei amorphe Beugungsringe. Das Intensitätsprofil dieser Ringe ist in Abbildung 6.6 (links) gezeigt. Durch die Anpassung einer Gaußkurve an jedes der sechs Intensitätsmaxima lässt sich wiederum die Position, die Halbwertsbreite und die Fläche des jeweiligen Maximums bestimmen. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

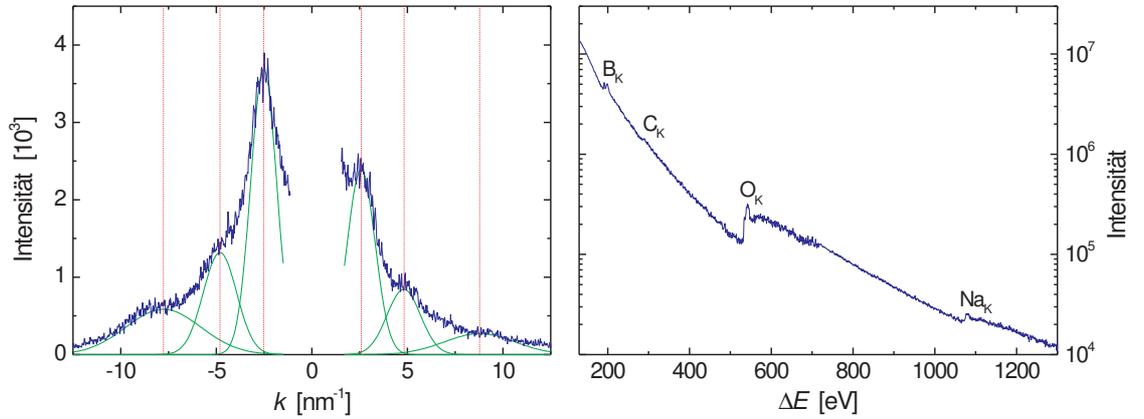


Abbildung 6.6: Strukturelle und chemische Analyse einer $0.20\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Schicht. Links: Intensitätsprofil des Beugungsbildes aus Abbildung 6.5. Rechts: Im EELS Spektrum können Kohlenstoff, Bor, Sauerstoff und Natrium nachgewiesen werden.

Beugungsring	$k_0[\text{nm}^{-1}]$	$\bar{s}[\text{nm}^{-1}]$	$\bar{A}[\text{nm}^{-1}]$
1	2.55 ± 0.06	1.40 ± 0.05	5300 ± 1896
2	4.82 ± 0.10	1.75 ± 0.09	2374 ± 1043
3	8.28 ± 1.01	3.82 ± 0.30	2069 ± 1625

Tabelle 6.3: Quantitative Analyse des Beugungsbildes aus Abbildung 6.5.

	$c(\text{B})$ [atm.-%]	$c(\text{O})$ [atm.-%]	$c(\text{Na})$ [atm.-%]
Analyse 1	40.8 ± 4.9	53.1 ± 6.4	6.2 ± 0.7
Analyse 2	37.5 ± 4.5	52.3 ± 6.3	10.2 ± 1.2
Analyse 3	35.8 ± 4.3	56.7 ± 6.8	7.5 ± 0.9
Analyse 4	33.1 ± 4.0	54.1 ± 6.5	12.8 ± 1.5
Analyse 5	43.4 ± 4.1	50.5 ± 6.1	6.1 ± 0.7
Analyse 6	38.6 ± 4.6	53.2 ± 6.4	8.2 ± 1.0
Mittelwert	38.2 ± 3.8	53.3 ± 5.3	8.5 ± 0.9

Tabelle 6.4: EELS Analysen einer $0.20\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Schicht.

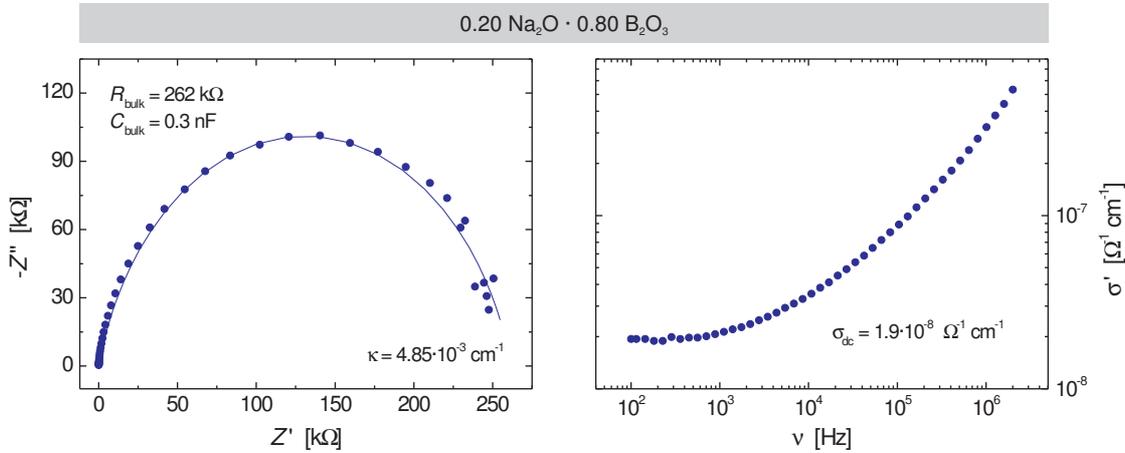


Abbildung 6.7: Nyquist-Diagramm und Leitfähigkeitsspektrum einer 288 nm dicken Natriumboratschicht bei 180°C. Die durchgezogene Linie im Nyquist-Diagramm beschreibt die Messdaten durch ein R-CPE Glied.

Die gesputterten Natriumboratschichten wurden ebenfalls analytisch im TEM untersucht: In Abbildung 6.6 (rechts) ist das EELS Spektrum einer 562 nm dicken Glasschicht gezeigt. Bor, Sauerstoff und Natrium können eindeutig identifiziert werden. Zusätzlich ist ein geringes Kohlenstoffsignal sichtbar, verursacht durch eine Kontamination der Probenoberfläche. Zur genaueren chemischen Analyse wurde an insgesamt sechs Stellen der Glasschicht ein EELS Spektrum aufgenommen, und quantitativ ausgewertet. Das komplette Analyseergebnis ist in Tabelle 6.4 zusammengestellt.

Während die Bor- und die Sauerstoffkonzentration der einzelnen Messungen im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen, d.h. eine relative Abweichung von maximal etwa 12% zeigen, beobachtet man im Falle der Natriumkonzentration eine wesentlich stärkere Streuung von bis zu 50%. Die geringe Signalintensität und das entsprechend ungünstige Signal-Rausch Verhältnis der Natriumkante sind die Ursache für diesen erhöhten relativen Fehler. Durch Mittelwertbildung der unterschiedlichen Analyseergebnisse kann die statistische Streuung jedoch entsprechend minimiert werden.

Hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit verhalten sich die gesputterten $0.20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Schichten ähnlich wie das massive Natriumboratglas. Abbildung 6.7 zeigt als Beispiel die Leitfähigkeitsisotherme einer 288 nm dicken Glasschicht. Im Nyquist-Diagramm ist der typische erste Halbkreis sichtbar, der die Volumenleitfähigkeit des Glases beschreibt. Polarisations-effekte an den Elektroden sind nicht zu erkennen. Zur Auswertung des Messergebnisses, bzw. zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften der Glasschicht, wird als Ersatzschaltbild ein R-CPE Glied verwendet. Das Ergebnis der Kurvenanpassung ist ebenfalls in Abbildung 6.7 gezeigt, mit den Fitparametern

$$R_{\text{bulk}} = 262.0 \text{ k}\Omega, \quad Q_{\text{bulk}} = 1.5 \text{ n}\tilde{\text{F}}, \quad n_{\text{bulk}} = 0.84, \quad \Rightarrow C_{\text{bulk}} = 0.3 \text{ nF}.$$

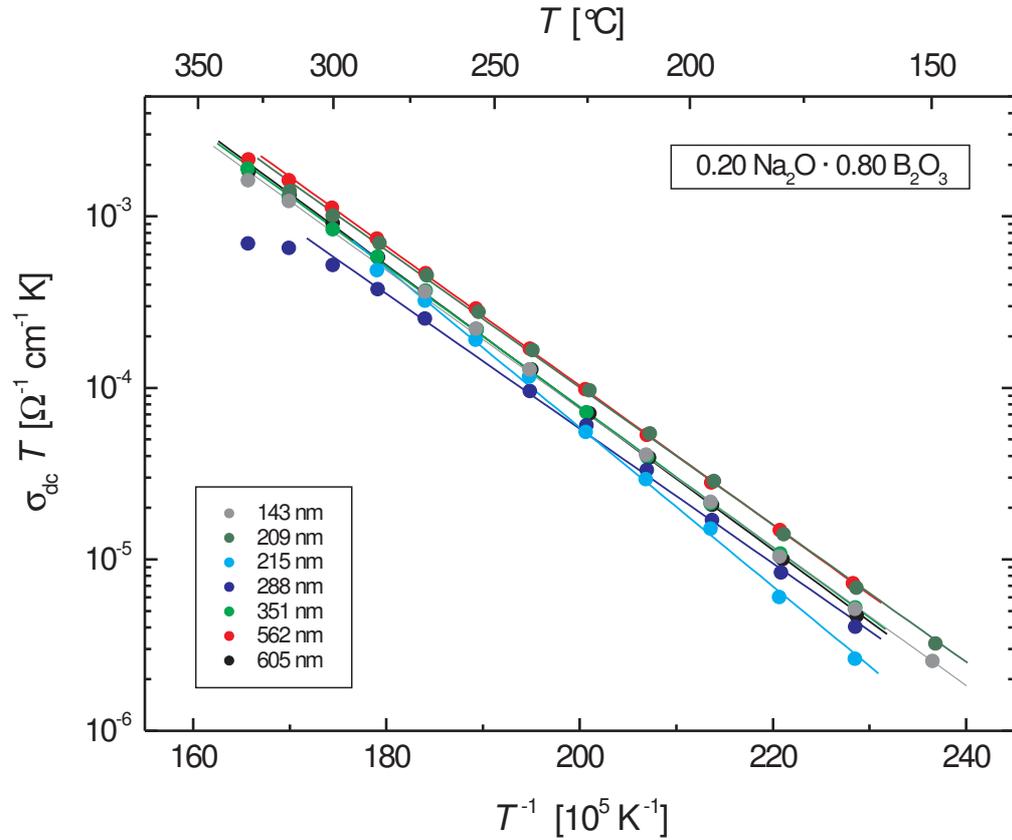


Abbildung 6.8: Arrheniusbeziehungen der gesputterten Natriumboratschichten. Die Arrheniusparameter der Messungen sind in Tabelle A.2 angegeben.

Die temperaturabhängigen Impedanzmessungen zeigen schließlich, dass das Produkt aus Leitfähigkeit und Temperatur Arrhenius-aktiviert ist. Die einzelnen Arrheniusbeziehungen der Natriumboratschichten sind in Abbildung 6.8 zusammengefasst. Die zugehörigen Arrheniusparameter finden sich in Tabelle A.2.

6.2.2 Rb₂O–B₂O₃

Um zu überprüfen, ob die experimentellen Ergebnisse, die im Falle der Natriumboratläser gefunden wurden, auch auf andere Boratesysteme übertragbar sind, wurde eine 414 nm dicke Rubidiumboratschicht hergestellt. Als Sputtertarget diente ein Glas der Zusammensetzung 0.20 Rb₂O · 0.80 B₂O₃. Die Experimente beschränkten sich auf die elektrische Charakterisierung der Schicht, in Form temperaturabhängiger Impedanzmessungen, wobei zur Kontaktierung Silberelektroden verwendet wurden.

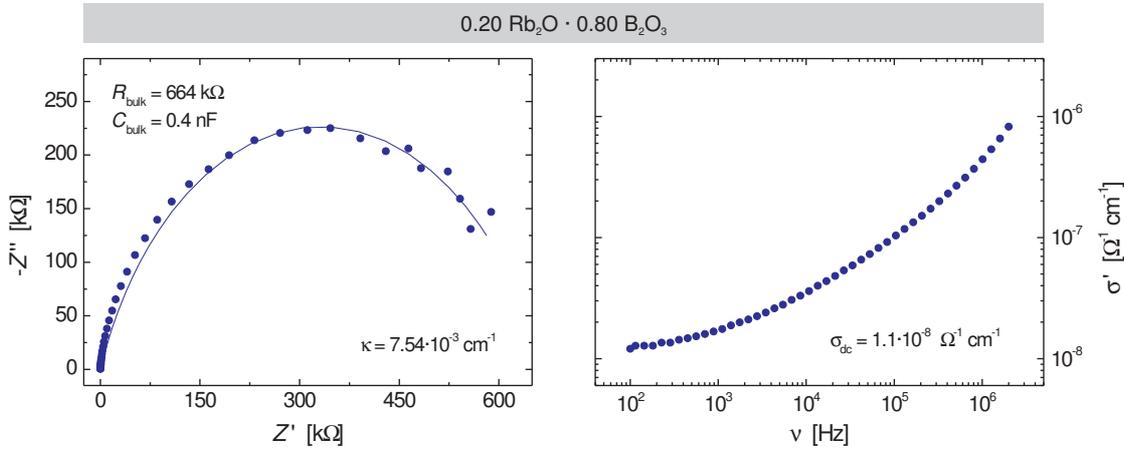


Abbildung 6.9: Nyquist-Diagramm und Leitfähigkeitsspektrum der 414 nm dicken Rubidiumboratschicht bei 180°C. Als Ersatzschaltbild wird ein R-CPE Glied verwendet.

In Abbildung 6.9 ist das Ergebnis einer Impedanzmessung bei 180°C gezeigt. Im Nyquist-Diagramm erkennt man deutlich den Halbkreis, der die Volumenleitfähigkeit des Glases beschreibt. Entsprechend wird als Ersatzschaltbild der Probe ein einfaches R-CPE Glied verwendet. Die entsprechenden Fitparameter der Kurvenanpassung lauten für diesen Fall

$$R_{\text{bulk}} = 664.2 \text{ k}\Omega, \quad Q_{\text{bulk}} = 2.8 \text{ n}\tilde{\text{F}}, \quad n_{\text{bulk}} = 0.76, \quad \Rightarrow C = 0.4 \text{ nF}.$$

Der Schnittpunkt des Halbkreises mit der reellen Achse im Bereich niedriger Frequenzen kann aufgrund des limitierten Frequenzbereiches nur durch Extrapolation ermittelt werden. Das Leitfähigkeitsspektrum zeigt dementsprechend im unteren Frequenzbereich kein dc-Plateau, sondern lediglich den Anfang des Dispersionsbereiches. Das eigentliche dc-Plateau liegt, wie auch die Elektrodenpolarisation, außerhalb des experimentell zugänglichen Frequenzfensters.

Bestimmt man die ionische Leitfähigkeit der Glasschicht als Funktion der Temperatur, so findet man, dass die Ionenleitfähigkeit der gesputterten Rubidiumboratschicht ebenfalls dem Arrheniusgesetz gehorcht. Abbildung 6.10 zeigt die entsprechende Arrheniusgerade. Aktivierungsenthalpie und präexponentieller Faktor sind in Tabelle A.3 angegeben.

6.2.3 Li₂O–B₂O₃

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit ist auf die Lithiumboratschichten gerichtet, die daher sowohl elektrisch als auch elektronenmikroskopisch detailliert untersucht wurden. In ihrem Falle wurde, neben der Schichtdicke, ebenfalls die Lithiumoxidkonzentration variiert,

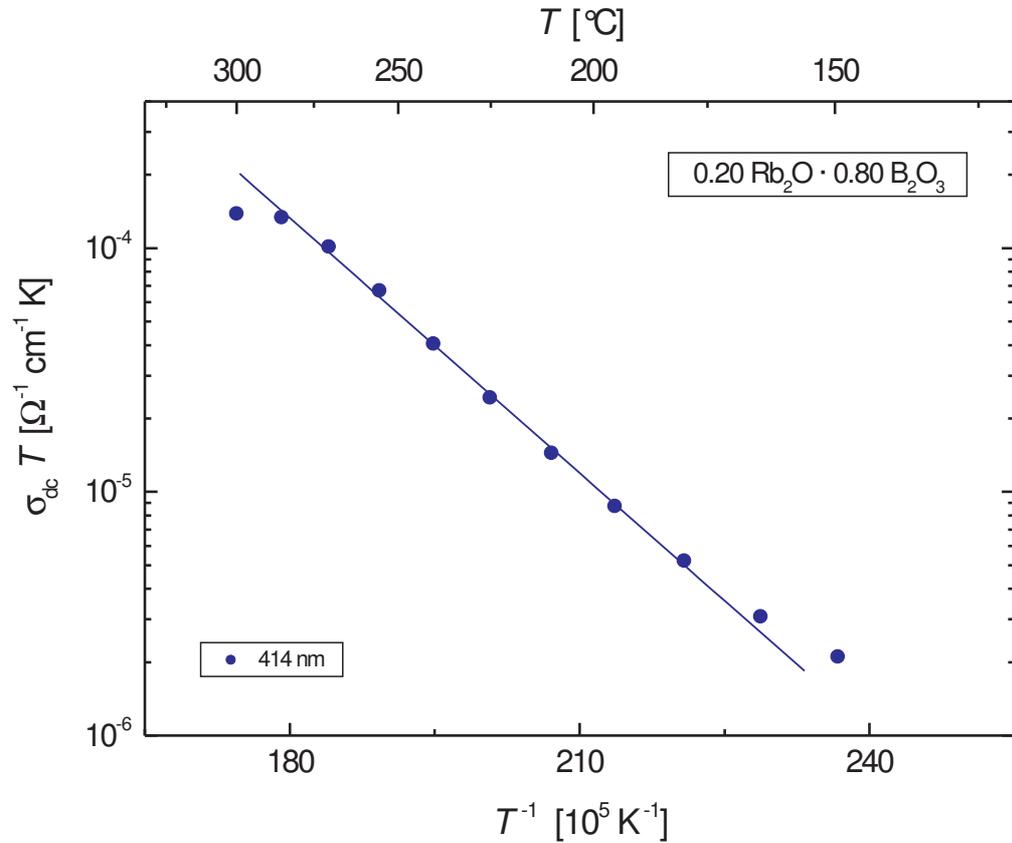


Abbildung 6.10: Arrheniusdiagramm der $0.20 \text{ Rb}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Schicht. Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor finden sich in Tabelle A.3.

wobei Glasschichten mit 15, 20, 25 und 35 atm.-% Li_2O -Anteil hergestellt wurden. Zur elektrischen Kontaktierung der Schichten wurden Al-Li Elektroden verwendet, und auf die Oberelektrode, zur besseren Kontaktierung, wiederum eine Tantal- und anschließend eine Goldschicht deponiert.

Detaillierte TEM Untersuchungen wurden an den $0.20 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Schichten durchgeführt, wie Abbildung 6.11 am Beispiel einer 230 nm dicken Lithiumboratschicht zeigt. Zwischen den beiden kristallinen Metallelektroden ist deutlich die Glasschicht zu erkennen. Sowohl das Hochauflösungsbild als auch das Beugungsbild des Glases bestätigen dessen amorphe Struktur. Die leichte Kontrastierung der Glasschicht, die sowohl in der Übersichtsabbildung als auch im Hochauflösungsbild beobachtet wird, geht vermutlich auf eine Oberflächenstrukturierung der Probe zurück, da man bei leichter Defokussierung eine Kontrastumkehr beobachtet.

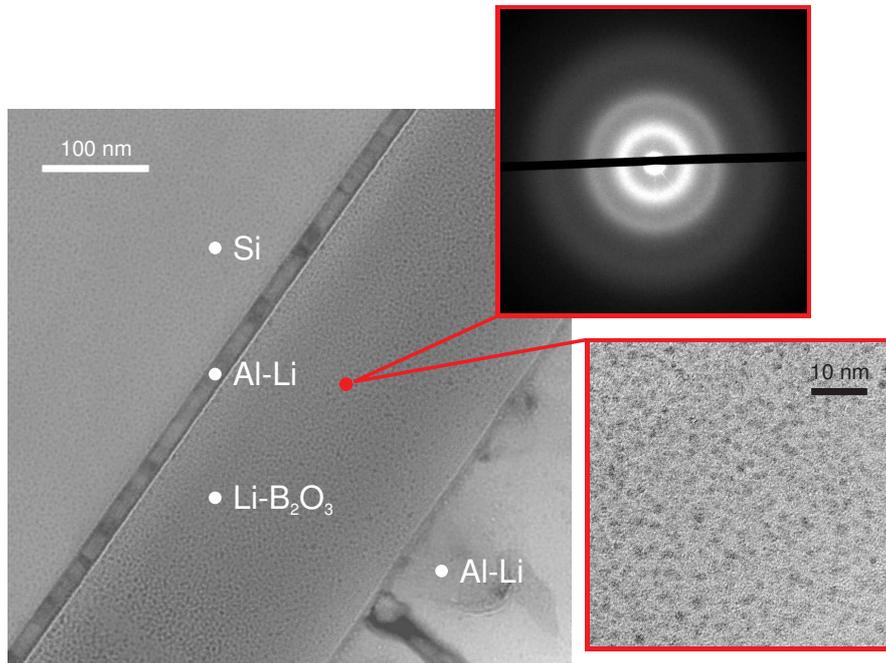


Abbildung 6.11: TEM Aufnahme einer 230 nm dicken $0.20 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Schicht, die zwischen zwei Al-Li Elektroden deponiert wurde. Neben der Übersichtsaufnahme sind zusätzlich ein Hochauflösungsbild und ein Beugungsbild der Glasschicht gezeigt.

Mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie wurde zusätzlich die Grenzfläche zwischen Glas und Elektrode analysiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.12 gezeigt. Eine quantitative Rauigkeitsanalyse ergibt eine RMS-Rauigkeit¹ von weniger als 0.5 nm, wobei man jedoch deutliche Unterschiede zwischen beiden Grenzflächen feststellt: Während die untere Grenzfläche eine Rauigkeit von ≈ 0.30 nm besitzt, beträgt die Rauigkeit der oberen Grenzfläche lediglich 0.08 nm. Die Ursache liegt in der atomaren Struktur der einzelnen Schichten. Die amorphe Lithiumboratschicht wächst aufgrund ihrer fehlenden Kristallstruktur wesentlich glatter auf, als die kristalline Al-Li Elektrode [17]. Dient die amorphe Glasschicht als Unterlage der Al-Li Schicht, ist das Resultat daher eine wesentlich glattere Grenzfläche als im entgegengesetzten Fall.

Eine chemische Analyse der Lithiumborate war nur beschränkt möglich, da Lithium im EDX Spektrum überhaupt nicht, und im EELS Spektrum nur qualitativ nachgewiesen werden kann. Die EELS Analysen der Glasschichten beschränkten sich daher auf die Bestimmung der Bor- und der Sauerstoffkonzentration. Hierzu wurde an verschiedenen

¹Die RMS-Rauigkeit bezeichnet die Standardabweichung der realen von der idealen Grenzflächelinie.

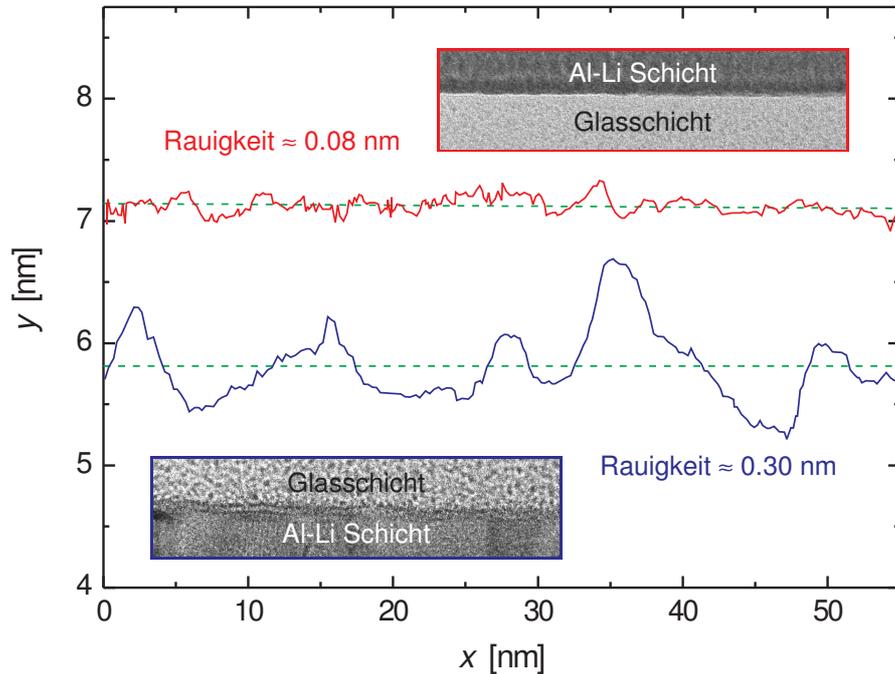


Abbildung 6.12: HRTEM Analyse der Grenzfläche zwischen Lithiumborat- und Al-Li Schicht. Wird die amorphe Glasschicht auf der kristallinen Al-Li Elektrode deponiert, ermittelt man eine RMS-Rauigkeit von ≈ 0.30 nm. Deponiert man hingegen die Al-Li Schicht auf der Glasschicht, reduziert sich die Rauigkeit auf ≈ 0.08 nm.

Stellen einer $0.20 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Schicht ein Spektrum aufgenommen, und jeweils das Verhältnis

$$f := \frac{c(\text{B})}{c(\text{O})} \quad (6.2)$$

bestimmt. Das Ergebnis dieser Messreihe ist in Tabelle 6.5 gezeigt. Man erkennt, dass das experimentell bestimmte Verhältnis von Bor und Sauerstoff im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem nominalen Verhältnis übereinstimmt.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden — im Gegensatz zu den TEM Untersuchungen — an Lithiumboratschichten aller vier Glaszusammensetzungen durchgeführt.² Exemplarisch ist in Abbildung 6.13 jeweils das Ergebnis einer Impedanzmessung bei 180°C gezeigt.

In allen vier Fällen ist neben dem ersten Halbkreis, der die Ionendynamik im Volumen der Glasschicht beschreibt, die Elektrodenpolarisation erkennbar. Eine systematische

²Sowohl die Messungen selbst als auch deren quantitative Auswertung, gehen dabei teilweise auf meinen Kollegen M.R. Shoar Abouzari zurück [56].

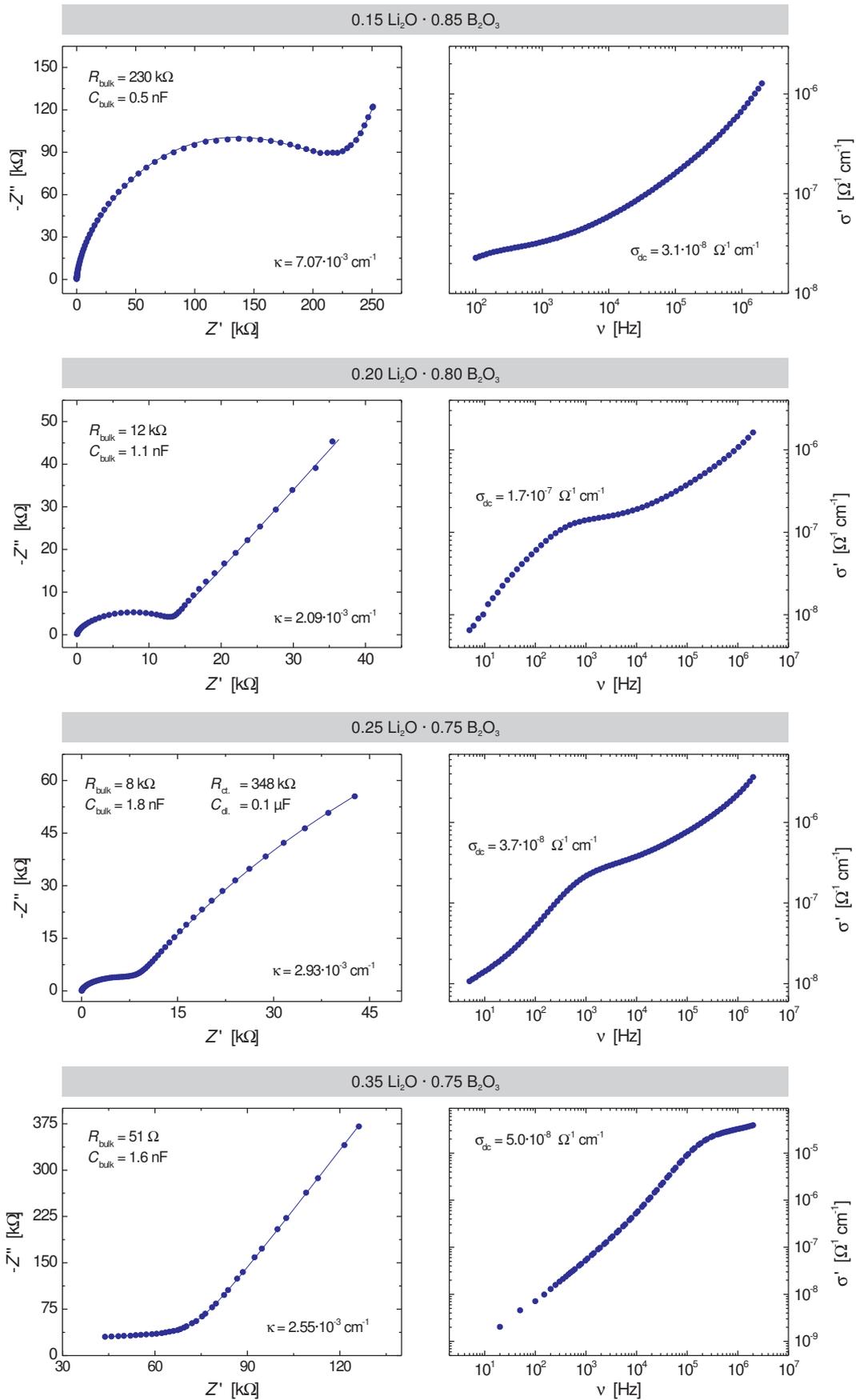


Abbildung 6.13: Nyquist-Diagramme und Leitfähigkeitsspektren der Lithiumborat-schichten. Die Messtemperatur betrug in allen Fällen 180°C.

	$c(\text{B})$ [atm.-%]	$c(\text{O})$ [atm.-%]	f
Analyse 1	40.5 ± 5.0	59.5 ± 7.3	0.68 ± 0.16
Analyse 2	39.5 ± 4.9	60.5 ± 7.5	0.65 ± 0.15
Analyse 3	39.8 ± 4.9	60.2 ± 7.4	0.66 ± 0.15
<i>Mittelwert</i>	39.9 ± 3.8	60.1 ± 5.3	0.66 ± 0.15
<i>Einwaage</i>	34.8	56.5	0.62

Tabelle 6.5: Ergebnisse drei verschiedener EELS Analysen einer $0.20 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{B}_2\text{O}_3$ Schicht. Die rechte Spalte gibt das Konzentrationsverhältnis von Bor und Sauerstoff an.

Analyse der Messergebnisse zeigt, dass der Polarisierungseffekt mit der Ionenkonzentration der Glasschicht ansteigt. Dieser Trend ist in Abbildung 6.13 gut zu erkennen: Während das Nyquist-Diagramm des $0.15\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.85\text{B}_2\text{O}_3$ Glases praktisch nur den ersten Halbkreis zeigt, dominiert im Falle des Glases mit 35atm.-% Li_2O -Anteil deutlich die Elektrodenpolarisation. Zur quantitativen Analyse der Messergebnisse werden die Nyquist-Diagramme daher mit Hilfe zweier unterschiedlicher Ersatzschaltbilder beschrieben:

- Die überwiegende Zahl der Messungen zeigt ein klassisch-blockierendes Verhalten der Al-Li Elektroden, d.h. die Elektrodenpolarisation äußert sich in Form einer Gerade, die mit der reellen Achse einen Winkel zwischen 80 und 90° einschließt. Entsprechend beschreibt man das Impedanzverhalten durch eine Serienschaltung aus R-CPE Glied und CPE.
- In einigen Fällen, insbesondere bei den Gläsern mit erhöhtem Li_2O -Anteil, beobachtet man ein nicht vollständig-blockierendes Elektrodenverhalten. Der Polarisierungseffekt wird dementsprechend durch ein zusätzliches R-CPE Glied anstelle des seriellen CPE beschrieben. Die Gesamtimpedanz der Probe ergibt sich damit aus der Serienschaltung zweier R-CPE Glieder.

Die Anpassungen der Impedanzfunktionen an die einzelnen Messdaten sind in Abbildung 6.13 gezeigt. Die Parameter der Kurvenanpassungen lauten

$$\mathbf{15 \text{ atm.}\%} : R_{\text{bulk}} = 230.0 \text{ k}\Omega, \quad Q_{\text{bulk}} = 2.1 \text{ n}\tilde{\text{F}}, \quad n_{\text{bulk}} = 0.84, \quad \Rightarrow C_{\text{bulk}} = 0.5 \text{ nF}$$

$$\mathbf{20 \text{ atm.}\%} : R_{\text{bulk}} = 12.1 \text{ k}\Omega, \quad Q_{\text{bulk}} = 6.7 \text{ n}\tilde{\text{F}}, \quad n_{\text{bulk}} = 0.84, \quad \Rightarrow C_{\text{bulk}} = 1.1 \text{ nF}$$

$$\mathbf{25 \text{ atm.}\%} : R_{\text{bulk}} = 7.9 \text{ k}\Omega, \quad Q_{\text{bulk}} = 14.3 \text{ n}\tilde{\text{F}}, \quad n_{\text{bulk}} = 0.81, \quad \Rightarrow C_{\text{bulk}} = 1.8 \text{ nF}$$

$$R_{\text{ct.}} = 348.3 \text{ k}\Omega, \quad Q_{\text{dl.}} = 0.2 \text{ }\mu\tilde{\text{F}}, \quad n_{\text{dl.}} = 0.76, \quad \Rightarrow C_{\text{dl.}} = 0.1 \text{ }\mu\text{F}$$

$$\mathbf{35 \text{ atm.}\%} : R_{\text{bulk}} = 51.1 \text{ k}\Omega, \quad Q_{\text{bulk}} = 9.1 \text{ n}\tilde{\text{F}}, \quad n_{\text{bulk}} = 0.90, \quad \Rightarrow C_{\text{bulk}} = 1.6 \text{ nF}$$

Eine klare Systematik, unter welchen Bedingungen die Al-Li Elektroden ein blockierendes bzw. nicht-blockierendes Verhalten zeigen, ist nicht zu erkennen. Man beobachtet lediglich einen verstärkt nicht-blockierenden Charakter mit steigender Lithiumoxidkonzentration der Glasschicht.

Da die Qualität der Grenzfläche zwischen Glas und Elektrode einen entscheidenden Einfluss auf die Elektrodenpolarisation hat, deutet das unterschiedliche Grenzflächenverhalten auf Unterschiede in der Grenzflächengüte der Proben hin. Insbesondere die Grenze zwischen Glasschicht und oberer Metallelektrode könnte hier der kritische Parameter sein: Während der Herstellung der Dünnschichtproben muss, zur Strukturierung der oberen Elektrode, nach der Deposition der Glasschicht das Vakuum gebrochen werden. Dies führt möglicherweise zu einer Kontamination der Glasoberfläche, die von einer Vielzahl experimentell nicht-kontrollierbarer Parameter abhängt. Sie beeinflusst die Grenzflächenqualität, und damit den Ladungstransferwiderstand R_{ct} .

Die Ionenleitfähigkeit der jeweiligen Glasschicht bleibt von der Grenzflächengüte jedoch unbeeinflusst. Dementsprechend wurde auch im Falle der Lithiumboratschichten die Gleichstromleitfähigkeit als Funktion der Temperatur bestimmt. Man findet bei diesen Messungen allerdings während des ersten Messzyklus nicht in allen Fällen ein klar definiertes Arrheniusverhalten, sondern stellt fest, dass die Leitfähigkeit der dünnen Lithiumboratschichten von ihrer thermischen Behandlung abhängt: Eine wärmebehandelte Schicht zeigt eine wesentlich höhere Ionenleitfähigkeit, als eine Schicht im Herstellungszustand. Dieser Effekt nimmt mit steigender Schichtdicke ab, und ist oberhalb von etwa 100 nm praktisch nicht mehr messbar.

In Abbildung 6.14 ist dieses Verhalten am Beispiel zweier $0.20\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Schichten gezeigt. Die Gleichstromleitfähigkeit der beiden Gläser wurde jeweils zweimal als Funktion der Temperatur gemessen. Die 701 nm dicke Schicht zeigt praktisch keine Veränderung ihrer Leitfähigkeit zwischen dem ersten und dem zweiten Heizzyklus. Im Falle der 18 nm dicken Glasschicht beobachtet man jedoch ein anderes Verhalten: Im niedrigen Temperaturbereich ($T < 120^\circ\text{C}$) findet man eine Arrhenius-aktivierte spezifische Leitfähigkeit, die mit den Leitfähigkeitsdaten der 701 nm Schicht übereinstimmt. Im Temperaturbereich zwischen 120 und 180°C zeigt sich allerdings eine Abweichung vom Arrheniusverhalten: Die Leitfähigkeit steigt um etwa eine Größenordnung an, bevor man oberhalb von 180°C wieder einen Kurvenverlauf beobachtet, der dem Arrheniusgesetz gehorcht. Unterzieht man die Glasschicht einer zweiten temperaturabhängigen Impedanzmessung, ist das Ergebnis eine klar definierte Arrheniusgerade, die etwa eine Größenordnung oberhalb der Messdaten der 701 nm dicken Schicht liegt.

Ursache für diesen irreversiblen Leitfähigkeitsanstieg könnten strukturelle Veränderungen der Glasschicht, z.B. in Form kristalliner Ausscheidungen sein. Auch eine Aufrauung der Grenzfläche ist denkbar, durch die sich die effektive Schichtdicke an einigen Stellen deutlich verringert. Um dieser Frage nachzugehen, wurden HRTEM Untersuchungen an einer 28 nm dicken $0.20\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Schicht durchgeführt. Abbildung 6.15 zeigt jeweils eine Querschnittsaufnahme der Schicht im Herstellungszustand, und nach einer Wärme-

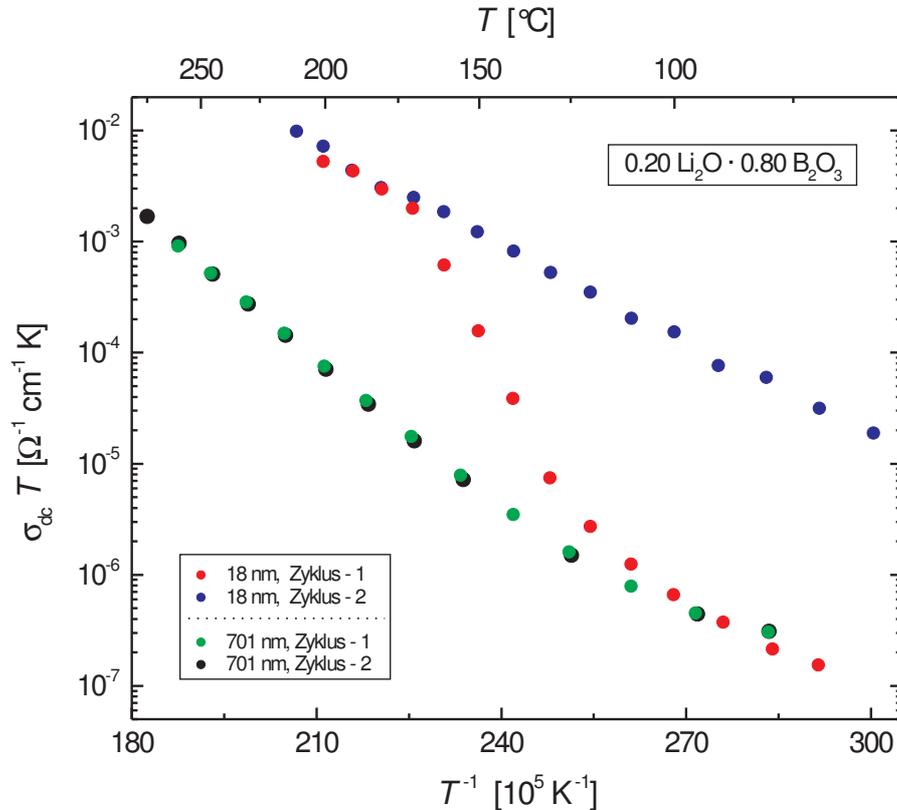


Abbildung 6.14: Arrheniusbeziehungen einer 18 und einer 701 nm dicken Lithiumboratschicht. Während die Leitfähigkeit der dicken Schicht in beiden Messzyklen die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt, beobachtet man im Fall der dünnen Glasschicht während der ersten Temperaturbehandlung einen irreversiblen Leitfähigkeitsanstieg.

behandlung unter Atmosphärenbedingungen bei 300°C für zwei Stunden. Das TEM-Bild der temperaturbehandelten Probe zeigt weder kristalline Ausscheidungen, noch Veränderungen der Grenzflächenqualität, und belegt, dass „triviale“ strukturelle Veränderungen als Ursache des Leitfähigkeitsanstiegs ausgeschlossen werden können. Alternativ ist eine Modifikation der Netzwerkstruktur des Glases denkbar, die während der ersten Wärmebehandlung auftritt, und nur im Falle der dünnen Glasschichten Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit hat. In Kapitel 8 wird diese Vorstellung genauer diskutiert.

Wie Abbildung 6.14 zeigt, folgt die Leitfähigkeit der Lithiumboratschichten im zweiten Messzyklus — ebenso wie in allen darauf folgenden Zyklen — dem Arrheniusgesetz. Die entsprechenden Arrheniusdiagramme der Lithiumborate sind in den Abbildungen 6.16 und 6.17 gezeigt. Die zugehörigen Arrheniusparameter finden sich in den Tabellen A.4 bis A.7.

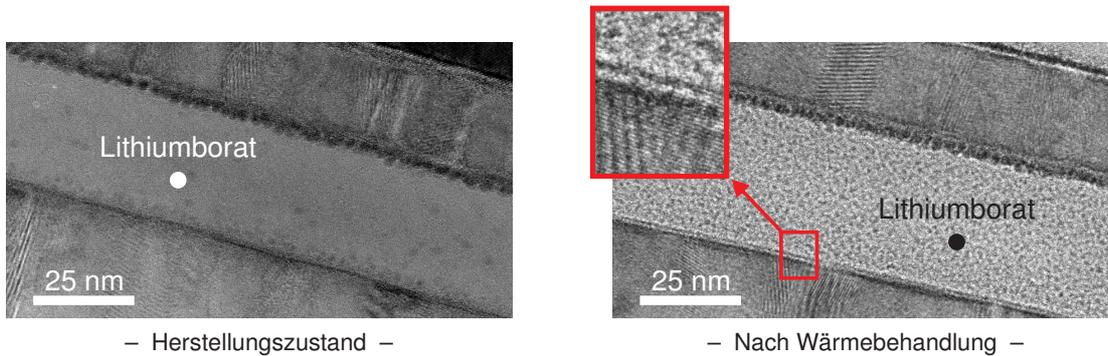


Abbildung 6.15: HRTEM Aufnahmen einer 28 nm dicken $0.20\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Schicht im Herstellungszustand (links), und nach einer Wärmebehandlung bei 300°C für 2 Stunden (rechts). Es sind keine strukturellen Veränderungen der Glasschicht oder der Grenzflächen als Folge der Wärmebehandlung zu erkennen.

Wie aus den Arrheniusdiagrammen hervorgeht, zeigen die extrem dünnen Schichten eine dickenabhängige Leitfähigkeit: Unterschreitet die Glasschicht eine kritische Dicke ($d_c \approx 100\text{ nm}$), steigt die spezifische Leitfähigkeit mit abnehmender Schichtdicke um bis zu vier Größenordnungen an. Diese Dickenabhängigkeit der Leitfähigkeit, die im Folgenden als „Finite-Size Effect“ bezeichnet wird, ist eng verknüpft mit dem irreversiblen Leitfähigkeitsanstieg aus Abbildung 6.14, und wird detailliert in Kapitel 8 diskutiert.

6.2.4 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Um der Frage nachzugehen, ob sich die elektrischen Eigenschaften der Boratglasschichten auch auf andere Netzwerkgläser übertragen lassen, wurden ebenfalls Impedanzmessungen an einer Silikatglasschicht durchgeführt. Als Target diente ein Glas der Zusammensetzung $0.35\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.65\text{SiO}_2$. Da es sich um einen Lithiumionenleiter handelt, wurde Al-Li als Elektrodenmaterial verwendet.

Das Nyquist-Diagramm und das Leitfähigkeitsspektrum einer 127 nm dicken Lithiumsilikatschicht sind in Abbildung 6.18 gezeigt. Aufgrund der relativ hohen Ionenleitfähigkeit der Glasschicht überwiegt bei 180°C bereits die Elektrodenpolarisation. Der erste Halbkreis des Nyquist-Diagramms liegt nicht mehr vollständig innerhalb des experimentell zugänglichen Frequenzbereiches; lediglich der niederfrequente Teil der Volumenleitfähigkeit ist messbar. Entsprechend beobachtet man im Leitfähigkeitsspektrum, neben der Elektrodenpolarisation, nur das dc-Plateau; der Dispersionsbereich ist im Frequenzbereich bis 2 MHz bereits nicht mehr zu erkennen. Der Bereich niedriger Frequenzen zeigt deutlich den stark blockierenden Charakter der Al-Li Elektroden. Eine Bestimmung des Transferwiderstandes ist jedoch nicht möglich, da der Frequenzbereich des Impedanzspektrometers auf eine minimale Frequenz von 5 Hz beschränkt ist.

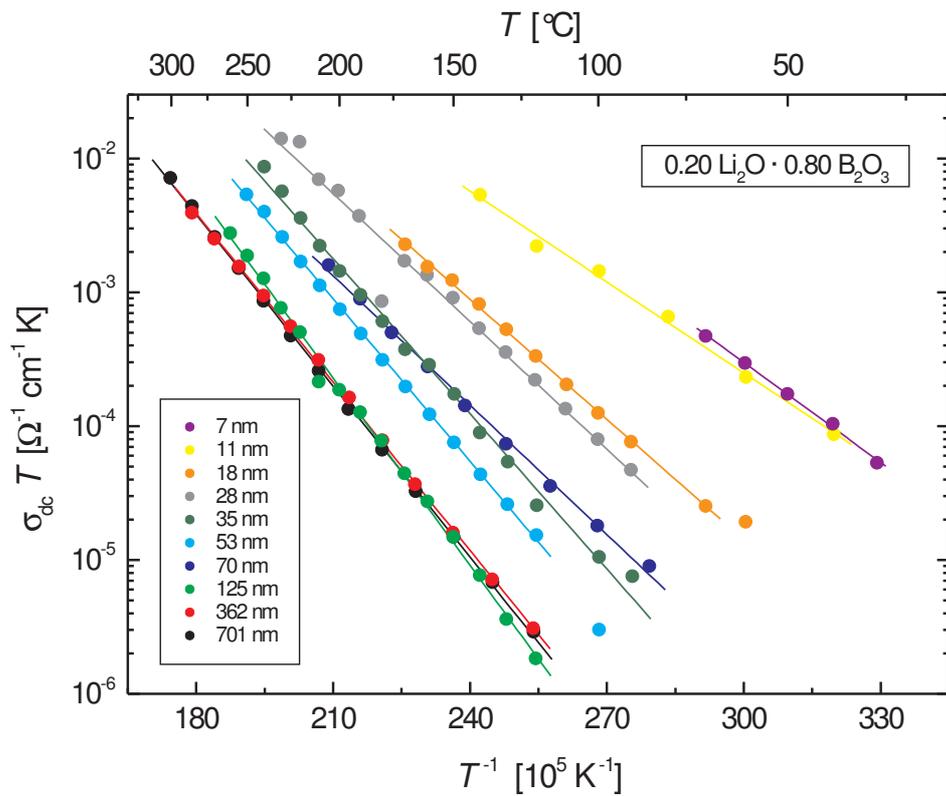
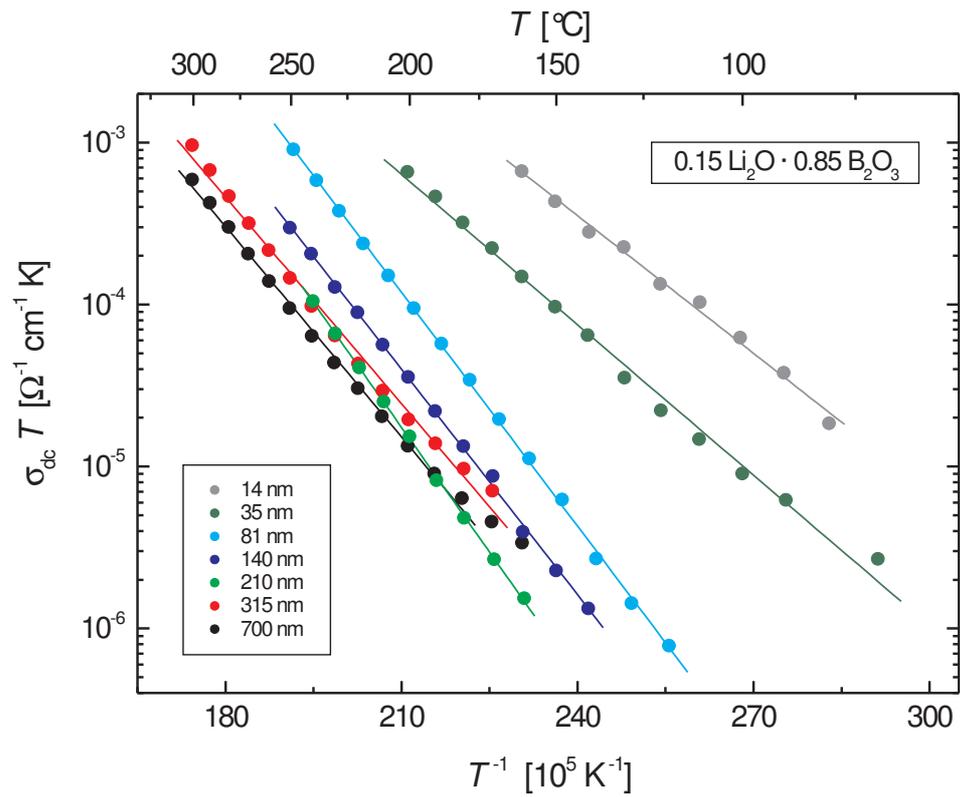


Abbildung 6.16: Arrheniusdiagramme der Lithiumboratschichten mit 15 und 20 atm.% Li₂O-Anteil. Es sind Messungen an Glasschichten unterschiedlicher Dicke gezeigt, deren Arrheniusparameter in den Tabellen A.4 und A.5 zusammengefasst sind.

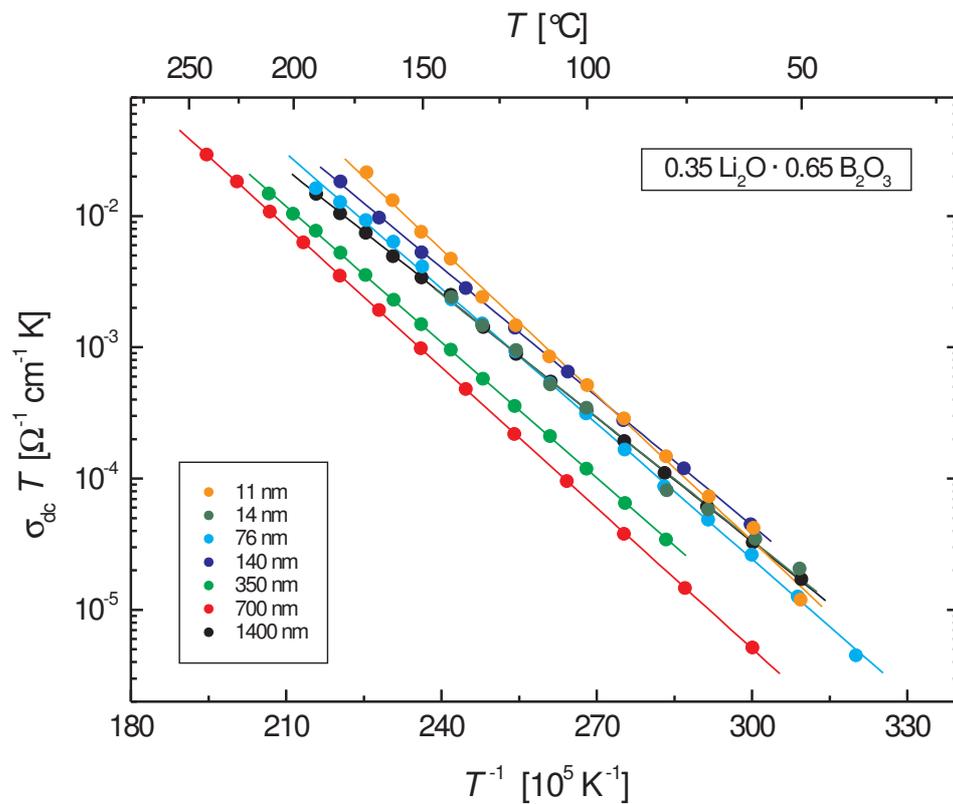
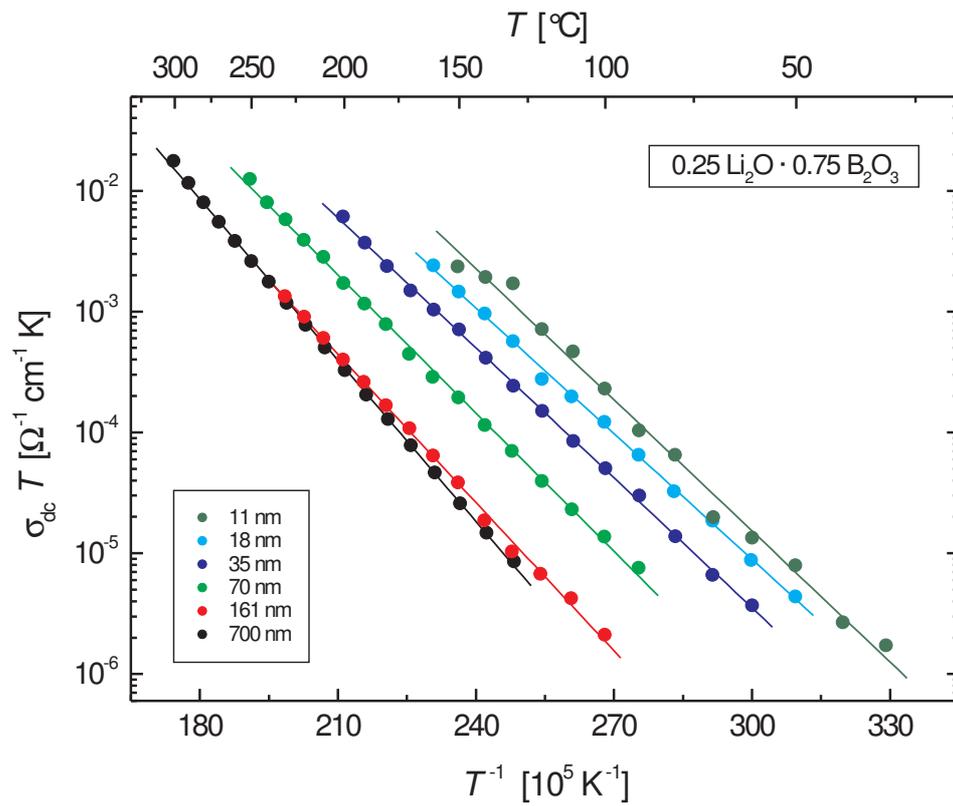


Abbildung 6.17: Arrheniusdiagramme der Lithiumboratschichten mit 25 und 35 atm.% Li₂O-Anteil. Die Dicke der Glasschichten wurde systematisch variiert. Die entsprechenden Arrheniusparameter sind in den Tabellen A.6 und A.7 zusammengefasst.

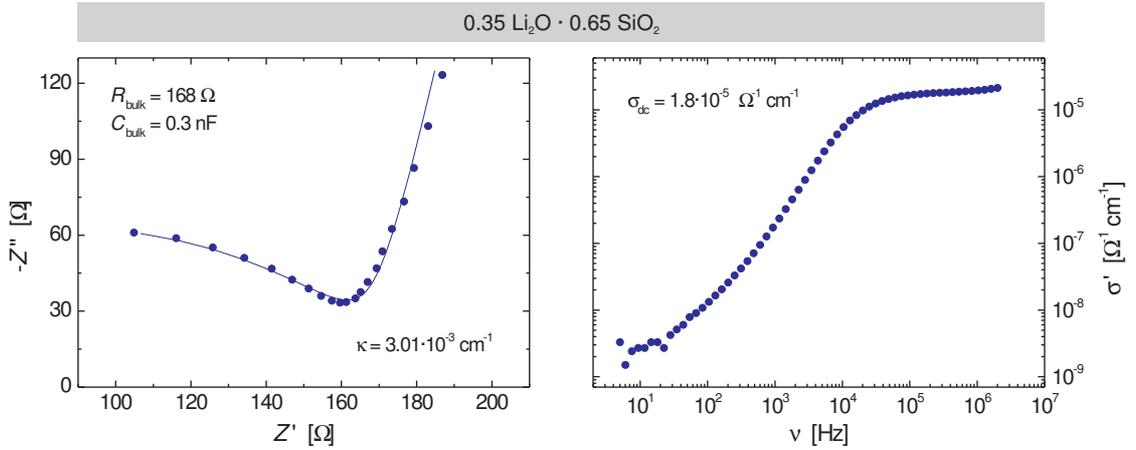


Abbildung 6.18: Nyquist-Diagramm und Leitfähigkeitsspektrum einer 127 nm dicken Lithiumsilikatschicht bei 180°C. Die Messdaten werden durch eine Serienschaltung aus R-CPE Glied und CPE beschrieben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist im Nyquist-Diagramm nur ein Teil der Elektrodenpolarisation gezeigt. Die Frequenzen <20 kHz sind nicht dargestellt.

Aufgrund der blockierenden Elektroden wählt man als Ersatzschaltbild eine Serienschaltung aus R-CPE Glied und CPE. Die entsprechende Anpassung mit den Fitparametern

$$R_{\text{bulk}} = 168 \, \Omega, \quad Q_{\text{bulk}} = 8.5 \, \tilde{\text{nF}}, \quad n_{\text{bulk}} = 0.80, \quad \Rightarrow C_{\text{bulk}} = 0.3 \, \text{nF}$$

ist in Abbildung 6.18 dargestellt.

Das Arrheniusdiagramm der Lithiumsilikatschicht zeigt Abbildung 6.19. Das Produkt aus spezifischer Leitfähigkeit und Temperatur folgt dem Arrheniusgesetz. Die Aktivierungsenthalpie und der präexponentieller Faktor finden sich in Tabelle A.8.

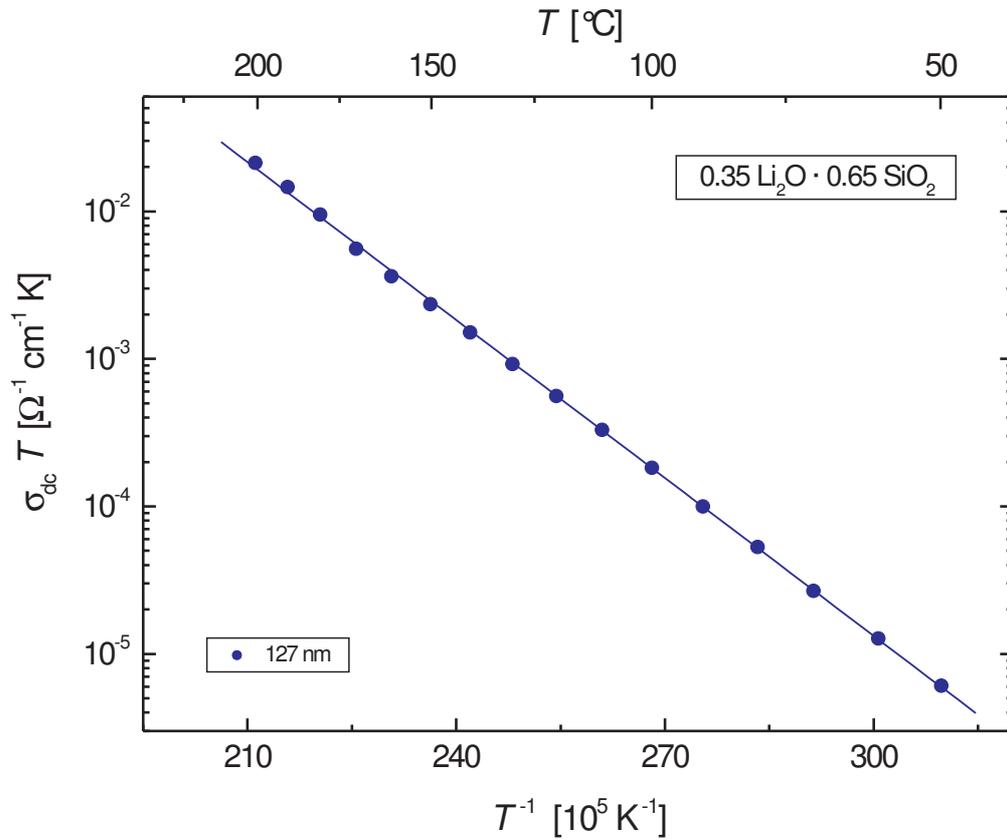


Abbildung 6.19: Arrheniusdiagramm der 127 nm dicken $0.35 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.65 \text{ SiO}_2$ Schicht; die Aktivierungsenthalpie und der präexponentielle Faktor sind in Tabelle A.8 angegeben.

7 Gegenüberstellung: Dünnschichtglas – Massivglas

Im Folgenden sollen die physikalischen Eigenschaften der Glastargets mit denen der gesputterten Glasschichten verglichen werden. Als Basis dienen dabei die Ergebnisse der TEM Untersuchungen und der Impedanzmessungen, die in Kapitel 6 vorgestellt wurden.

7.1 Elektronenmikroskopische Charakterisierung

Ein Vergleich zwischen massivem Glas und dünner Schicht mit Hilfe der Elektronenmikroskopie erfolgte nur im Falle der $0.20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Schichten.

Sowohl das Massivglas als auch das Dünnschichtglas zeigen im TEM keinerlei Hinweise auf kristalline Ausscheidungen oder Phasenseparationen. In den Beugungsbildern beider Gläser werden jeweils drei amorphe Ringe beobachtet, deren genaue Position aus den jeweiligen Intensitätsprofilen bestimmt wird. Abbildung 7.1 vergleicht das Intensitätsprofil des massiven Glases mit dem der gesputterten Schicht. Eine genaue Quantifizierung der einzelnen Peaks erfolgte bereits in Kapitel 6 (vgl. Tabelle 6.1 und 6.3). Zusammenfassend sind in Tabelle 7.1 noch einmal die jeweiligen Peakpositionen k_0 gegenübergestellt. Man findet, dass beide Beugungsbilder hinsichtlich der Position ihrer Beugungsringe im Rahmen des Messfehlers übereinstimmen. Ein Vergleich der Intensitäten der einzelnen Peaks oder ihrer Halbwertsbreiten ist allerdings aufgrund des ungünstigen Signal-Rausch Verhältnisses, insbesondere im Falle der gesputterten Glasschicht, nicht sinnvoll.

Aus der Übereinstimmung der k_0 Werte folgert man, dass die mittleren Atomabstände von dünner Glasschicht und massivem Glas in erster Näherung identisch sind. Eine detailliertere Aussage über die atomare Glasstruktur ist mit Hilfe der Beugungsaufnahmen allerdings nicht möglich. So hat z.B. eine Änderung der Bindungsverhältnisse innerhalb des Glasnetzwerkes nur geringen Einfluss auf den mittleren Atomabstand, und ist im Beugungsbild praktisch nicht sichtbar. Denkbar ist in diesem Zusammenhang z.B., dass

		1.	2.	3.
k_0 (Massivglas)	$[\text{nm}^{-1}]$	2.59 ± 0.02	5.01 ± 0.04	8.15 ± 0.14
k_0 (Dünne Schicht)	$[\text{nm}^{-1}]$	2.55 ± 0.06	4.82 ± 0.10	8.28 ± 1.01

Tabelle 7.1: Quantitativer Vergleich der Beugungsbilder von massivem und gesputtertem $0.20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Glas. Angegeben sind die Positionen der drei Intensitätsmaxima im reziproken Raum.

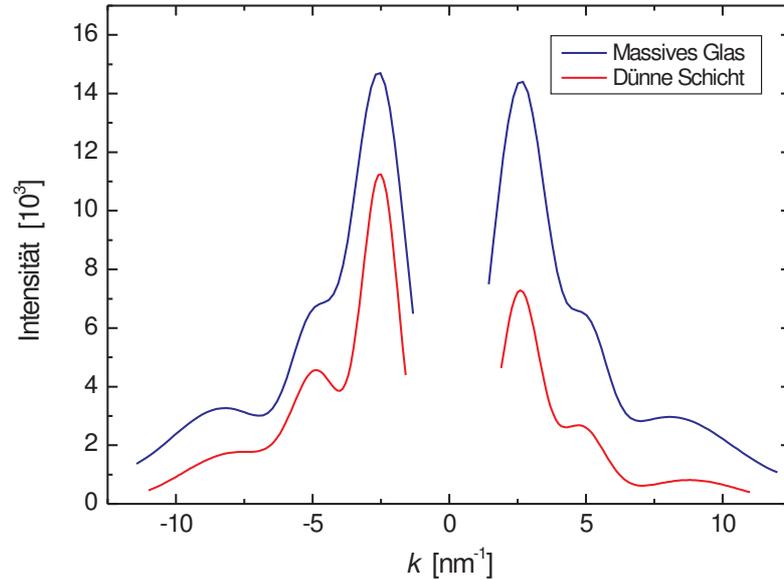


Abbildung 7.1: Intensitätsprofile der Beugungsbilder eines $0.20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Massivglases und einer gesputterten, 562 nm dicken Schicht.

das Verhältnis der negativen Baueinheiten des Glasnetzwerkes $c(\text{NBO}^-)/c(\text{BO}_4^-)$ vom Herstellungsprozess des Glases abhängt. Da die mittlere Atomdichte der Boratgläser jedoch im wesentlichen durch ihren absoluten Alkaligehalt bestimmt wird, wäre eine leichte Verschiebung des Verhältnisses von BO_4^- - und NBO^- -Einheiten im Beugungsbild nicht sichtbar.

Die Beugungsaufnahmen geben zusätzlich Anlass zu der Vermutung, dass auch die chemischen Zusammensetzungen von gesputtertem Glas und Massivglas übereinstimmen. Beide Gläser wurden daher mehrfach mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie chemisch analysiert. In allen Fällen wurden Bor, Sauerstoff und Natrium nachgewiesen. Die Mittelwerte dieser EELS Analysen sind einander in Tabelle 7.2 gegenübergestellt.

Im Rahmen des Messfehlers stimmt die Zusammensetzung der Natriumboratschicht mit derjenigen des Sputtertargets überein und man findet eine maximale Abweichung der beiden Glasstöchiometrien von etwa 15%. Die EELS Analysen und die Ergebnisse der Elektronenbeugung bestätigen sich damit gegenseitig.

Die Lithiumborate konnten, aufgrund der geringen atomaren Masse des Lithiums, nicht vollständig chemisch analysiert werden. Lediglich das Konzentrationsverhältnis von Bor und Sauerstoff

$$f := \frac{c(\text{B})}{c(\text{O})} \quad (7.1)$$

	$c(\text{B})$ [atm.-%]	$c(\text{O})$ [atm.-%]	$c(\text{Na})$ [atm.-%]
Massives Glas	34.4 ± 4.2	58.5 ± 7.1	7.3 ± 0.9
Dünne Schicht	38.2 ± 3.8	53.3 ± 5.3	8.5 ± 0.9

Tabelle 7.2: Mittelwerte der EELS Analysen des $0.20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{B}_2\text{O}_3$ Glases.

der $0.20\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Schicht wurde bestimmt. Aus mehreren EELS Messungen erhält man einen Mittelwert von

$$f = 0.66 \pm 0.15.$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem gemessenen Bor-Sauerstoff Verhältnis der $0.20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{B}_2\text{O}_3$ Schicht

$$f = 0.72 \pm 0.14,$$

so findet man im Rahmen des Messfehlers eine gute Übereinstimmung beider Werte und eine relative Abweichung von nur etwa 9%. Entsprechend liegt die Vermutung nahe, dass die Stöchiometrie der Lithiumboratschicht ebenfalls derjenigen des Targets entspricht.

Geht man davon aus, dass die Ergebnisse dieser chemischen Analysen sich auf andere Alkaliboratsysteme übertragen lassen, kommt man zu dem Schluss, dass die Stöchiometrie der sputterdeponierten Boratgläser mit einer Genauigkeit von $\approx 15\%$ der Stöchiometrie der Glastargets entspricht.

7.2 Ionische Leitfähigkeit

In Abschnitt 6.2.3 wurde gezeigt, dass die Ionenleitfähigkeit der Lithiumboratschichten unterhalb einer kritischen Schichtdicke d_c von der thermischen Behandlung der Schichten abhängt. Um die Leitfähigkeitsdaten der dünnen Glasschichten und der Massivgläser dennoch miteinander vergleichen zu können, geht man von zwei Voraussetzungen aus:

- Die Leitfähigkeiten wurden im zweiten Messzyklus bestimmt, d.h. die Glasschichten liegen alle in „thermisch-relaxierter“ Form vor.
- Es werden nur Messungen an Glasschichten mit einer Dicke $d \geq d_c$ für den Vergleich herangezogen.

Abbildung 7.2 vergleicht zunächst die Arrheniusbeziehungen der massiven und der gesputterten Natriumborat-, Rubidiumborat- und Lithiumsilikatgläser miteinander. Die Ionenleitfähigkeit des Lithiumsilikatglases zeigt praktisch keine Abhängigkeit vom Herstellungsprozess. Die Arrheniusgeraden von gesputterter Glasschicht und massivem Glas unterschieden sich nur geringfügig: Während die Aktivierungsenthalpien um etwa 5% voneinander abweichen, ist der präexponentielle Faktor der gesputterten Schicht nur etwa einen Faktor 3 größer, als der des Massivglases (Tabelle A.8). Dies deutet darauf hin,

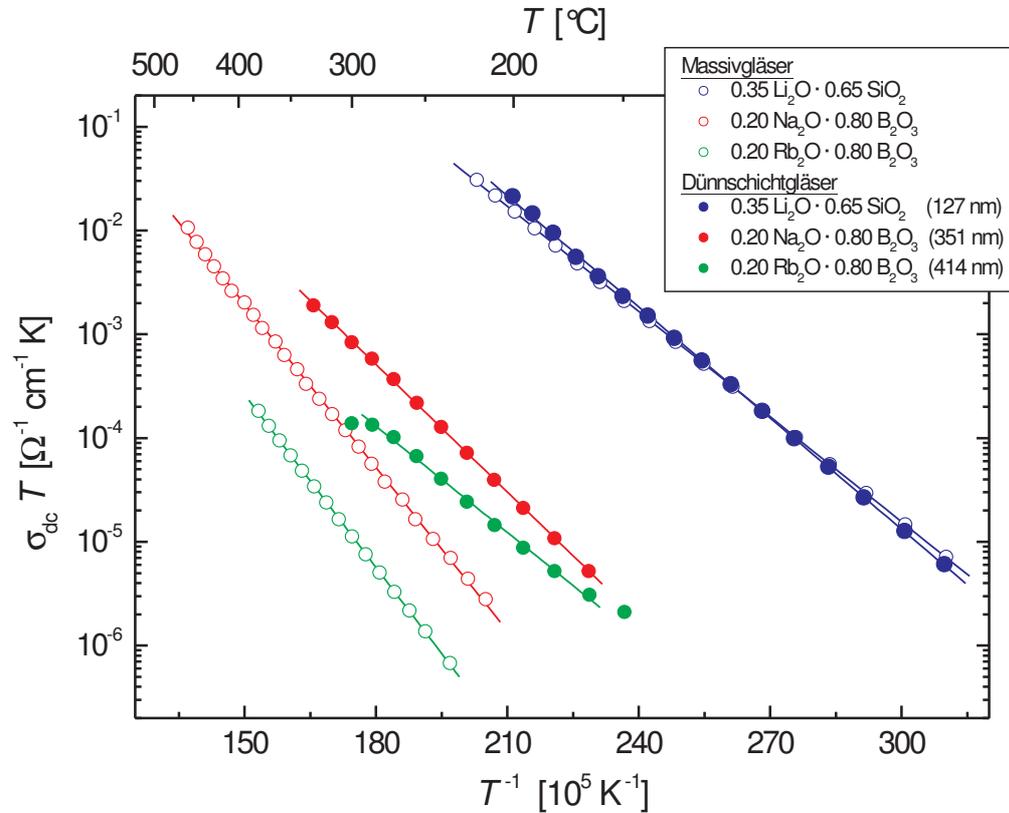


Abbildung 7.2: Vergleich der Arrheniusbeziehungen der massiven Gläser, mit denen der gesputterten Glasschichten. Gezeigt sind die Messung an den Natriumborat-, den Rubidiumborat- und den Lithiumsilikatgläsern.

dass beide Gläser sowohl bezüglich ihrer Stöchiometrie als auch ihrer Netzwerkstruktur weitestgehend übereinstimmen.

Das Natrium- und das Rubidiumboratsystem zeigen ein anderes Verhalten. In beiden Fällen liegt die Leitfähigkeit des erschmolzenen Glases deutlich unterhalb der Leitfähigkeit der gesputterten Schicht. Innerhalb des gemessenen Temperaturbereiches beträgt der Leitfähigkeitsunterschied im Falle der Natriumborate etwa eine, im Falle der Rubidiumborate etwa 1.5 Größenordnungen. Ein direkter Vergleich der Arrheniusparameter zeigt, dass die Aktivierungsenthalpie der Natriumboratschicht um 20% geringer ist, als die des Massivglases; die präexponentiellen Faktoren beider Gläser weichen um mehr als eine Größenordnung voneinander ab (Tabelle A.2). Beim Rubidiumboratsystem fällt die Abweichung noch extremer aus: Während die Aktivierungsenthalpien sich um 40% unterscheiden, beträgt die Abweichung der präexponentiellen Faktoren mehr als zwei Größenordnungen (Tabelle A.3).

Geht man davon aus, dass auch die chemische Zusammensetzung der Rubidiumboratschicht der Zusammensetzung des Sputtertargets entspricht, können nur Unterschiede in der Netzwerkstruktur für die Leitfähigkeitserhöhung verantwortlich sein. In MD-Simulationen zur Ionendynamik in Lithiumboratgläsern sind von Verhoef und Hartog [20], und später auch von Varsamis et al. [5, 6], Hinweise gefunden worden, dass die Beweglichkeit der Lithiumionen in der Umgebung von NBO^- -Atomen größer ist, als z.B. in der Nähe von BO_3^- - oder BO_4^- -Einheiten. Aufgrund dessen erwartet man eine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit eines Lithiumboratglases für den Fall, dass sich das Verhältnis $c(\text{NBO}^-)/c(\text{BO}_4^-)$ zu Gunsten der NBO^- -Atome verschiebt. Zur Erklärung des Leitfähigkeitsunterschiedes zwischen sputterdeponierten und erschmolzenen Alkaliboratgläsern, geht man nun davon aus, dass sich diese Simulationsergebnisse auch auf andere Alkaliborate übertragen lassen.

Um die Konzentration des Nicht-Verbrückenden Sauerstoffs quantitativ angeben zu können, beschreibt man zunächst den Anteil des vierfach koordinierten Bors innerhalb des Glasnetzwerkes durch den sogenannten N_4 -Wert [20, 65]

$$N_4 = \frac{c(\text{BO}_4^-)}{c(\text{BO}_3^-) + c(\text{BO}_4^-)}. \quad (7.2)$$

Für den Fall, dass die Bildung von Non-Bridging Oxygen Atomen vollständig unterdrückt ist, erwartet man für ein Alkaliboratglas der Zusammensetzung $y \text{ A}_2\text{O} \cdot (1 - y) \text{ B}_2\text{O}_3$ eine hyperbolische Abhängigkeit des N_4 -Wertes von der Alkalioxidkonzentration y [20]

$$N_4^{\text{Theorie}} = \frac{y}{1 - y}. \quad (7.3)$$

NMR-Messungen haben jedoch gezeigt, dass im Falle von Gläsern mit einem Alkalioxidgehalt von mehr als 15 bis 20 atm.%, die experimentell bestimmten N_4 -Werte deutlich unterhalb dieser theoretischen Kurve liegen [20, 66], was auf eine verstärkte Bildung Nicht-Verbrückender Sauerstoffatome zurückzuführen ist. Dementsprechend definiert man den Anteil der NBO^- -Atome durch die Differenz zwischen theoretischem und experimentellem N_4 -Wert

$$N_{\text{NBO}} := N_4^{\text{Theorie}} - N_4^{\text{Experiment}}. \quad (7.4)$$

Die Leitfähigkeitserhöhung im Falle der dünnen Schichten lässt sich dementsprechend damit begründen, dass beim Sputterprozess zwar die Stöchiometrie des Targets auf die Schicht übertragen wird, das Verhältnis der negativen Baueinheiten des Glasnetzwerkes sich aber in Richtung der NBO^- -Atome verschiebt

$$N_{\text{NBO}}^{\text{Schicht}} > N_{\text{NBO}}^{\text{Massivglas}}. \quad (7.5)$$

Konsequenterweise wird ein solches Verhalten im Falle der Lithiumsilikate nicht beobachtet, da die negativen Zentren des Silikatnetzwerkes vollständig durch die NBO^- -Atome gebildet werden. Eine Konzentrationsverschiebung, wie im Falle der Borate, ist hier nicht möglich.

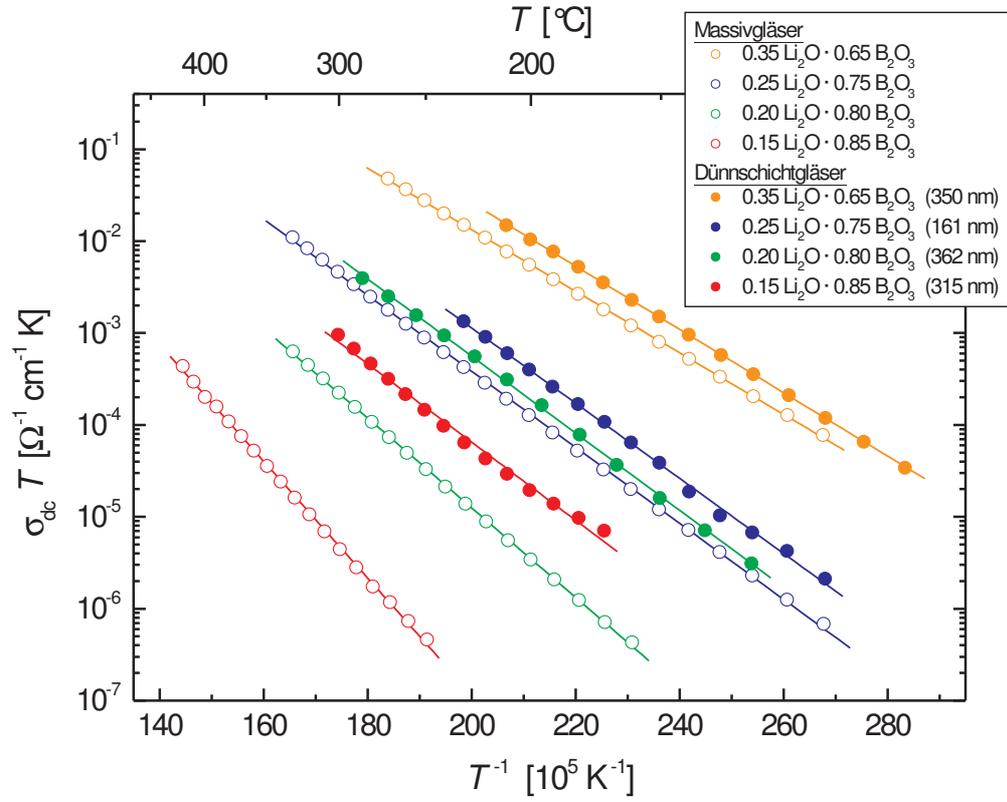


Abbildung 7.3: Arrheniusbeziehungen der massiven und der gesputterten Lithiumboratgläser im Vergleich. Der Leitfähigkeitsunterschied zwischen Massivglas und Dünnschichtglas wächst mit abnehmender Li_2O -Konzentration.

Die Vorstellung, dass die chemische Zusammensetzung der Boratgläser durch den Sputterprozess erhalten bleibt, ihre Netzwerkstruktur sich jedoch verändert, erklärt ebenfalls die erhöhte Ionenleitfähigkeit im Falle der Lithiumboratschichten. In Abbildung 7.3 sind die Arrheniusbeziehungen der gesputterten und der massiven Lithiumborate miteinander verglichen. Auch in diesem Fall liegt die Leitfähigkeit der Glasschichten systematisch oberhalb der Leitfähigkeit der erschmolzenen Gläser. Folgt man den bisherigen Überlegungen, muss dieser Effekt auf eine erhöhte NBO^- -Konzentration der Dünnschichtgläser zurückgeführt werden. Die Messungen zeigen außerdem, dass der Leitfähigkeitsunterschied zwischen Massivglas und dünner Schicht von der chemischen Zusammensetzung der Gläser abhängt. Um diese Abhängigkeit herauszustellen, sind in Abbildung 7.4 das Verhältnis der Leitfähigkeit von dünner Schicht und massivem Glas bei 250°C , und die Differenz ihrer Aktivierungsenthalpien, als Funktion der Li_2O -Konzentration aufgetragen. Man stellt fest, dass sowohl die spezifische Leitfähigkeit der Dünnschichten als auch

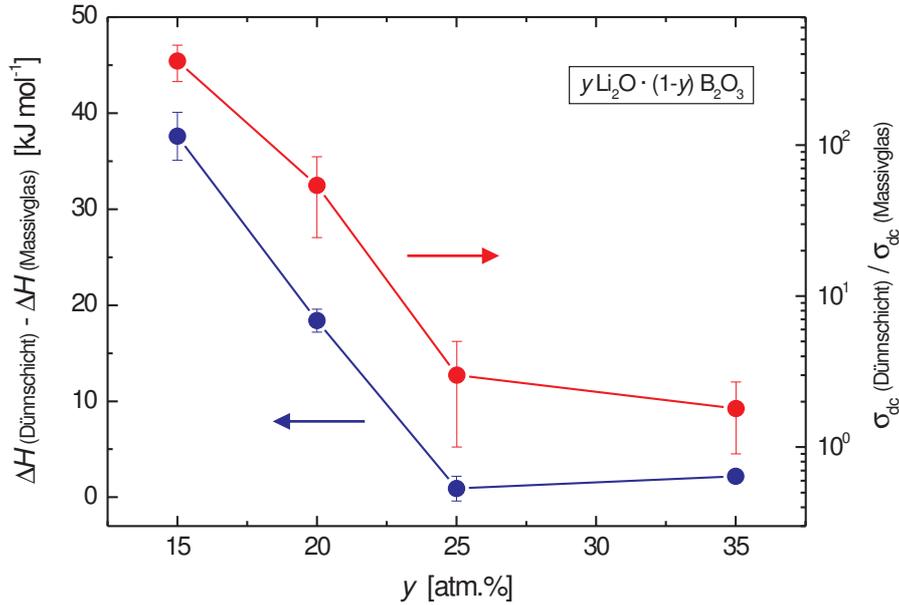


Abbildung 7.4: Vergleich der Ionenleitfähigkeit der gesputterten und der massiven Lithiumboratgläser. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten beider Gläser bei 250°C , und die Differenz ihrer Aktivierungsenthalpien, sind als Funktion des Li_2O -Gehalts aufgetragen.

ihre Aktivierungsenthalpie, mit steigendem Lithiumoxidgehalt gegen die Werte der entsprechenden Massivgläser konvergieren.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Abhängigkeit der NBO^- -Konzentration massiver Alkaliborate vom Alkaliegehalt. In Abbildung 7.5 (links) ist diese Konzentrationsabhängigkeit am Beispiel des Lithiumboratsystems gezeigt. Die grüne Kurve beschreibt die NBO^- -Konzentration als Funktion des Lithiumoxidanteils, berechnet aus der Differenz zwischen den theoretischen (schwarze Kurve), und den experimentell bestimmten N_4 -Werten (rote Kurve). Die experimentellen Daten gehen dabei auf NMR-Messungen von Zhong und Bray [66] zurück. Oberhalb von etwa 25 atm.% Li_2O -Konzentration beobachtet man eine deutliche Abweichung des experimentellen N_4 -Wertes vom theoretischen Kurvenverlauf, d.h. während im Bereich niedriger Alkalioxidkonzentrationen die BO_4^- -Einheiten dominieren, setzt oberhalb von 25 bis 30 atm.% verstärkt die Bildung von Nicht-Verbrückendem Sauerstoff ein [20, 65–68].

Durch diesen Anstieg der „natürlichen“ NBO^- -Konzentration mit dem Lithiumoxidgehalt der Gläser, nimmt vermutlich die Triebkraft der zusätzlichen NBO^- -Bildung während des Sputterprozesses ab. Dementsprechend verringert sich mit steigender Li_2O -Konzentration das Verhältnis $N_{\text{NBO}^-}^{\text{Schicht}} / N_{\text{NBO}^-}^{\text{Massivglas}}$, und damit der Leitfähigkeitsunterschied zwischen gesputterter Schicht und Massivglas.

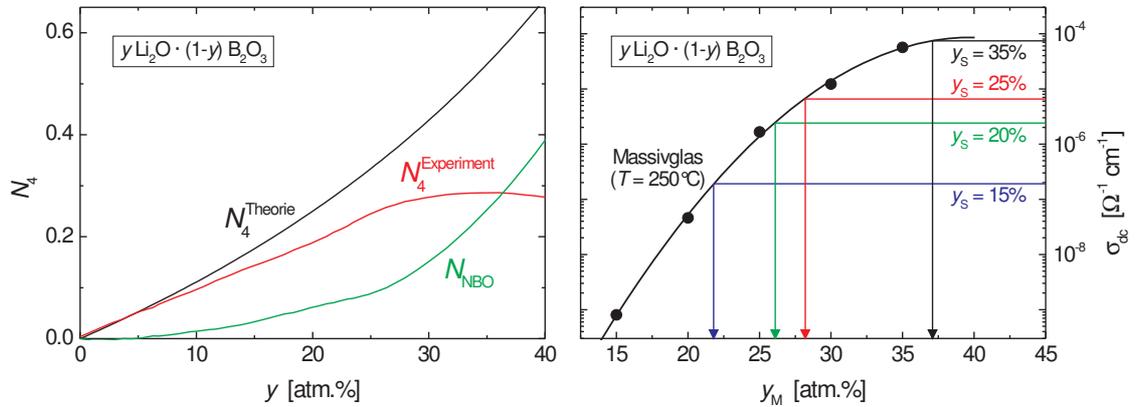


Abbildung 7.5: Links: Konzentration der negativen Baueinheiten von Lithiumboraten als Funktion der Li_2O -Konzentration. Die theoretische N_4 -Kurve folgt Gleichung (7.3), die experimentellen Werte gehen auf Zhong und Bray [66] zurück. Die NBO^- -Konzentration entspricht der Differenz zwischen theoretischer und experimenteller Kurve. Rechts: Leitfähigkeiten der massiven Lithiumboratgläser bei 250°C als Funktion ihres Li_2O -Gehalts. Zusätzlich gezeigt sind die Li_2O -Konzentrationen y_M der Massivgläser, deren Leitfähigkeiten denen der Dünnschichtgläser mit einem Li_2O -Anteil von y_S entsprechen.

Unter der relativ einfachen Annahme, dass ausschließlich die Konzentrationserhöhung der Nicht-Verbrückenden Sauerstoffe für die Leitfähigkeitserhöhung der Dünnschichtgläser verantwortlich ist, wird im Folgenden abschließend die NBO^- -Konzentration der dünnen Glasschichten abgeschätzt, und mit der Konzentration der entsprechenden Massivgläser verglichen.

Hierzu bestimmt man zunächst diejenige Lithiumoxidkonzentration y_M , die im Falle eines Massivglases notwendig ist, um (bei konstanter Temperatur) die gleiche Ionenleitfähigkeit wie ein entsprechendes Dünnschichtglas mit dem Li_2O -Anteil y_S zu erreichen

$$\sigma_{\text{dc}}(y_M \text{Li}_2\text{O} \cdot (1 - y_M) \text{B}_2\text{O}_3) \stackrel{!}{=} \sigma_{\text{dc}}(y_S \text{Li}_2\text{O} \cdot (1 - y_S) \text{B}_2\text{O}_3).$$

In Abbildung 7.5 (rechts) ist hierzu die ionische Leitfähigkeit der massiven Lithiumboratgläser bei 250°C als Funktion ihrer Lithiumoxidkonzentration aufgetragen. Um y_M zu bestimmen, berechnet man in einem ersten Schritt zunächst aus den Arrheniusparametern der unterschiedlichen Dünnschichtgläser deren dc-Leitfähigkeiten bei 250°C , und ermittelt anschließend für jede der vier Glaszusammensetzungen die entsprechende Lithiumoxidkonzentration y_M , bei der die Leitfähigkeit des Massivglases mit derjenigen des entsprechenden Dünnschichtglases übereinstimmt. Dieses Verfahren ist in Abbildung 7.5 (rechts) durch die farbigen Verbindungslinien verdeutlicht. Die jeweiligen Werte für y_S und y_M sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

y_S	y_M	$N_{\text{NBO}}(y_S)$	$N_{\text{NBO}}(y_M)$	$\Delta N_{\text{NBO}}^{\text{rel.}}$
15%	21.8%	3.3%	7.0%	112%
20%	26.1%	6.2%	9.8%	58%
25%	28.2%	8.8%	12.3%	40%
35%	37.1%	25.3%	30.7%	21%

Tabelle 7.3: *Lithiumoxidkonzentrationen der Dünnschichtgläser y_S und der Massivgläser y_M , deren Ionenleitfähigkeiten bei 250°C einander entsprechen. Ebenfalls angegeben sind die zugehörigen NBO^- -Konzentrationen und deren relative Abweichung.*

Nachdem die entsprechenden Konzentrationen y_S und y_M bekannt sind, können aus der N_{NBO} -Kurve in Abbildung 7.5 (links) die zugehörigen Non-Bridging Oxygen Konzentrationen abgelesen werden. Mit ihrer Hilfe berechnet man schließlich die relative Abweichung der NBO^- -Konzentrationen von dünner Schicht und massivem Glas

$$\Delta N_{\text{NBO}}^{\text{rel.}} = \frac{N_{\text{NBO}}(y_M) - N_{\text{NBO}}(y_S)}{N_{\text{NBO}}(y_S)}. \quad (7.6)$$

Das Ergebnis dieser Abschätzungen ist in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Man erkennt, dass $\Delta N_{\text{NBO}}^{\text{rel.}}$ mit steigendem Lithiumoxidgehalt der Gläser signifikant abnimmt.

8 Der „Finite-Size Effect“

Der Vergleich zwischen den gesputterten Gläsern und den „klassischen“ Massivgläsern stellt nur einen Teil dieser Arbeit dar. Primär soll geklärt werden, ob die Dicke der Glasschichten einen Einfluss auf ihre spezifische Ionenleitfähigkeit hat. Um dieser Frage nachzugehen, wurde die Leitfähigkeit verschiedener Natrium- und Lithiumboratschichten als Funktion ihrer Dicke bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen, d.h. die entsprechenden Arrheniusdiagramme der Glasschichten, wurden in Kapitel 6 bereits vorgestellt.

Um die Leitfähigkeitswerte der einzelnen Schichten quantitativ miteinander vergleichen zu können, wird im Folgenden jeweils eine feste Bezugstemperatur von 120°C gewählt, und die Leitfähigkeit aus den Arrheniusparametern der Glasschicht berechnet

$$\sigma(120^\circ\text{C}) = \frac{C_0}{393\text{ K}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B \cdot 393\text{ K}}\right). \quad (8.1)$$

Entsprechend ist in Abbildung 8.1 die Leitfähigkeit der Natriumboratschichten bei 120°C als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Wie man bereits im Arrheniusdiagramm (Abbildung 6.8) erkennt, stellt man innerhalb des experimentell zugänglichen Dickenbereiches, d.h. bis zu einer Minimaldicke von 143 nm, keine Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit von der Schichtdicke fest.

Im Falle der Lithiumborate konnten wesentlich dünnere Glasschichten hergestellt, und der Einfluss der Schichtdicke auf die spezifische Leitfähigkeit über einen größeren Dickenbereich untersucht werden. In den Arrheniusdiagrammen (Abbildungen 6.16 und 6.17) ist bereits eindeutig zu erkennen, dass die Gleichstromleitfähigkeit der extrem dünnen Glasschichten deutlich erhöht ist. Gleichzeitig ist dieser Effekt vom Lithiumoxidgehalt der Gläser abhängig, so dass er im Falle des 0.15 Li₂O · 0.85 B₂O₃ Glases sehr stark ausgeprägt ist, während er beim 0.35 Li₂O · 0.65 B₂O₃ Glas nicht mehr messbar ist.

Um diesen „Finite-Size Effect“ deutlicher herauszuarbeiten, sind in Abbildung 8.2 die Leitfähigkeiten der einzelnen Lithiumboratgläser bei 120°C als Funktion ihrer Schichtdicke aufgetragen. Man erkennt vier wesentliche Merkmale:

- Unterhalb einer kritischen Schichtdicke d_c zeigen die Boratgläser mit 15, 20 und 25 atm.% Li₂O-Konzentration einen deutlichen Anstieg ihrer spezifischen Leitfähigkeit. Für $d \geq d_c$ hingegen ist die Leitfähigkeit dickenunabhängig.
- Während die spezifische Leitfähigkeit der dicken Glasschichten mit $d > d_c$ von der Zusammensetzung der Gläser abhängt, sind die Leitfähigkeitswerte der jeweils dünnsten Schicht näherungsweise stöchiometrieunabhängig.

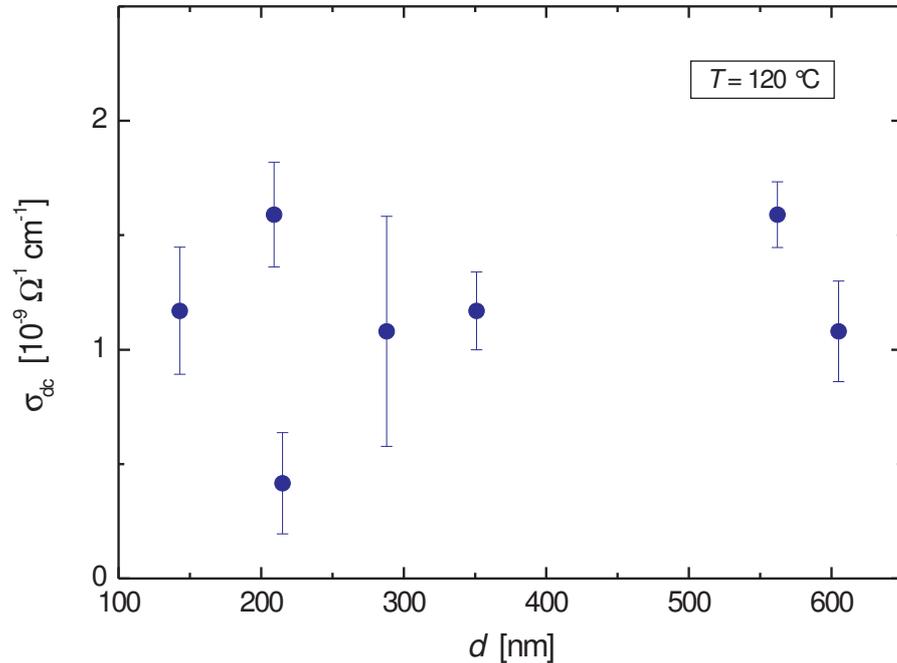


Abbildung 8.1: Gleichstromleitfähigkeiten der unterschiedlichen $0.20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{B}_2\text{O}_3$ Schichten bei 120°C . Im Rahmen des Messfehlers ist die spezifische Leitfähigkeit unabhängig von der Schichtdicke.

- Der Leitfähigkeitsunterschied zwischen der dünnsten Glasschicht und den Schichten mit $d \geq d_c$ ist abhängig vom Lithiumoxidgehalt der Gläser: Je höher der Li_2O -Anteil, desto geringer der Unterschied.
- Die Ionenleitfähigkeit der Lithiumboratschicht mit 35 atm.% Li_2O -Konzentration ist über den gesamten Dickenbereich nahezu konstant.

Um die Kurven quantitativ miteinander vergleichen zu können, sind in Tabelle 8.1 die drei wesentlichen Kenngrößen der Kurvenverläufe zusammengefasst: die kritische Schichtdicke (d_c), die Leitfähigkeit der dünnsten Glasschicht (σ_{\max}) und die mittlere Leitfähigkeit derjenigen Schichten, deren Dicke oberhalb der kritischen Schichtdicke liegt (σ_0).

8.1 Lithium Borat – Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke

In erster Näherung erwartet man, dass die spezifische Leitfähigkeit eines Ionenleiters unabhängig von dessen Geometrie ist. Der Finite-Size Effect, der im Falle der Lithiumboratschichten beobachtet wird, ist dementsprechend mit herkömmlichen Leitfähigkeitsmo-

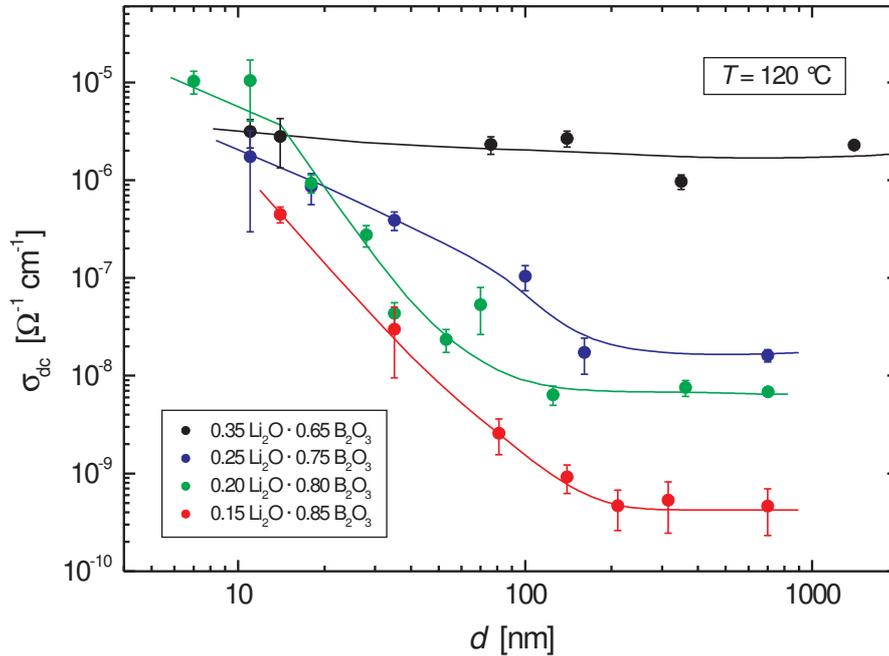


Abbildung 8.2: Gleichstromleitfähigkeiten der Lithiumboratschichten bei 120°C als Funktion ihrer Schichtdicke. Die durchgezogenen Linien sind Spline-Funktionen, die den Verlauf der Messpunkte verdeutlichen sollen.

dellen nicht zu erklären. In dieser Arbeit werden daher drei unterschiedliche theoretische Modelle vorgestellt, um seine Ursache genauer zu untersuchen [69, 70]. Da zur numerischen Analyse der Modelle teilweise sehr viel Rechenkapazität benötigt wird, beschränkt sich die quantitative Analyse der Messdaten zunächst auf die Leitfähigkeitsmessungen der Glasschichten mit 20 atm.% Lithiumoxidgehalt.

8.2 Modell I: Strukturelle Modifikationen

„Aufgrund der unterschiedlichen atomaren Struktur von Glasschicht und Elektroden bildet sich in Grenzflächennähe, innerhalb der ionenleitenden Phase, jeweils ein wenige Nanometer großer Bereich erhöhter Leitfähigkeit. Im Falle sehr dünner Glasschichten wird die integrale Leitfähigkeit der Schicht im Wesentlichen von diesen beiden Bereichen bestimmt.“

Die TEM Untersuchungen an den Dünnschichtproben haben zweifelsfrei gezeigt, dass die metallischen Elektroden in kristalliner, und die Glasschichten in amorpher Form vorliegen. Möglicherweise bildet sich daher an der Grenzfläche zwischen Glas und Elektrode, als Folge der unterschiedlichen Mikrostruktur beider Schichten, ein Übergangsbereich,

Glaszusammensetzung	d_c [nm]	$\sigma_{\max}[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	$\sigma_0[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
0.15 Li ₂ O · 0.85 B ₂ O ₃	210	$(4.48 \pm 0.84) \cdot 10^{-7}$	$(4.89 \pm 2.42) \cdot 10^{-10}$
0.20 Li ₂ O · 0.80 B ₂ O ₃	125	$(1.03 \pm 0.27) \cdot 10^{-5}$	$(6.94 \pm 1.07) \cdot 10^{-9}$
0.25 Li ₂ O · 0.75 B ₂ O ₃	161	$(1.74 \pm 1.44) \cdot 10^{-6}$	$(1.67 \pm 0.46) \cdot 10^{-8}$
0.35 Li ₂ O · 0.65 B ₂ O ₃	—	$(3.14 \pm 1.02) \cdot 10^{-6}$	$(2.37 \pm 0.62) \cdot 10^{-6}$

Tabelle 8.1: Kenngrößen zur Beschreibung der Dickenabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit. Alle Leitfähigkeitsdaten beziehen sich auf eine Temperatur von 120°C.

der z.B. dazu beiträgt, die Grenzflächenspannungen zu minimieren. Dieser Übergangsbereich, mit einer Ausdehnung von wenigen Nanometern, bedingt eine Modifikation der Glasstruktur im grenzflächennahen Bereich, die die Beweglichkeit der Lithiumionen beeinflusst, und unter Umständen zu einer Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit in der Nähe der Grenzflächen führt (Abbildung 8.3). Falls die Ausdehnung λ dieser grenzflächennahen Bereiche vernachlässigbar ist gegenüber der Gesamtdicke der Glasschicht d

$$\lambda \ll d,$$

haben sie praktisch keine Auswirkungen auf die Ionenleitfähigkeit des Glases. Mit abnehmender Schichtdicke d beeinflussen sie jedoch zunehmend die Gesamtleitfähigkeit der Dünnschichtgläser.

Um den Finite-Size Effect mit Hilfe dieses Modelles auch quantitativ zu beschreiben, bezeichnet man zunächst die Leitfähigkeiten im Volumen der Glasschicht und an der Grenzfläche mit σ_0 bzw. $\sigma_{\text{int.}}$, und definiert anschließend das Verhältnis beider Größen

$$(\Gamma - 1) := \frac{\sigma_{\text{int.}}}{\sigma_0}. \quad (8.2)$$

Ferner bezeichnet man die Koordinatenachse in Richtung der Oberflächennormalen der Schichten als z -Achse, und geht davon aus, dass sich die Grenzflächen zwischen Elektrode und Ionenleiter bei $z = -d/2$ und $z = +d/2$ befinden (Abbildung 8.3). Für die strukturelle Störung S des grenzflächennahen Bereiches nimmt man außerdem an, dass sie mit der Relaxationslänge λ exponentiell von der linken und der rechten Grenzfläche her abfällt

$$S_{\text{links}} \sim \exp\left(-\frac{z + (d/2)}{\lambda}\right) \quad \text{bzw.} \quad S_{\text{rechts}} \sim \exp\left(-\frac{-z + (d/2)}{\lambda}\right). \quad (8.3)$$

In erster Näherung geht man nun davon aus, dass die Leitfähigkeit des Glases proportional zum Störparameter S ist — mit dem Proportionalitätsfaktor $\sigma_{\text{int.}}$ und dem Absolutglied σ_0

$$\sigma = \sigma_{\text{int.}} \cdot S + \sigma_0. \quad (8.4)$$

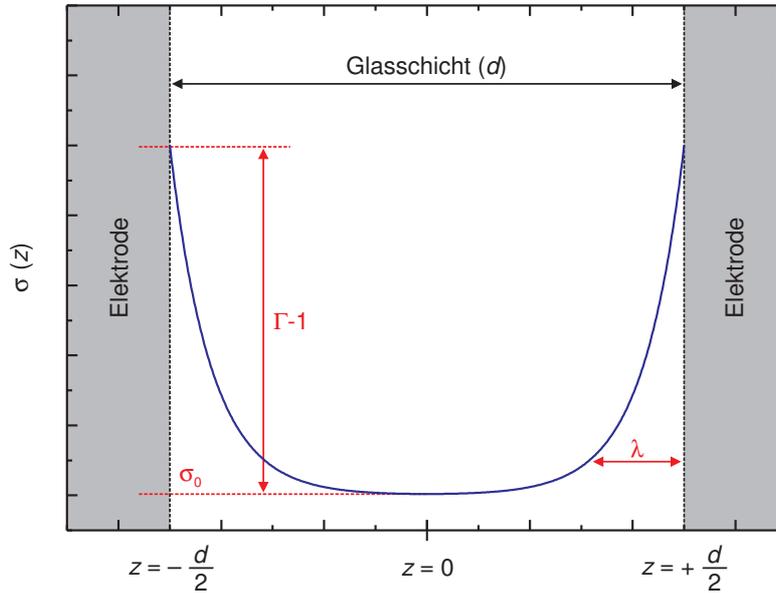


Abbildung 8.3: Durch Relaxationsprozesse bilden sich an den Grenzflächen zwischen Metallelektrode und Glasschicht Bereiche erhöhter Ionenmobilität, die exponentiell mit der Relaxationslänge λ abfallen. Im Falle sehr dünner Glasschichten bestimmen diese grenzflächennahen Bereiche die Gesamtleitfähigkeit der Schichten.

Damit ergibt sich die lokale Leitfähigkeit $\sigma(z)$ als Überlagerung beider Grenzflächenbeiträge

$$\begin{aligned} \sigma(z) &= \sigma_{\text{int.}} \cdot (S_{\text{links}} + S_{\text{rechts}}) + \sigma_0 \\ \Rightarrow \sigma(z) &= \sigma_0 \cdot (\Gamma - 1) \cdot \left(\exp\left(-\frac{z + (d/2)}{\lambda}\right) + \exp\left(-\frac{-z + (d/2)}{\lambda}\right) \right) + \sigma_0. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Zur Berechnung der Gesamtleitfähigkeit der Glasschicht integriert man $\sigma(z)$ schließlich über die gesamte Schichtdicke d

$$\begin{aligned} \rho_{\text{dc}}(d) &= \frac{1}{d} \cdot \int_{-d/2}^{+d/2} \rho(z) dz \\ \Rightarrow \sigma_{\text{dc}}(d) &= d \cdot \left[\int_{-d/2}^{+d/2} \frac{1}{\sigma(z)} dz \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (8.6)$$

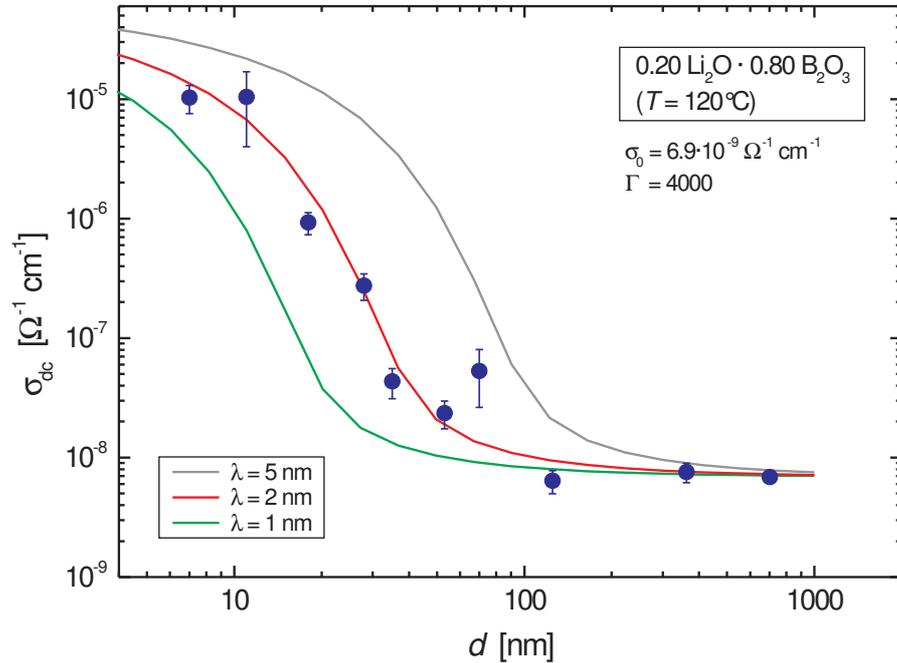


Abbildung 8.4: Numerisch berechnete Kurven auf Grundlage des Modelles der Strukturellen Modifikation. Neben der optimal angepassten Kurve ($\lambda=2 \text{ nm}$), sind zusätzlich die Kurven für $\lambda=1 \text{ nm}$ und $\lambda=5 \text{ nm}$ gezeigt.

8.2.1 Quantitative Auswertung

Um das Modell der Strukturellen Modifikation quantitativ an das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen anzupassen, wurde Gleichung (8.6) numerisch für verschiedene Parametersätze ($\Gamma, \lambda, \sigma_0$) ausgewertet. Während als Grundleitfähigkeit σ_0 die mittlere Leitfähigkeit der dicken Glasschichten angenommen wurde, wurden Γ und λ systematisch variiert, um auf diese Weise einen Parametersatz zu bestimmen, der die Dickenabhängigkeit der Leitfähigkeit des $0.20 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Glases optimal beschreibt. Auf diese Weise ermittelt man

$$\sigma_0 = 6.9 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\Gamma = 4000$$

$$\lambda = 2 \text{ nm.}$$

Abbildung 8.4 zeigt das Ergebnis dieser Berechnungen. Man findet eine gute Übereinstimmung der optimalen Leitfähigkeitskurve mit dem Messergebnis. Sowohl der Übergangsbereich zwischen dickenabhängiger und dickenunabhängiger Leitfähigkeit als auch

die Tatsache, dass die Leitfähigkeit im Falle sehr kleiner Schichtdicken einen Sättigungswert erreicht, wird korrekt wiedergegeben. Die Schwäche des Modelles liegt jedoch in seiner physikalische Interpretation: Eine konkrete Ursache der Leitfähigkeitserhöhung wird nicht benannt, da insbesondere dem Parameter Γ keine physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann.

Geht man dennoch davon aus, dass strukturelle Modifikationen der grenzflächennahen Bereiche für die Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit verantwortlich sind, müssen diese Bereiche experimentell nachgewiesen werden. Da die Simulationen eine Relaxationslänge von nur etwa 2 nm voraussagen, muss man davon ausgehen, dass der experimentelle Nachweis, z.B. mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie, extrem schwierig ist. Insbesondere innerhalb der amorphen Glasschicht sind atomare Spannungen oder „Defekte“ praktisch nicht nachzuweisen.

8.3 Modell II: Raumladungseffekte

„Durch Segregation der negativen Baueinheiten des Glasnetzwerkes an den Grenzflächen zwischen Glas und Elektrode bilden sich innerhalb des Glases Raumladungszonen endlicher Dicke. Die veränderte Ladungsträgerverteilung in diesen Zonen führt zu einer erhöhten Beweglichkeit der Lithiumionen, und damit zu einem Leitfähigkeitsanstieg. Nimmt die Gesamtdicke der Glasschicht ab, beeinflussen die Raumladungszonen zunehmend die Gesamtleitfähigkeit des Glases.“

Eine weitere Möglichkeit die Dickenabhängigkeit der Leitfähigkeit im Falle der Lithiumboratgläser zu beschreiben ist das Raumladungsmodell [3, 70]. Sowohl MD-Simulationen [5, 6] als auch die Ergebnisse aus Abschnitt 7.2 zeigen, dass die negativen Zentren des Glasnetzwerkes, d.h. die BO_4^- - und die NBO^- -Einheiten, die Leitfähigkeit des Glases entscheidend beeinflussen. Im Folgenden werden beide Baueinheiten als (negative) „Defekte“ bezeichnet, da sie als Störung des trigonal-planaren B_2O_3 Netzwerkes wirken.

In erster Näherung nimmt man an, dass sowohl die Li^+ -Ionen als auch die BO_4^- - und NBO^- -Einheiten, homogen innerhalb der Glasmatrix verteilt sind. Aufgrund der Coulombwechselwirkung zwischen den Lithiumionen und den negativen Defekten bilden sich daraufhin *temporär gebundene*, elektrisch neutrale Defektpaare. Durch thermische Aktivierung der Lithiumionen kann diese Bindung überwunden werden. Die Folge sind *temporär mobile* Li^+ -Ionen.

Im Rahmen des Raumladungsmodelles geht man nun davon aus, dass während der ersten thermischen Behandlung der Glasschicht einige der negativen Defekte aus dem grenzflächennahen Bereich an der Oberfläche der Metallelektrode segregieren. Auf diese Weise bildet sich direkt an der Grenzfläche zwischen Glas und Elektrode eine dünne Schicht negativer Ladungen, an die sich eine positiven Raumladungszone der Ausdehnung λ anschließt (Abbildung 8.5). Da innerhalb dieser Zone die Defektkonzentration

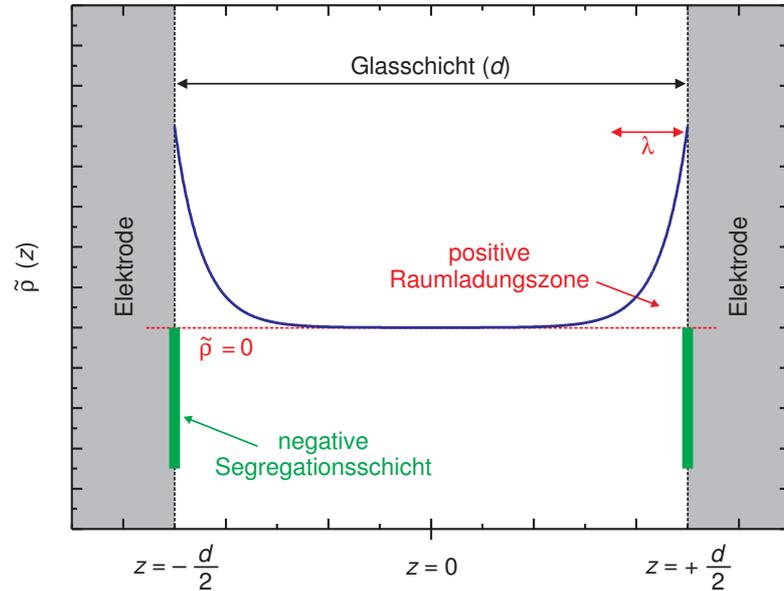


Abbildung 8.5: Ladungsverteilung $\tilde{\rho}(z)$ innerhalb der Lithiumboratschichten. Aufgrund der Segregation der negativen Baueinheiten des Glasnetzwerkes an den Grenzflächen zwischen Metall- und Glasschicht, bildet sich eine positive Raumladungszone.

verringert ist, erhöht sich aufgrund der verminderten Coulombwechselwirkung die Zahl der temporär mobilen Lithiumionen. Die Konsequenz ist eine erhöhte Ionenleitfähigkeit der Raumladungszone.

Diese lokal erhöhte Leitfähigkeit kann ebenfalls die dickenabhängige Gesamtleitfähigkeit der Glasschichten erklären, indem man der Argumentation des Modelles der „Strukturellen Modifikationen“ folgt: Für sehr große Schichtdicken

$$d \gg \lambda$$

ist der Einfluss der Raumladungszonen vernachlässigbar und die Leitfähigkeit der Schicht entspricht der Grundleitfähigkeit des Glases. Mit abnehmender Schichtdicke gewinnen sie jedoch zunehmend an Bedeutung, bis die Leitfähigkeit im Falle sehr dünner Glasschichten

$$d \leq \lambda$$

vollständig durch die Raumladungszonen bestimmt wird.

Zur quantitativen Analyse der Raumladungseffekte geht man zunächst davon aus, dass die Beweglichkeit der Lithiumionen μ_+ innerhalb der Glasmatrix räumlich konstant, d.h. unabhängig von z ist. Des weiteren nimmt man an, dass die ionische Leitfähigkeit des

Glases proportional zur Beweglichkeit der mobilen Lithiumionen, und deren Konzentration $c_+(z)$ ist [64]

$$\sigma(z) = \mu_+ \cdot e \cdot c_+(z). \quad (8.7)$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit der Ladungsträger innerhalb der Glasschicht setzt man eine Maxwell-Boltzmann Verteilung an

$$c_+(z) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \phi(z)}{k_B \cdot T}\right) \quad (8.8)$$

$$c_-(z) = c_0 \cdot \exp\left(+\frac{e \cdot \phi(z)}{k_B \cdot T}\right), \quad (8.9)$$

mit dem elektrischen Potential $\phi(z)$, das aus Symmetriegründen in der Mittelebene der Schicht zu Null gewählt wird

$$\phi(0) = 0.$$

Die lokale Leitfähigkeit des Glases ergibt sich dann aus den Gleichungen (8.7) und (8.8)

$$\sigma(z) = \mu_+ \cdot e \cdot c_0 \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \phi(z)}{k_B \cdot T}\right). \quad (8.10)$$

Unter der Voraussetzung, dass sowohl das elektrische Potential $\phi(z)$ als auch die Beweglichkeit der Lithiumionen μ_+ bekannt ist, lässt sich anschließend durch Integration die Gesamtleitfähigkeit der Glasschicht berechnen (vgl. Gleichung (8.6))

$$\sigma_{\text{dc}}(d) = d \cdot \left[\int_{-d/2}^{+d/2} \frac{1}{\sigma(z)} dz \right]^{-1}. \quad (8.11)$$

Um $\phi(z)$ zu bestimmen, verwendet man die *Poisson-Boltzmann* Gleichung, die im Folgenden Abschnitt eingeführt wird. Die Frage nach der Beweglichkeit der Lithiumionen ist äquivalent zum Problem der Normierung der Leitfähigkeit; diese erfolgt mit Hilfe experimenteller Daten.

Die Poisson-Boltzmann Gleichung

Das elektrische Potential ist allgemein über die Poisson Gleichung definiert

$$\Delta\phi = -\frac{\rho(z)}{\epsilon}, \quad (8.12)$$

wobei ϵ das Produkt aus allgemeiner und relativer Dielektrizitätskonstante meint. Innerhalb der Glasschicht ergibt sich die Ladungsdichte $\rho(z)$ aus der Summe beider Ladungsträgerkonzentrationen, multipliziert mit der Elementarladung

$$\begin{aligned} \rho(z) &= e \cdot (c_+ + (-c_-)) \\ &= e \cdot (c_+ - c_-). \end{aligned} \quad (8.13)$$

Durch Kombination der Gleichungen (8.10), (8.12) und (8.13), erhält man eine Differentialgleichung zur Bestimmung des elektrischen Potentials

$$\begin{aligned}
\Delta\phi &= -\frac{e \cdot c_0}{\epsilon} \cdot \left(\exp\left(-\frac{e \cdot \phi}{k_B \cdot T}\right) - \exp\left(+\frac{e \cdot \phi}{k_B \cdot T}\right) \right) \\
\Rightarrow \Delta\left(\frac{e \cdot \phi}{k_B \cdot T}\right) &= -\frac{e^2 \cdot c_0}{\epsilon \cdot k_B \cdot T} \cdot \left(\exp\left(-\frac{e \cdot \phi}{k_B \cdot T}\right) - \exp\left(+\frac{e \cdot \phi}{k_B \cdot T}\right) \right) \\
\Rightarrow \Delta\chi &= -\frac{e^2 \cdot c_0}{\epsilon \cdot k_B \cdot T} \cdot (\exp(-\chi) - \exp(+\chi)) \\
\Rightarrow \Delta\chi &= \frac{2 \cdot e^2 \cdot c_0}{\epsilon \cdot k_B \cdot T} \cdot \sinh(\chi) \\
\Rightarrow \Delta\chi &= \frac{1}{\lambda^2} \cdot \sinh(\chi), \tag{8.14}
\end{aligned}$$

mit dem normierten Potential

$$\chi(z) := \frac{e \cdot \phi(z)}{k_B \cdot T} \tag{8.15}$$

und der Debye Länge

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot e^2 \cdot c_0}}. \tag{8.16}$$

Letztere ist ein Maß für die Relaxationslänge der Raumladungszone, die sich aus der Potentialverteilung $\phi(z)$ ergibt.

Bei Gleichung (8.14) handelt es sich um die bekannte Poisson-Boltzmann Gleichung, eine dreidimensionale, partielle, inhomogene Differentialgleichung zweiter Ordnung, die nur für wenige Spezialfälle analytisch lösbar ist. Aufgrund der speziellen Geometrie der Dünnschichtproben geht man allerdings davon aus, dass die Ladungsträger in x - und in y -Richtung homogen verteilt sind, so dass man sich im Rahmen dieser Arbeit auf die eindimensionale Form von Gleichung (8.14) beschränkt

$$\frac{d^2\chi(z)}{dz^2} = \frac{1}{\lambda^2} \cdot \sinh(\chi(z)). \tag{8.17}$$

Gleichung (8.17) ist analytisch ebenfalls nur für bestimmte Randbedingungen lösbar (z.B. für den Fall einer unendlich ausgedehnten Halbebene [71, 72]). Diese Randbedingungen sind für die vorliegende Problemstellung allerdings nicht geeignet, weshalb man auf ein numerisches Lösungsverfahren angewiesen ist.

Dieses Verfahren beruht auf dem Runge-Kutta Algorithmus vierter Ordnung in Kombination mit der sogenannten „Shooting-Point Methode“ [73, 74]. Zu diesem Zweck wurde eigens für diese Problemstellung ein Fortran-Programm geschrieben, wobei sowohl die

Entwicklung des Programmcodes als auch die numerischen Berechnungen im Wesentlichen auf M.R. Shoar Abouzari zurückgehen [56].

Im Allgemeinen können beliebig viele Lösungen der Poisson-Boltzmann Gleichung angegeben werden. Um die Schar der Lösungsfunktionen einzuschränken, geht man daher von zwei verschiedenen Randbedingungen aus: Zum einen erwartet man ein konstantes elektrisches Potential an beiden Grenzflächen

$$\chi(\pm d/2) \stackrel{!}{=} \chi_0, \quad (8.18)$$

zum anderen verlangt man, dass das Potential innerhalb der Glasschicht, symmetrisch zur Mittelebene verläuft

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial z} \right)_{z=0} \stackrel{!}{=} 0. \quad (8.19)$$

Nachdem Gleichung (8.17) unter den Randbedingungen (8.18) und (8.19) numerisch gelöst wurde, ist der Verlauf des elektrischen Potentials $\phi(z)$, und damit die Konzentration der mobilen Lithiumionen c_+ , bekannt.

Normierung der Leitfähigkeit

Die Kenntnis von $\phi(z)$ ermöglicht noch keine vollständige, quantitative Beschreibung der lokalen Leitfähigkeit $\sigma(z)$, da in Gleichung (8.10) die Normierungsgröße

$$C^* := \mu_+ \cdot e \cdot c_0 \quad (8.20)$$

nicht bekannt ist. Um C^* zu bestimmen, greift man auf die Gleichungen (8.10) und (8.11) zurück

$$C^* = \frac{\sigma_{\text{dc}}(d)}{d} \cdot \int_{-d/2}^{+d/2} \frac{1}{\exp(-\chi(z))} dz. \quad (8.21)$$

Geht man davon aus, dass Raumladungseffekte im Falle der dicken Glasschichten keinen Einfluss auf die Gesamtleitfähigkeit haben, d.h. das normierte Potential in erster Näherung über die gesamte Schichtdicke $\equiv 0$ ist, so folgt im Grenzfall dicker Schichten

$$C^* = \sigma_{\text{dc}}(d). \quad (8.22)$$

Entsprechend verwendet man die experimentell bestimmte Ionenleitfähigkeit der 700 nm dicken Lithiumboratschicht als Referenzwert

$$C^* = \sigma_{\text{dc}}(d = 700 \text{ nm}).$$

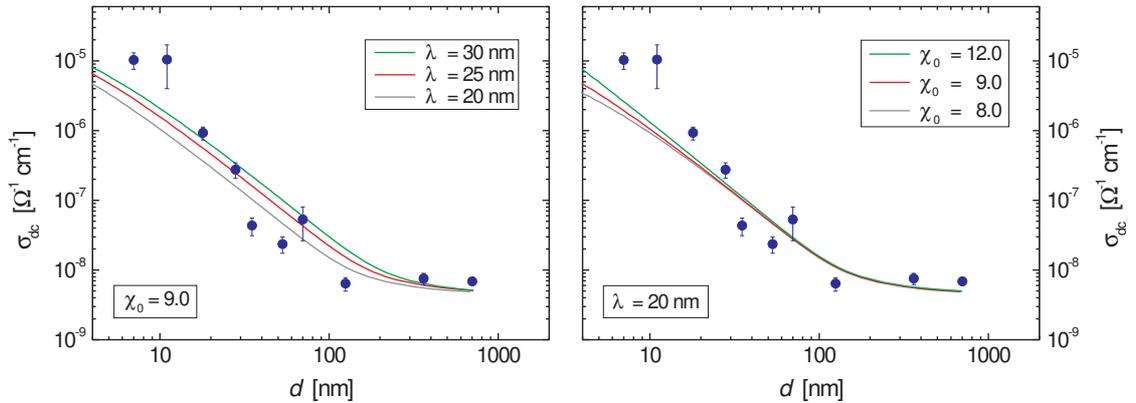


Abbildung 8.6: Leitfähigkeitsverläufe, die mit Hilfe des Raumladungsmodelles ermittelt wurden. Im linken Bild sind Kurven für drei verschiedene Debye Längen λ berechnet, das rechte Bild zeigt die Kurven für drei verschiedene Grenzflächenpotentiale χ_0 .

8.3.1 Quantitative Auswertung

Ist die numerische Lösung der eindimensionalen Poisson-Boltzmann Gleichung, und damit das elektrische Potential $\phi(z)$, bekannt, kann die Gesamtleitfähigkeit der Glasschichten mit Hilfe von Gleichung (8.11) und der Normierungsbedingung (8.22) berechnet werden. Zwei Fitparameter stehen zur Anpassung des Raumladungsmodelles an die Messdaten zur Verfügung: das normierte Grenzflächenpotential χ_0 und die Debye Länge λ .

In Abbildung 8.6 sind sechs verschiedene, numerisch berechnete Kurvenverläufe gezeigt, bei denen χ_0 und λ systematisch variiert wurden. Durch die Änderung der Debye Länge verschiebt sich der Übergangspunkt zwischen dem dickenabhängigen und dem dickenunabhängigen Bereich der Leitfähigkeit. Bei Variation des normierten Grenzflächenpotentials ändert sich die Steigung im Anfangsbereich der Kurve. Es ist jedoch nicht möglich einen Parametersatz zu finden, der alle Messpunkte quantitativ zufriedenstellend beschreibt: Wählt man für λ einen Wert, der die kritische Schichtdicke korrekt wiedergibt, beobachtet man eine Abweichung zwischen Theorie und Experiment im Bereich der dünnen Glasschichten, die sich auch durch Optimierung von χ_0 nicht vollständig ausdrücken lässt. Insbesondere der „Sättigungseffekt“ im Bereich geringer Schichtdicken

$$\lim_{d \rightarrow 0} \sigma(d) = \sigma_{\max}$$

wird nicht korrekt wiedergegeben. Für große Debye Längen wird die Leitfähigkeit der dünnen Schichten wesentlich besser beschrieben, in diesem Fall zeigen sich allerdings

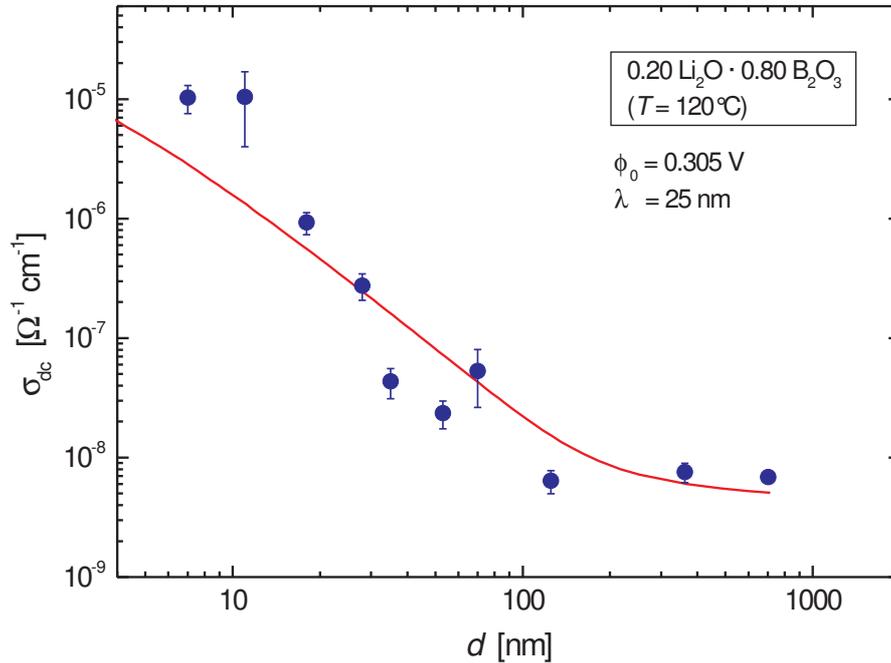


Abbildung 8.7: Aus der Anpassung des Raumladungsmodelles erhält man die optimalen Parameter $\phi_0 = 0.305$ V und $\lambda = 25$ nm.

Diskrepanzen bezüglich der kritischen Schichtdicke. Berücksichtigt man alle Messpunkte mit gleicher Gewichtung, ergeben sich aus diesen Überlegungen die optimalen Parameter

$$\begin{aligned}\chi_0 &= 9.0 \\ \lambda &= 25 \text{ nm.}\end{aligned}$$

Die entsprechende Fitkurve ist in Abbildung 8.7 gezeigt.

Aus dem normierten Grenzflächenpotential χ_0 lässt sich mit Hilfe von Gleichung (8.15) das reale Grenzflächenpotential ϕ_0 berechnen

$$\begin{aligned}\phi_0 &= \frac{\chi_0 \cdot k_B \cdot T}{e} \\ &= 0.305 \text{ V.}\end{aligned}$$

Aus der Debye Länge λ bestimmt man mit Hilfe von Gleichung (8.16) die Konzentration der beweglichen Lithiumionen

$$c_0 = \frac{\epsilon \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot e^2 \cdot \lambda^2}. \quad (8.23)$$

Geht man von $\epsilon_r \approx 1$ aus, so erhält man

$$c_0 = 1.5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}.$$

Um diesen Wert quantitativ einordnen zu können, wird im Folgenden die nominale Ionenkonzentration der Glasschicht berechnet: Mit einer molaren Masse von

$$m_M = 61.67 \text{ g mol}^{-1}$$

und einer Dichte von 2.12 g cm^{-3} bestimmt man das molare Volumen des Glases zu

$$V_M = 34376 \text{ mol m}^{-3}.$$

Eine Formeleinheit $0.20\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ besteht aus insgesamt 4.6 Atomen, ihr Lithiumanteil beträgt 8.7 atm.%. Daraus ergibt sich die nominale Lithiumkonzentration

$$\begin{aligned} c_{\text{Li}}^{\text{nom.}} &= 34376 \cdot N_A \cdot 0.087 \cdot 4.6 \text{ m}^{-3} \\ &= 8.3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}. \end{aligned}$$

Ein Vergleich zwischen der Nominalkonzentration, und der Konzentration der mobilen Lithiumionen, die aus der Debye Länge berechnet wurde, ergibt, dass nur etwa 0.2 ppm der Li^+ -Ionen des Glases gleichzeitig beweglich sind

$$\frac{c_0}{c_{\text{Li}}^{\text{nom.}}} = 1.8 \cdot 10^{-7}.$$

Diese Zahl scheint für einen amorphen Ionenleiter deutlich zu gering, da praktisch alle aktuellen Theorien, die sich mit der Ionendynamik in Netzwerkgläsern beschäftigen, davon ausgehen, dass ein Großteil der Kationen gleichzeitig zum Ladungstransport beiträgt [34, 37, 75].

Sowohl die relativ schlechte quantitative Beschreibung der Messdaten als auch die unrealistisch große Debye Länge sprechen daher gegen das Raumladungsmodell. Obwohl es durchaus denkbar erscheint, dass Raumladungseffekte in amorphen Ionenleitern eine Rolle spielen, erwartet man aufgrund der relativ hohen Konzentration an mobilen Ladungsträgern, dass ihre Ausdehnung entsprechend gering ist. Nimmt man z.B. an, dass 1% der Lithiumionen des Glases gleichzeitig beweglich sind, folgt damit bei $T = 120^\circ\text{C}$ und $\epsilon_r = 1$ eine Debye Länge von

$$\lambda_{1\%} \approx 0.1 \text{ nm},$$

d.h. man erwartet man einen Einfluss auf die Konzentration der mobilen Ladungsträger nur in unmittelbarer Grenzflächennähe. Ein Effekt auf dieser Längenskala ist allerdings experimentell praktisch nicht nachweisbar.

Dementsprechend sind Raumladungseffekte lediglich im Falle solcher Materialien messbar, die eine hinreichend geringe Konzentration beweglicher Ionen besitzen. Kristalline Ionenleiter, in denen die Ionendiffusion z.B. über einen Leerstellenmechanismus abläuft, erfüllen diese Bedingung. So wurde z.B. von Sata et al. [3] die ionische Leitfähigkeit kristalliner, F^- -leitender BaF_2 und CaF_2 Schichten untersucht. Sie stellten fest, dass die spezifische Ionenleitfähigkeit der Schichten von deren Dicke abhängt, wobei die Leitfähigkeit der dünnen Schichten ($d < 100\text{nm}$), gegenüber derjenigen der dickeren Schichten, um mehrere Zehnerpotenzen erhöht ist.¹ Sata et al. machen Raumladungseffekte für diesen Leitfähigkeitsanstieg verantwortlich, und fanden in ihren Messungen eine Debye Länge von

$$\lambda_{\text{Sata}} \approx 10 \text{ nm.}$$

Daraus ergibt sich die Konzentration der mobilen Ladungsträger zu

$$c_{\text{Sata}} \approx 10^{22} \text{ m}^{-3}.$$

Geht man davon aus, dass die Ladungsträgerdiffusion über den Leerstellenmechanismus abläuft, ist dieser Wert für ein kristallines System durchaus realistisch. Amorphe Gläser stellen jedoch ein hochgradig ungeordnetes System dar, das eine wesentlich höhere „Defektdichte“ besitzt. In ihrem Fall scheint das Konzept der Raumladungszonen ungeeignet, um den Finite-Size Effect zu erklären.

8.4 Modell III: Ionenleitende Kanäle

„Auf atomarer Skala ist die Glasschicht nicht vollkommen homogen, sondern setzt sich zusammen aus einer relativ schlecht-leitenden Glasmatrix und statistisch verteilten, ionenleitenden Kanälen, mit einer Ausdehnung von wenigen Nanometern. Diese Kanäle bilden innerhalb der Matrix isolierte Zufallscluster erhöhter Ionenleitfähigkeit. Unterschreitet die Dicke der Glasschicht die maximale Größe dieser Cluster, bildet sich eine direkte Verbindung hoher ionischer Leitfähigkeit zwischen beiden Elektroden. Die Konsequenz ist ein Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit des Glases.“

Im Gegensatz zu den Modellen I und II, spielen im Falle des Modelles III Grenzflächeneffekte keine Rolle, um den Finite-Size Effect zu erklären. Stattdessen geht man davon aus, dass innerhalb des Glasnetzwerkes Ionenkanäle existieren, die während der ersten thermischen Behandlung größere ionenleitenden Cluster bilden, die statistisch innerhalb des Netzwerkes verteilt sind. Im Falle relativ dicker Glasschichten ($d > d_c$) bilden sie isolierte Bereiche erhöhter Ionenleitfähigkeit innerhalb der relativ schlecht-leitenden

¹Sata et al. untersuchten die Leitfähigkeiten von BaF_2 - und CaF_2 -Multilayern. Bei konstanter Gesamtdicke variierten sie die Anzahldichte der Einzelschichten, und damit die Grenzflächendichte. Mit wachsender Grenzflächendichte fanden sie einen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit der Multilayer.

Glasmatrix. Die Gesamtleitfähigkeit der Glasschicht kann dann symbolisch als Serienschaltung kleiner und großer Widerstände verstanden werden

$$R_{\text{ges.}} = R_1 + R_2 + R_2 + R_1 + \dots + R_1 + R_1 + R_2.$$

R_1 bezeichnet hier die schlecht-leitende Glasmatrix, R_2 die gut-leitenden Ionenkanäle. Der Gesamtwiderstand, und damit die Gesamtleitfähigkeit, wird in diesem Fall im Wesentlichen von R_1 , d.h. von der Glasmatrix bestimmt.

Im Falle dünner Glasschichten bildet sich eine direkte Verbindung hoher ionischer Leitfähigkeit zwischen beiden Elektroden, da die z -Ausdehnung einiger Cluster der Dicke der Glasschicht entspricht. Dementsprechend liegen in x - und y -Richtung jeweils Bereiche hoher und niedriger Leitfähigkeit nebeneinander vor und man kann die Gesamtleitfähigkeit des Glases symbolisch als Parallelschaltung von R_1 und R_2 verstehen

$$R_{\text{ges.}} = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_1} + \dots + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{-1}.$$

Die Leitfähigkeit dünner Schichten wird daher im Wesentlichen durch R_2 , d.h. die ionenleitenden Kanäle bestimmt.

8.4.1 Numerisch Simulation der dc-Leitfähigkeit

Um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schichtdicke genauer zu untersuchen, und quantitativ mit den experimentellen Daten zu vergleichen, wird ein einfaches Modellsystem verwendet: Die ionische Leitfähigkeit der Schichten wird durch ein dreidimensionales, kubisches Widerstandsnetzwerk zweier statistisch verteilter Widerstandssorten, R_1 und R_2 , modelliert (Abbildung 8.8).

- R_1 beschreibt dabei die Ionenleitfähigkeit der Glasmatrix
- R_2 repräsentiert die Leitfähigkeit der ionenleitenden Kanäle.

Dementsprechend gilt für das Verhältnis von R_1 und R_2

$$\frac{R_2}{R_1} < 1.$$

Die Anzahl der entsprechenden Widerstände wird mit N_{R_1} und N_{R_2} bezeichnet, der Anteil der gut-leitenden Widerstände mit n_{R_2}

$$n_{R_2} = \frac{N_{R_2}}{N_{R_1} + N_{R_2}}. \quad (8.24)$$

Jeder einzelne Widerstand des Netzwerk besitzt zudem die Länge Λ .

Um die experimentellen Bedingungen während einer Leitfähigkeitsmessung vollständig zu beschreiben, werden neben R_1 und R_2 zwei weitere Widerstandssorten eingeführt (vgl. Abbildung 8.8):

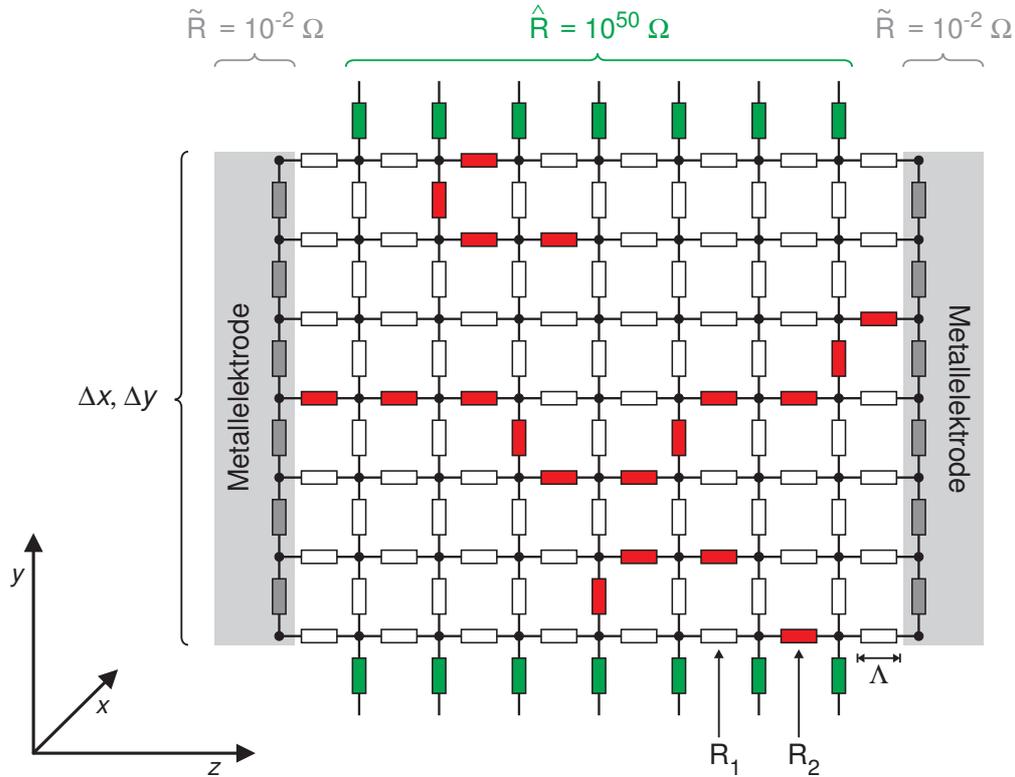


Abbildung 8.8: Die ionische Leitfähigkeit der Glasschichten wird mit Hilfe eines dreidimensionalen, kubischen Widerstandsnetzwerkes modelliert, das im Wesentlichen aus zwei verschiedenen, statistisch verteilten Widerstandsorten R_1 und R_2 besteht ($R_1 > R_2$).

- \tilde{R} gibt die elektrische Leitfähigkeit der Metallelektroden an. Da sie elektronischer Natur ist, wird für \tilde{R} ein relativ kleiner Wert von $10^{-2} \Omega$ angenommen.
- \hat{R} beschreibt die Leitfähigkeit der Umgebung des Ionenleiters, d.h. durch \hat{R} wird die endliche Ausdehnung der Glasschicht in x - und y -Richtung berücksichtigt. Da die Messungen unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt wurden, wird für \hat{R} ein relativ großer Widerstandswert von $10^{50} \Omega$ angesetzt.

Mit Hilfe dieser vier Widerstandsorten wird anschließend das kubische Netzwerk in drei Schritten erzeugt: Um die Randbedingungen zu definieren, werden im ersten Schritt die Positionen der Widerstände \tilde{R} und \hat{R} festgelegt. Im zweiten Schritt werden alle restlichen Plätze des Netzwerk mit Widerständen vom Typ R_1 besetzt. Im dritten und letzten Schritt tauscht man sukzessive zufällig-bestimmte Widerstände R_1 gegen Widerstände vom Typ R_2 aus, bis deren Anteil dem vorher festgelegten Wert n_{R_2} entspricht.

Auf diese Weise wurden Widerstandsnetzwerke mit unterschiedlichen spezifischen Parametern (R_1 , R_2 , n_{R_2} , Λ) konstruiert, deren z -Ausdehnung zwischen $z_{\min} = \Lambda$ und $z_{\max} = 40 \Lambda$ variierte. Die Elektrodenfläche wurde quadratisch gewählt, so dass für die x - und die y -Ausdehnung gilt

$$\Delta x = \Delta y. \quad (8.25)$$

Um Randeffekte durch die endliche laterale Ausdehnung der Netzwerke zu vermeiden, wurde als zusätzliche Bedingung gefordert

$$\Delta x = \Delta y \geq 3 \cdot z_{\max}. \quad (8.26)$$

Algorithmus zur numerischen Berechnung kubischer Widerstandsnetzwerke

Aus der Forderung (8.26) resultieren im Falle der dickeren Glasschichten vielfach Widerstandsnetzwerke, deren gesamte Widerstandsanzahl

$$N_R = N_{R_1} + N_{R_2} \quad (8.27)$$

mehr als 10^6 beträgt. Derart große Systeme sind analytisch nicht zu behandeln [76–80], so dass numerische Methoden verwendet werden müssen, um den Gesamtwiderstand zu bestimmen.

Legt man in einem Gedankenexperiment an die beiden Metallelektroden in Abbildung 8.8 eine Spannung U_0 , so fließt ein konstanter Strom I_0 , mit dessen Hilfe der Gesamtwiderstand des Netzwerkes berechnet werden kann

$$R = \frac{U_0}{I_0}.$$

Bezeichnet man mit N_{xy} die Zahl der Widerstände in x - bzw. y -Richtung, und mit N_z die Widerstandsanzahl in z -Richtung, so gilt für die „Dicke“ des Netzwerkes

$$d = \Lambda \cdot N_z,$$

und für die Elektrodenfläche

$$A = (\Lambda \cdot N_{xy})^2.$$

Die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \\ \Rightarrow \sigma &= \frac{I_0}{U_0} \cdot \frac{N_z}{\Lambda \cdot N_{xy}^2}. \end{aligned} \quad (8.28)$$

Entsprechend der Widerstandsverteilung fällt an jedem Knotenpunkt des Netzwerkes eine definierte Spannung U_{xyz} ab (vgl. Abbildung 8.9). Ist die gesamte Spannungsver-

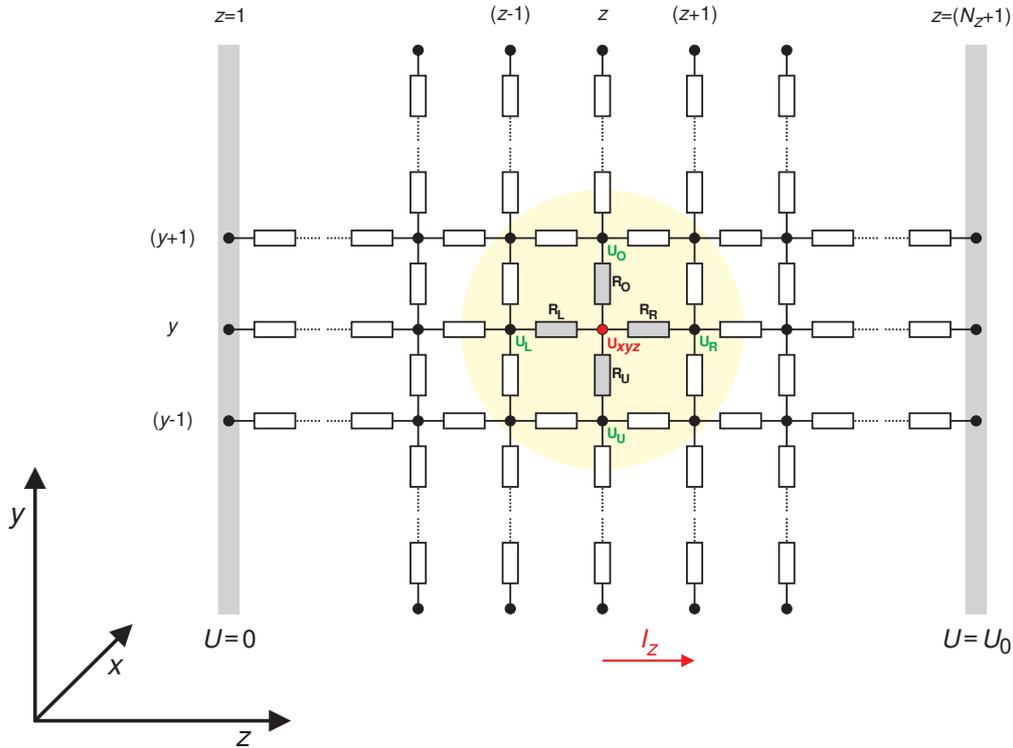


Abbildung 8.9: Ausschnitt aus der y - z -Ebene eines kubischen Widerstandsnetzwerkes. Zwischen den beiden äußeren Elektroden liegt die Spannung U_0 an. Um die Leitfähigkeit des Netzwerkes zu berechnen, wird mit Hilfe der Kirchhoffschen Regeln iterativ die Spannung an jedem Knotenpunkt bestimmt.

teilung bekannt, können der Stromfluss durch die einzelnen Widerstände, und damit der gesamte Stromfluss durch das Netzwerk, berechnet werden. Mit Hilfe von Gleichung (8.28) ermittelt man abschließend die Gesamtleitfähigkeit.

Ziel der numerischen Berechnungen ist es daher, die Spannungen an den einzelnen Knotenpunkten zu berechnen, wenn zwischen den beiden Elektroden die äußere Spannung U_0 anliegt. Hierzu führt man jeweils zwei dreidimensionale Matrizen ein, deren Elemente gegeben sind durch die Werte der einzelnen Widerstände, bzw. die Werte der einzelnen Spannungen an den Knotenpunkten. Dementsprechend enthält die Widerstandsmatrix die vorgegebene Widerstandskonfiguration des Netzwerkes, und folglich $N_{xy} \times N_{xy} \times N_z$ Elemente. Die Spannungsmatrix beschreibt die — anfangs noch nicht genau bekannte — Spannungsverteilung innerhalb des Widerstandsnetzwerkes, und besitzt $(N_{xy} + 1) \times (N_{xy} + 1) \times (N_z + 1)$ Elemente (vgl. Abbildung 8.9).

Die technische Umsetzung der Matrixkonstruktionen, und die anschließende numerische Berechnung der Gesamtleitfähigkeit, erfolgte mit Hilfe eines selbstprogrammierten C-Programms. Die Zufallsverteilung der Widerstände R_2 wurde durch einen Zufallszahlengenerator realisiert, wie er von Park, Miller und Bays-Durham vorgeschlagen wurde [81]. Der Algorithmus zur Berechnung der Spannungsverteilung basiert auf einem Vorschlag von Kirkpatrick [82], und wird im Folgenden kurz beschrieben:

Zunächst geht man als Anfangsbedingung davon aus, dass sich die äußere Spannung in z -Richtung linear auf die Knotenpunkte des Netzwerkes verteilt, und innerhalb der einzelnen x - y -Ebenen konstant ist²

$$U_{xyz} = U_0 \cdot \frac{z-1}{N_z} \quad \text{mit: } \begin{array}{l} x, y = 1, 2, \dots, (N_{xy} + 1) \\ z = 1, 2, \dots, (N_z + 1). \end{array} \quad (8.29)$$

Den Gesamtstrom in z -Richtung, d.h. senkrecht zu einer beliebigen x - y -Ebene, berechnet man mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes, als Summe der Einzelströme, die durch diese Ebene fließen

$$I_z = \sum_{x,y=1}^{N_{xy}+1} I_{xyz} = \sum_{x,y=1}^{N_{xy}+1} \frac{U_{xyz} - U_{xy(z+1)}}{R_R} \quad (8.30)$$

$$\text{mit: } z = 1, 2, \dots, N_z.$$

R_R bezeichnet hier jeweils den Widerstand rechts vom Spannungspunkt U_{xyz} .

Aufgrund der Ladungserhaltung muss I_z über das gesamte Netzwerk konstant sein

$$I_z \stackrel{!}{=} I_{z+1} \quad \forall z = 1, 2, \dots, N_z. \quad (8.31)$$

Diese Forderung wird nur durch die exakte analytische Lösung der Spannungsverteilung erfüllt; die Anfangsbedingung (8.29) wird ihr im Allgemeinen nicht gerecht. Aufgrund dessen wird die Spannungsmatrix, d.h. die Spannung an jedem Knotenpunkt des Netzwerkes, mit Hilfe eines iterativen Prozesses neu berechnet:

Für jeden Spannungsknotenpunkt gilt allgemein, dass die Summe der zufließenden und der abfließenden Ströme gleich null sein muss (Erste Kirchhoffsche Regel [83]). Beschränkt man sich im Folgenden, der Übersicht halber, auf den zweidimensionalen Fall, und bezeichnet die Ströme die durch die Widerstände links (R_L), rechts (R_R), oberhalb (R_O) und unterhalb (R_U) des Knotenpunktes U_{xyz} zu- bzw. abfließen mit I_L , I_R , I_O und I_U , so gilt z.B.

$$I_L + I_O \stackrel{!}{=} I_R + I_U. \quad (8.32)$$

²Diese Spannungsverteilung entspricht einem Widerstandsnetzwerk bei dem gilt: $R_1 = R_2$.

Für die Einzelströme gilt jeweils das Ohmsche Gesetz

$$I_L = \frac{U_L - U_{xyz}}{R_L} \quad (8.33)$$

$$I_O = \frac{U_O - U_{xyz}}{R_O} \quad (8.34)$$

$$I_R = \frac{U_{xyz} - U_R}{R_R} \quad (8.35)$$

$$I_U = \frac{U_{xyz} - U_U}{R_U}. \quad (8.36)$$

Durch Kombination der Gleichungen (8.32)-(8.36) erhält man schließlich einen Ausdruck, mit dessen Hilfe die Spannung an einem beliebigen Knotenpunkt des Netzwerkes berechnet werden kann — unter der Voraussetzung, dass die Spannungen an den Nachbarknoten, d.h. U_L , U_R , U_O und U_U , bekannt sind

$$U_{xyz} = \left(\frac{U_L}{R_L} + \frac{U_O}{R_O} + \frac{U_R}{R_R} + \frac{U_U}{R_U} \right) \cdot \left(\frac{1}{R_L} + \frac{1}{R_O} + \frac{1}{R_R} + \frac{1}{R_U} \right)^{-1}. \quad (8.37)$$

Da letzteres im Allgemeinen nicht der Fall ist, bedient man sich stattdessen eines Iterationsprozesses: Im $(i+1)$ -ten Iterationsschritt berechnet man die Spannungen der einzelnen Knotenpunkte auf Grundlage der Spannungsverteilung des i -ten Iterationsschrittes

$$U_{xyz}^{(i+1)} = \left(\frac{U_L^{(i)}}{R_L} + \frac{U_O^{(i)}}{R_O} + \frac{U_R^{(i)}}{R_R} + \frac{U_U^{(i)}}{R_U} \right) \cdot \left(\frac{1}{R_L} + \frac{1}{R_O} + \frac{1}{R_R} + \frac{1}{R_U} \right)^{-1}. \quad (8.38)$$

Zusätzlich ermittelt man nach jedem Schritt, mit Hilfe von Gleichung (8.30), den Stromfluss in z -Richtung

$$I_z = \sum_{x,y=1}^{N_{xy}+1} \frac{U_{xyz} - U_{xy(z+1)}}{R_R}$$

mit: $z = 1, 2, \dots, N_z$.

Die Iteration wird abgebrochen, sobald sich die einzelnen I_z um weniger als 15% voneinander unterscheiden, d.h. sobald für das Minimum und das Maximum von I_z gilt

$$\frac{\max(I_z) - \min(I_z)}{\max(I_z)} \leq 15\%. \quad (8.39)$$

Analog zu Gleichung (8.28) berechnet man anschließend die Gesamtleitfähigkeit des Widerstandsnetzwerkes

$$\sigma = \frac{\max(I_z) + \min(I_z)}{2 \cdot U_0} \cdot \frac{N_z}{\Lambda \cdot N_{xy}^2}. \quad (8.40)$$

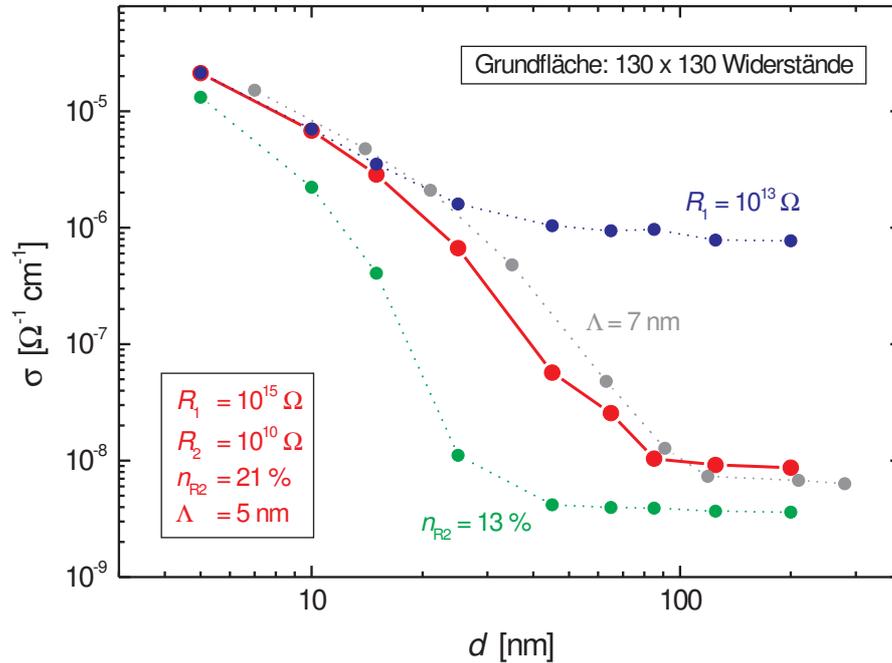


Abbildung 8.10: Spezifische Leitfähigkeit zufallsverteilter, kubischer Widerstandsnetzwerke. Die vier Kurven zeigen die Resultate von Berechnungen mit unterschiedlichen Simulationsparametern.

Aus der Abbruchbedingung (8.39) resultiert ein relativer Fehler der Leitfähigkeit von $\approx 15\%$. Da die experimentellen Leitfähigkeitsdaten jedoch einen Wertebereich von über drei Größenordnungen abdecken, reicht diese Genauigkeit zur quantitativen Analyse der Widerstandsnetzwerke vollkommen aus.

8.4.2 Quantitative Auswertung

Um den Finite-Size Effect quantitativ zu beschreiben, wurden numerisch die spezifischen Leitfähigkeiten unterschiedlicher dreidimensionaler Widerstandsnetzwerke berechnet. In Abbildung 8.10 sind exemplarisch vier verschiedene Simulationsergebnisse dargestellt, die qualitativ alle den gleichen Kurvenverlauf zeigen: Liegt die Dicke der Netzwerke oberhalb eines kritischen Wertes d_c , ist ihre spezifische Leitfähigkeit unabhängig von der Schichtdicke ($\sigma = \sigma_0$). Für $d \leq d_c$ hingegen steigt die Leitfähigkeit des Widerstandsnetzwerkes mit abnehmender Dicke monoton an, bis sie bei $d = \Lambda$ ihr Maximum erreicht.

Die maximale Leitfähigkeit bei minimaler Schichtdicke lässt sich analytisch berechnen. Sie ergibt sich aus der Parallelschaltung der Einzelwiderstände

$$R = \frac{1}{N_R} \cdot \left(\frac{1 - n_{R_2}}{R_1} + \frac{n_{R_2}}{R_2} \right)^{-1}$$

$$\Rightarrow \sigma_{\max} = N_R \cdot \left(\frac{1 - n_{R_2}}{R_1} + \frac{n_{R_2}}{R_2} \right) \cdot \frac{N_z}{\Lambda \cdot N_{xy}^2}. \quad (8.41)$$

Ist R_1 wesentlich größer als R_2 , so gilt

$$\frac{R_2}{R_1} \ll 1 \quad (8.42)$$

und in Gleichung (8.41) ist der Wert von $(1 - n_{R_2})/R_1$ vernachlässigbar gegenüber n_{R_2}/R_2 , d.h. σ_{\max} wird ausschließlich durch R_2 bestimmt.

Um den Einfluss von R_1 , R_2 , n_{R_2} und Λ auf den Verlauf der Leitfähigkeitskurve genauer zu untersuchen, wird zunächst die rote Kurve in Abbildung 8.10 als Referenz gewählt. Die Simulationsparameter betragen in ihrem Fall

$$R_1 = 10^{15} \Omega \quad - \quad R_2 = 10^{10} \Omega \quad - \quad n_{R_2} = 21\% \quad - \quad \Lambda = 5 \text{ nm}.$$

Als kritische Schichtdicke findet man $d_c \approx 90 \text{ nm}$. Das Verhältnis σ_{\max}/σ_0 beträgt ≈ 2260 . Im Folgenden werden nun die Werte von R_1 , n_{R_2} und Λ systematisch variiert.

- Die Länge der Einzelwiderstände Λ hat auf den Gesamtwiderstand des Netzwerkes keinen Einfluss. Sie wirkt lediglich als Skalierungsfaktor und bestimmt im Wesentlichen die absolute Lage der Leitfähigkeitskurve in Abszissenrichtung. Eine Vergrößerung von Λ (Abbildung 8.10, graue Kurve) bewirkt, bei konstanten Werten von R_1 und R_2 , eine Verschiebung der Kurve in d -Richtung, bei gleichzeitiger Absenkung der spezifischen Leitfähigkeit (vgl. Gleichung (8.40)).
- Ändert man R_1 und R_2 gleichzeitig um den selben Faktor, so verändert sich die Leitfähigkeit der Widerstandsnetzwerke um eben diesen Faktor. Das Ergebnis ist lediglich eine Parallelverschiebung der Leitfähigkeitskurve in Ordinatenrichtung. Direkten Einfluss auf die Form der Kurve hat jedoch das Größenverhältnis beider Widerstandssorten

$$\gamma := \frac{R_1}{R_2}. \quad (8.43)$$

So beeinflusst z.B. ein Veränderung von R_1 sowohl die Leitfähigkeit der dicken Schichten σ_0 als auch die kritische Schichtdicke d_c (Abbildung 8.10, blaue Kurve). Unter der Voraussetzung, dass die Bedingung (8.42) weiterhin erfüllt ist, hat R_1 jedoch praktisch keinen Einfluss auf σ_{\max} .

- Eine Veränderung von n_{R_2} beeinflusst alle drei Kenngrößen der Kurve: d_c , σ_{\max} und σ_0 (Abbildung 8.10, grüne Kurve). Verringert man n_{R_2} , sinkt die maximale Leitfähigkeit gemäß Gleichung (8.41) ab. Gleichzeitig verändert sich die Größe der zusammenhängenden R_2 -Cluster: je größer n_{R_2} , desto größer die räumliche Ausdehnung der Zufallscluster, und desto größer d_c . Dementsprechend findet man bei einem n_{R_2} -Anteil von 13% nur noch eine kritische Schichtdicke von etwa 45nm.

Um einen Parametersatz zu bestimmen, der es ermöglicht, den Finite-Size Effect bei 120°C quantitativ mit Hilfe des Ionenkanalmodelles zu beschreiben, wurden unterschiedliche Widerstandsnetzwerke numerisch berechnet. Einige dieser Simulationen sind im Anhang B zusammengefasst. Eine Übersicht über die Abhängigkeit der charakteristischen Daten der verschiedenen Leitfähigkeitskurven von den einzelnen Simulationsparametern findet sich im Anhang C. Mit Hilfe dieser Berechnungen bestimmt man schließlich den optimalen Parametersatz

$$R_1 = 1.3 \cdot 10^{15} \Omega$$

$$R_2 = 2.6 \cdot 10^{10} \Omega$$

$$n_{R_2} = 21\%$$

$$\Lambda = 5 \text{ nm.}$$

Abbildung 8.11 zeigt einen Vergleich zwischen den experimentellen Daten und dem Simulationsergebnis. Aufgrund beschränkter Rechenkapazitäten wurden nur Schichtdicken unterhalb von 200 nm simuliert. Bis zu dieser Dicke findet man eine gute Übereinstimmung beider Kurven. Da die kritische Schichtdicke der simulierten Leitfähigkeitskurve ungefähr 80 nm beträgt, sollten die Leitfähigkeitswerte für Dicken ≥ 200 nm den Werten zwischen 80 und 200 nm entsprechen.

Zwei wichtige Schlussfolgerungen lassen sich aus dem Ergebnis der numerischen Rechnungen ziehen:

- Das Größenverhältnis beider Widerstandssorten beträgt

$$\gamma = 5 \cdot 10^5.$$

Als direkte Konsequenz dieses enormen Größenunterschiedes zwischen R_1 und R_2 muss man folgern, dass die Ionenleitung in den Lithiumboratgläsern praktisch ausschließlich über die ionenleitenden Kanäle erfolgt.

- Die Länge eines Widerstandes ist mit $\Lambda = 5$ nm unrealistisch groß. Aufgrund der Ergebnisse verschiedener MD-Simulationen [5,6] erwartet man ionenleitende Kanäle mit einer Länge ≤ 1 nm. Da Λ jedoch im Wesentlichen eine Skalierungsgröße darstellt, ist es grundsätzlich möglich, durch geeignete Wahl von γ und n_{R_2} , die experimentellen Daten auch durch kleinere Λ -Werte zu beschreiben. Hierdurch erhöht

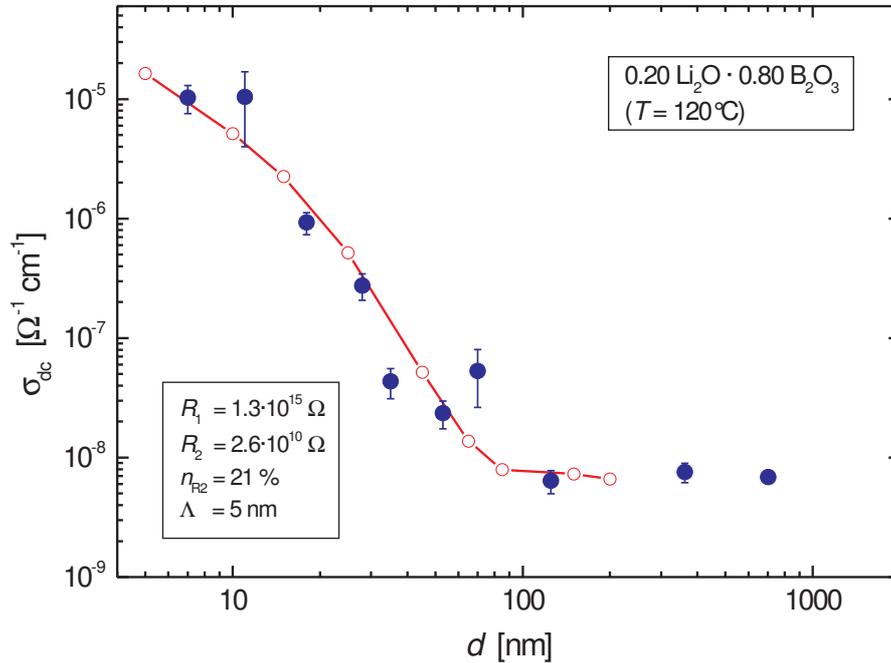


Abbildung 8.11: Simulation der spezifischen Leitfähigkeit der $0.20 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Schichten durch ein kubisches Widerstandsnetzwerk. Berechnet wurden Netzwerke mit einer Dicke von 5, 10, 15, 25, 45, 65, 85, 125 und 200 nm.

sich jedoch die Widerstandsanzahl der Netzwerke erheblich. Aufgrund limitierter Rechenkapazitäten konnten derartige Simulationen im Rahmen dieser Arbeit daher nicht durchgeführt werden.

8.4.3 Clusterverteilung – Fraktale Dimension – Perkolationsübergang

Das Modell III liefert sowohl eine quantitative Beschreibung der experimentellen Ergebnisse als auch eine fundierte physikalische Erklärung des Finite-Size Effects. Es wird daher im Folgenden genauer analysiert.

In Abbildung 8.12 ist als Beispiel ein Cluster der Widerstände vom Typ R_2 gezeigt, der sich innerhalb eines zufallsverteilten, kubischen Widerstandsnetzwerkes gebildet hat. Er besteht aus insgesamt 40 Einzelwiderständen. Da die durchschnittliche Größe eines solchen Clusters im Allgemeinen mit der Konzentration von R_2 zunimmt, erwartet man bei wachsendem R_2 -Anteil einen Anstieg der kritischen Schichtdicke d_c .

Die numerischen Berechnungen bestätigen diese Erwartung. Abbildung 8.13 zeigt die Leitfähigkeiten verschiedener Widerstandsnetzwerke, die bei konstanten Werten von R_1 , R_2 und Λ berechnet wurden, deren R_2 -Anteil jedoch zwischen 9% und 39% variierte. Man

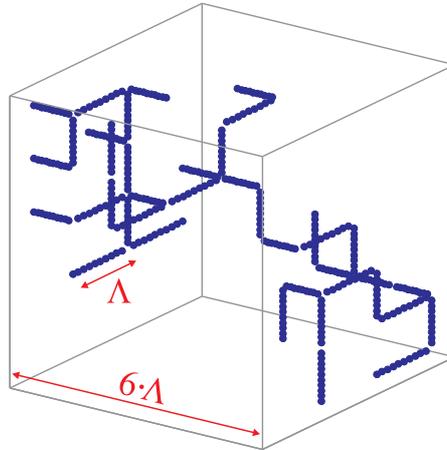


Abbildung 8.12: Zufallscluster innerhalb eines kubischen Widerstandsnetzwerkes, bestehend aus 40 Widerständen vom Typ R_2 . Die Widerstände R_1 sind aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichnet.

erkennt einen deutlichen Anstieg von d_c mit n_{R_2} , insbesondere im Konzentrationsbereich zwischen 9% und 23%. Innerhalb dieses Bereiches beobachtet man eine relativ schwache Abhängigkeit der Grundleitfähigkeit σ_0 von der R_2 -Konzentration, oberhalb von 23% steigt σ_0 mit n_{R_2} jedoch drastisch an. Die Leitfähigkeit bei minimaler Schichtdicke σ_{\max} nimmt hingegen mit steigendem R_2 -Anteil gleichmäßig zu. In Abbildung 8.14 ist dieses Verhalten noch einmal herausgestellt.

σ_{\max} ändert sich gemäß Gleichung (8.41) linear mit n_{R_2} , σ_0 hingegen steigt bei einer R_2 -Konzentration zwischen 20% und 30% um ein bis zwei Zehnerpotenzen an. Die Perkolations-theorie liefert eine Erklärung für dieses Verhalten [84]: Die kubischen Widerstandsnetzwerke dieser Arbeit werden in der Mathematik der sogenannten Kantenperkolations (engl. bond-percolation) zugeordnet.³ Perkolations-effekte innerhalb der Netzwerke können in diesem relativ einfachen Fall analytisch behandelt werden, so dass auch die *Perkolationsgrenze*⁴ exakt bestimmt werden kann. Im Falle der Kantenperkolations in einfach-kubischen Netzwerken beträgt sie 24.9% [85]. Dieser Wert stimmt gut mit den Ergebnissen der numerischen Simulationen dieser Arbeit überein. Überschreitet die R_2 -Konzentration die Perkolationsgrenze, wächst die Zahl der Perkolationscluster stetig an und σ_0 konvergiert gegen σ_{\max}

$$\begin{aligned}\sigma_0(n_{R_2} = 1) &= \sigma_{\max}(n_{R_2} = 1) \\ &= 7.8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.\end{aligned}$$

³Das Gegenteil zur Kantenperkolations ist die sogenannte Knotenperkolations (engl. site-percolation).

⁴Als Perkolationsgrenze bezeichnet man diejenige Konzentration der clusterbildenden Spezies, oberhalb derer immer mindestens ein Cluster existiert, der sich durch das gesamte System erstreckt.

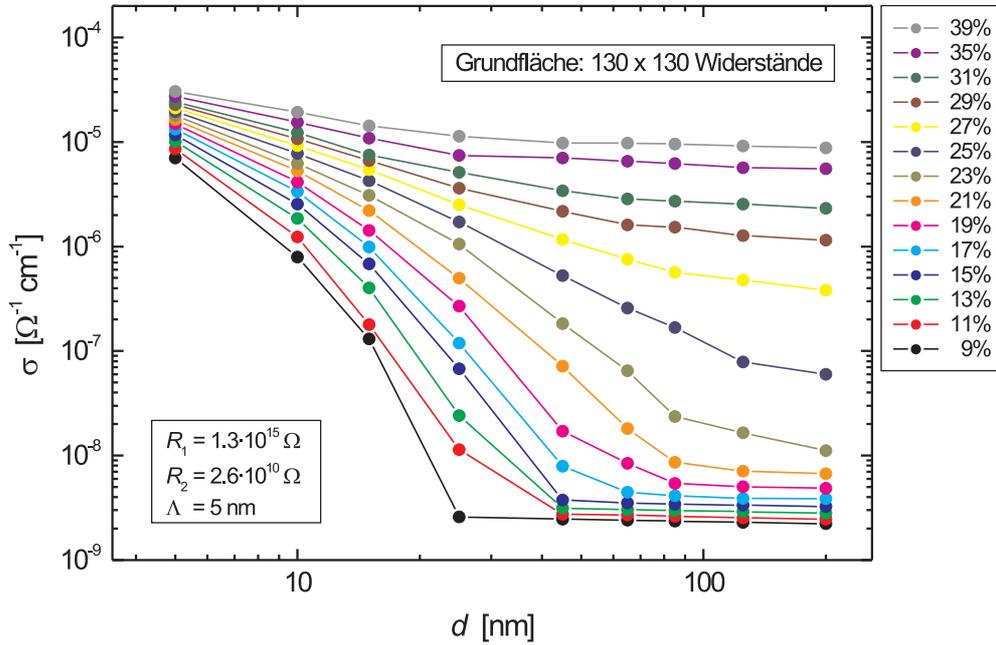


Abbildung 8.13: Spezifische Leitfähigkeit verschiedener Widerstandsnetzwerke als Funktion ihrer Dicke, berechnet für unterschiedliche R_2 -Konzentrationen.

Um die Perkolationseffekte genauer zu analysieren, wurde zusätzlich die Größenverteilung der Widerstandscluster untersucht. Abbildung 8.15 (links) zeigt in doppellogarithmischer Skalierung die Verteilungsfunktionen dreier Widerstandsnetzwerke mit unterschiedlichem R_2 -Anteil. Die Größe eines Clusters η entspricht dabei der Absolutanzahl seiner Widerstände. Die Anzahl der Cluster gleicher Größe ist mit N_C bezeichnet.

Man sieht, dass die maximale Größe η_{\max} der Cluster mit steigender R_2 -Konzentration zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Anzahl der isolierten Widerstände N_C^1 mit n_{R_2} ab. In Abbildung 8.15 (rechts) sind diese beiden Zusammenhänge genauer herausgestellt, indem η_{\max} und N_C^1 als Funktion der R_2 -Konzentration aufgetragen sind. Auch hier erkennt man deutlich den Perkolationseffekt: Im Bereich der Perkolationsgrenze steigt die maximale Clustergröße drastisch an. (Das Abflachen der η_{\max} -Kurve ab 27% wird auf Randeffekte, d.h. die endliche Ausdehnung der Netzwerke zurückgeführt.)

Um die Größenverteilung der Cluster in Korrelation zur spezifische Leitfähigkeit der Widerstandsnetzwerke zu setzen, definiert man zunächst die mittlere lineare Ausdehnung a eines Clusters (gemessen in Einheiten von Λ), als Mittelwert aus dessen Ausdehnung in x -, y - und z -Richtung

$$a := \frac{\Delta x_{\text{Cluster}} + \Delta y_{\text{Cluster}} + \Delta z_{\text{Cluster}}}{3},$$

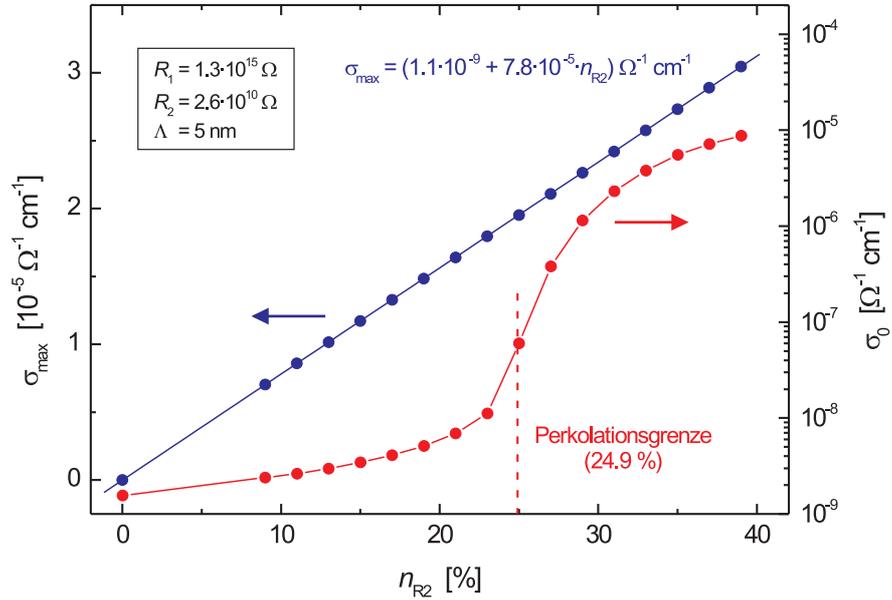


Abbildung 8.14: Minimale und maximale Leitfähigkeit der Leitfähigkeitskurven aus Abbildung 8.13 als Funktion der R_2 -Konzentration.

und ermittelt anschließend die *fraktale Dimension* der kubischen Widerstandsnetzwerke.

Allgemein ist die Dimension D eines Objekts definiert über den Zusammenhang zwischen seiner Masse m und seiner linearen Ausdehnung a [86]

$$m \sim a^D. \quad (8.44)$$

Die „Masse“ eines Widerstandsclusters entspricht dabei der Anzahl seiner Widerstände η

$$\begin{aligned} m &\sim \eta \\ \Rightarrow \eta &\sim a^D \\ \Rightarrow D &\sim \frac{\ln(\eta)}{\ln(a)}. \end{aligned} \quad (8.45)$$

Trägt man $\ln(\eta)$ gegen $\ln(a)$ auf, erhält man D aus der Steigung der Ausgleichsgeraden. Wie Abbildung 8.16 zeigt, ermittelt man auf diese Weise für die kubischen Widerstandsnetzwerke die fraktale Dimension

$$D = 1.39.$$

Der Zusammenhang zwischen linearer Ausdehnung a und Widerstandsanzahl η ergibt sich damit zu

$$a = \left(\frac{\eta}{\exp(1.09)} \right)^{1/1.39}. \quad (8.46)$$

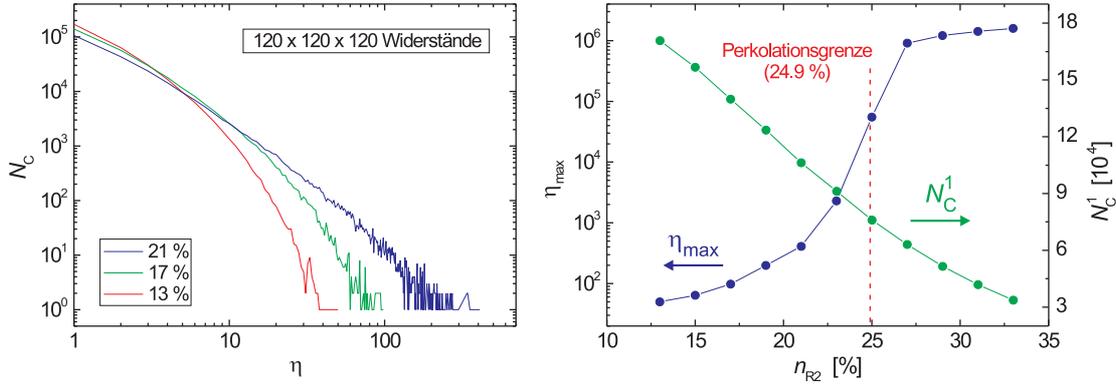


Abbildung 8.15: Links: Größenverteilung der R_2 -Cluster dreier verschiedener Widerstandsnetzwerke. N_C bezeichnet die Anzahl der Cluster mit Größe η . Rechts: Maximale Clustergröße η_{\max} und Anzahl isolierter Widerstände N_C^1 , als Funktion der R_2 -Konzentration.

In erster Näherung geht man nun davon aus, dass ein linearer Zusammenhang besteht zwischen der Leitfähigkeit eines Widerstandsnetzwerkes, und der Anzahl der Cluster, deren mittlere lineare Ausdehnung größer ist, als die Dicke d des Netzwerkes

$$\sigma(d) \sim N_C(a) \quad \text{mit: } a \geq d/\Lambda$$

$$\Rightarrow \sigma(d) = \xi_0 \cdot \int_{d/\Lambda}^{\infty} N_C(a) da + \sigma_0, \quad (8.47)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor ξ_0 . Mit Hilfe von Gleichung (8.46) berechnet man aus der Größenverteilung $N_C(\eta)$ zunächst $N_C(a)$, und führt anschließend die Integration in Gleichung (8.47) aus. Die schwarze Kurve in Abbildung 8.17 zeigt eine Leitfähigkeitskurve, die auf diese Weise aus der Clusterverteilung berechnet wurde, mit den beiden Fitparametern

$$\Lambda = 5 \text{ nm}$$

$$\xi_0 = 2 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Man findet nur eine unbefriedigende Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten. Die Kurve verläuft insgesamt zu flach, und zeigt eine zu große kritische Dicke ($d_c \approx 125 \text{ nm}$).

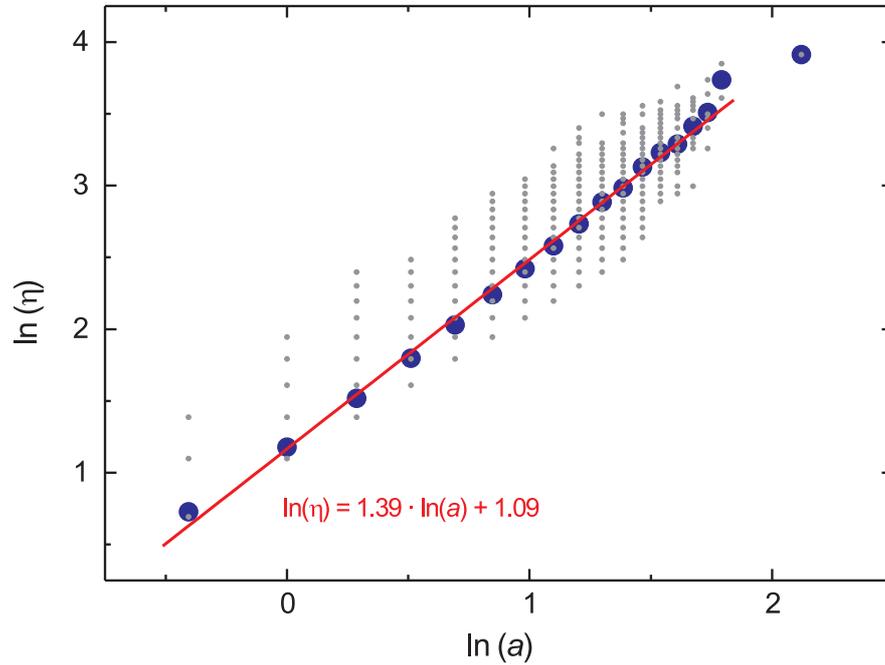


Abbildung 8.16: Bestimmung der fraktalen Dimension der Widerstandscluster. Die grauen Punkte zeigen die Daten der einzelnen Cluster, die blauen Punkte die entsprechenden Mittelwerte. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelt man die fraktale Dimension zu 1.39.

Alternativ verwendet man als Integrationsgrenzen in einem weiteren Ansatz nicht die mittlere Ausdehnung a der Cluster, sondern deren Maximalausdehnung a_{\max}

$$\begin{aligned} \sigma(d) &\sim N_C(a_{\max}) && \text{mit: } a_{\max} \geq d/\Lambda \\ \Rightarrow \sigma(d) &= \xi_0 \cdot \int_{d/\Lambda}^{\infty} N_C(a_{\max}) da_{\max} + \sigma_0, \end{aligned} \quad (8.48)$$

d.h. man bestimmt numerisch die Anzahl der Cluster, deren maximale Ausdehnung in x -, y - oder z -Richtung größer oder gleich der normierten Schichtdicke d/Λ ist, und berechnet anschließend die Leitfähigkeit mit Hilfe von Gleichung (8.48). Die grüne Kurve in Abbildung 8.17 zeigt die Leitfähigkeitsdaten, die auf diese Weise ermittelt wurden. Man findet, im Vergleich zur schwarzen Kurve, einen wesentlich steileren Anstieg für

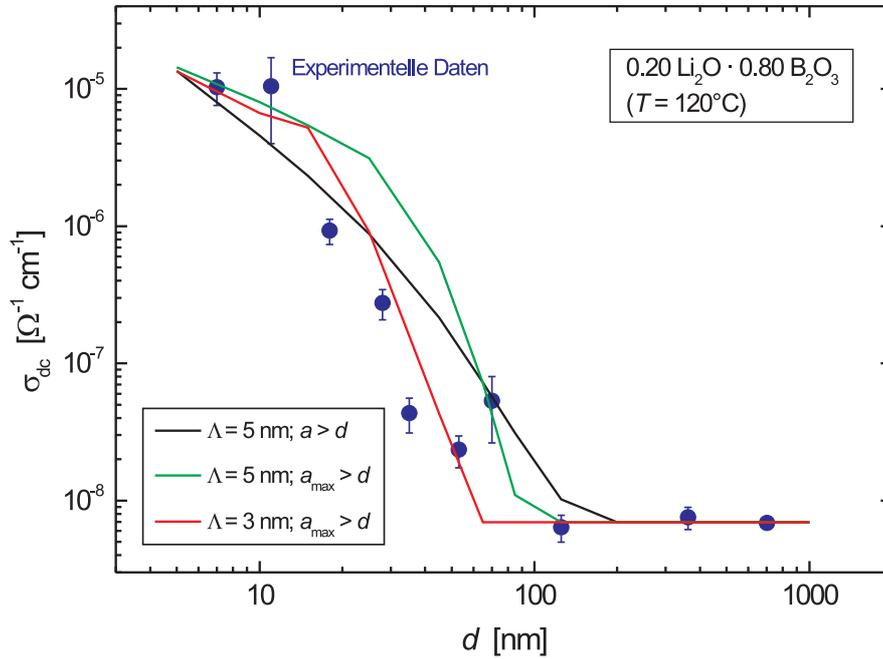


Abbildung 8.17: Aus der Größenverteilung der Cluster eines kubischen Widerstandsnetzwerkes lässt sich dessen spezifische Leitfähigkeit berechnen. Hierfür nimmt man einen linearen Zusammenhang an zwischen der Leitfähigkeit, und der Anzahl der Cluster, deren Ausdehnung a bzw. a_{max} größer ist, als die Schichtdicke d .

$d \leq d_c$. Gleichzeitig wird der „Sättigungseffekt“ im Bereich geringer Schichtdicken besser wiedergegeben. Die Fitparameter lauten für diesen Fall

$$\begin{aligned}\Lambda &= 5 \text{ nm} \\ \xi_0 &= 6 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Die simulierte Kurve ist allerdings gegenüber den experimentellen Daten in Abszissenrichtung verschoben. Aus diesem Grund wurde eine weitere Kurve berechnet, mit einer Widerstandslänge von nur 3 nm. Mit

$$\xi_0 = 1 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

erhält man daraufhin einen Leitfähigkeitsverlauf, der die experimentellen Daten relativ gut beschreibt (rote Kurve).

Da es möglich ist, mit Hilfe von Gleichung (8.48) durch Integration der Clusterverteilung auf den Verlauf der Leitfähigkeitskurve zu schließen, kann umgekehrt durch Diffe-

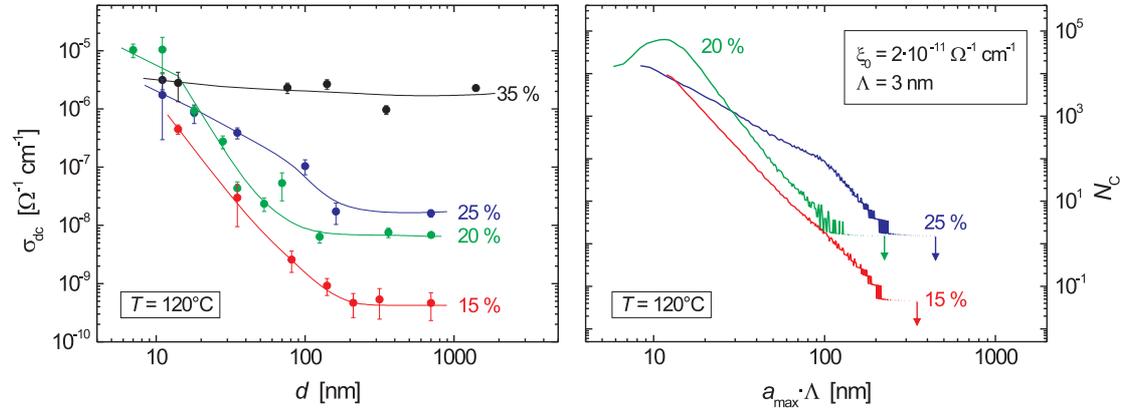


Abbildung 8.18: Links: Leitfähigkeit der Lithiumboratgläser als Funktion der Schichtdicke. Die Prozentangaben bezeichnen die Li_2O -Konzentrationen der einzelnen Gläser. Rechts: Größenverteilung der Widerstandscluster berechnet nach Gleichung (8.49). Die Pfeile deuten die Werte für $N_C=0$ an.

rentiation der experimentellen Leitfähigkeitskurve die Größenverteilung der Cluster bestimmt werden

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(d)}{dd} &= -\frac{\xi_0}{\Lambda} \cdot N_C \left(\frac{d}{\Lambda} \right) \\ \Rightarrow N_C(a_{\max}) &= -\frac{\Lambda}{\xi_0} \cdot \frac{d\sigma(d)}{dd}. \end{aligned} \quad (8.49)$$

Hierzu sind in Abbildung 8.18 (links) die Leitfähigkeitskurven aller vier Lithiumboratgläser bei 120°C zusammengefasst. Die durchgezogenen Linien sind jeweils Anpassungen von Spline-Funktionen an die Messpunkte, durch die der Kurvenverlauf stetig differenzierbar approximiert wird. Im Falle des Glases $0.35 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.65 \text{ B}_2\text{O}_3$ beobachtet man über den gesamten Dickenbereich eine konstante Leitfähigkeit. Geht man davon aus, dass die Konzentration der ionenleitenden Kanäle — z.B. in Form von NBO^- -Atomen — mit dem Li_2O -Gehalt der Gläser zunimmt, ist diese Beobachtung konsistent mit der Perkolationsstheorie: Die NBO^- -Konzentration hat in diesem Fall bereits die Perkolationsgrenze überschritten und es bilden sich Perkolationscluster, die das Glas vollständig durchsetzen. Die Leitfähigkeit der $0.35 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.65 \text{ B}_2\text{O}_3$ Schichten wird daher ausschließlich durch diese Perkolationscluster bestimmt. Dementsprechend gilt

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(d)}{dd} &= 0 \\ \Rightarrow N_C &= 0, \end{aligned}$$

d.h. auf Basis der Leitfähigkeitsdaten ist keine Aussage über die Größenverteilung der Cluster möglich.

Im Falle der Gläser mit 15, 20 und 25 atm.% Lithiumoxidanteil findet man jedoch eine ausgeprägte Dickenabhängigkeit der Leitfähigkeit. Dementsprechend kann aus den Leitfähigkeitskurven die Clusterverteilung ermittelt werden, indem man numerisch die Ableitung der approximierten Kurven berechnet, und für den Normierungsparameter ξ_0 und die Widerstandslänge Λ , die jeweiligen Werte ansetzt, die auch bei der vorherigen Integration verwendet wurden

$$\xi_0 = 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\Lambda = 3 \text{ nm.}$$

Abbildung 8.18 (rechts) zeigt die entsprechenden Verteilungen. Weder hinsichtlich der maximalen Clustergröße, noch der Anzahl minimaler Cluster, ist eine klare Tendenz zu erkennen. Generell erwartet man, dass die maximale Clustergröße mit steigender Li_2O -Konzentration zunimmt, bei gleichzeitiger Abnahme der Anzahl kleinster Cluster. Die Gläser mit 15 und 25atm.% Lithiumoxidanteil bestätigen diese Erwartung, das $0.20\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ -System zeigt jedoch eine deutliche Abweichung: Die maximale Clustergröße liegt hier unterhalb des Wertes, den man im Falle des $0.15\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.85\text{B}_2\text{O}_3$ Glases ermittelt. Messungenauigkeiten, die sich in Form einer starken Streuung der experimentellen Daten äußern, sind vermutlich die Ursache für dieses Verhalten, so dass aus den Messdaten keine detaillierten Aussagen hinsichtlich der einzelnen Clusterverteilungen möglich sind.

8.4.4 Erweiterung: Zufallsnetzwerk einer Widerstandsverteilung

In den beiden vorherigen Abschnitten wurde angenommen, dass innerhalb des Glasnetzwerk zufällig verteilte Bereiche erhöhter Leitfähigkeit existieren — die sogenannten ionenleitenden Kanäle. Denkbar ist in diesem Zusammenhang z.B., dass die Aktivierungsenthalpie dieser Kanäle, im Vergleich zur Aktivierungsenthalpie der Glasmatrix, abgesenkt ist, und die Ionenbeweglichkeit dementsprechend lokal mit der Glasstruktur variiert. In einem einfachen Modell wurde daher die Leitfähigkeit der Gläser durch kubische Widerstandsnetzwerke modelliert, deren Widerstände zwei diskrete Werte (R_1 und R_2) annehmen können.

Um einen mathematischen Zusammenhang herzustellen, zwischen der lokalen Variation der Aktivierungsenthalpie, und den beiden Widerstandswerten R_1 und R_2 , setzt man zunächst voraus, dass die Ionenleitfähigkeit Arrhenius-aktiviert ist

$$\sigma_{\text{dc}} \cdot T \sim \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_{\text{B}} \cdot T}\right). \quad (8.50)$$

Das Produkt $\sigma_{\text{dc}} \cdot T$ kann in erster Näherung durch σ_{dc} ersetzt werden [37]

$$\sigma_{\text{dc}} \sim \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_{\text{B}} \cdot T}\right), \quad (8.51)$$

so dass für den Widerstand gilt

$$R \sim \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B \cdot T}\right)$$

$$\Rightarrow R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B \cdot T}\right). \quad (8.52)$$

Bezeichnet man mit ΔH_A und ΔH_B die Aktivierungsenthalpie der Glasmatrix, bzw. der ionenleitenden Kanäle, so folgt

$$R_1 = R_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (8.53)$$

$$R_2 = R_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_B}{k_B \cdot T}\right) \quad (8.54)$$

mit konstantem präexponentiellen Faktor R_0 , der als Skalierungsgröße fungiert: Bei variablem R_0 ist ΔH invariant gegen eine Verschiebung des Enthalpienullpunktes

$$R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H + \text{const.}}{k_B \cdot T}\right)$$

$$\Rightarrow R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{\text{const.}}{k_B \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B \cdot T}\right)$$

$$\Rightarrow R = \tilde{R}_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B \cdot T}\right). \quad (8.55)$$

Setzt man $R_0 = R_2$, so folgt $\Delta H_B = 0$. Mit $T = 393$ K ergibt sich ΔH_A daraus zu

$$\Delta H_A = k_B \cdot T \cdot (\ln(R_1) - \ln(R_2))$$

$$\Rightarrow \Delta H_A = 35.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Das heißt, die Potentiallandschaft der Gläser wird in diesem einfachen Modell von zwei diskreten Enthalpiebarrieren gebildet, deren Differenz 35.4 kJ mol^{-1} beträgt. Abbildung 8.19 verdeutlicht dieses Resultat (rote Kurve).

Im folgenden wird nun ein alternatives Modell vorgestellt, das ebenfalls eine Beschreibung des Finite-Size Effects ermöglicht. In diesem Fall geht man jedoch davon aus, dass die Aktivierungsenthalpie der Gläser — als Folge lokaler Strukturunterschiede der Glasmatrix — innerhalb eines definierten Bereiches kontinuierlich variiert

$$\Delta H_0 \leq \Delta H \leq \Delta H_1.$$

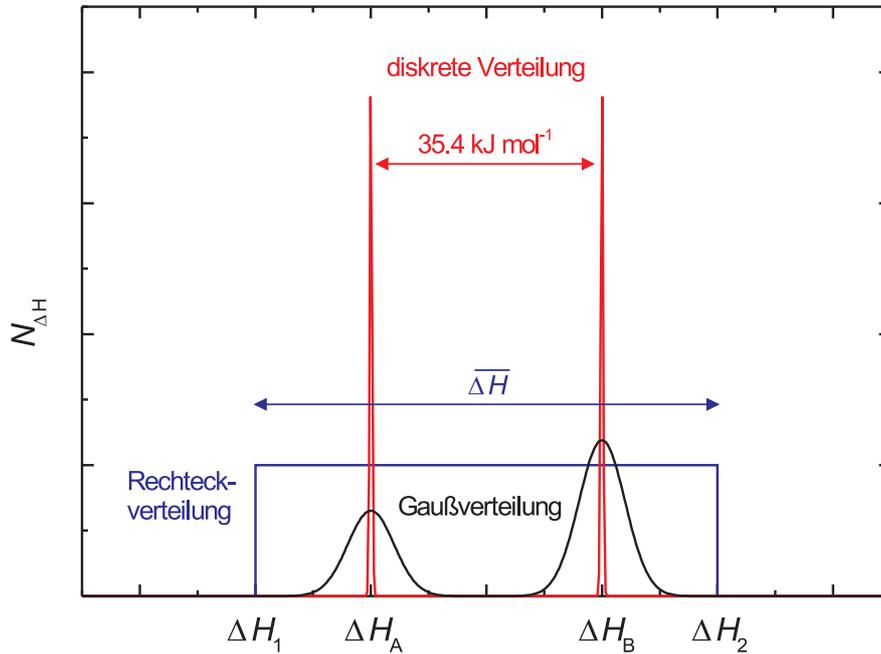


Abbildung 8.19: Potentialverteilungen der Glasmatrix. Rote Kurve: „Zwei-Niveau Modell“. Die Aktivierungsenthalpie der ionenleitenden Kanäle (ΔH_A) ist gegenüber der Aktivierungsenthalpie der Glasmatrix (ΔH_B) abgesenkt. Blaue Kurve: „Kontinuum-Modell“. Die Aktivierungsenthalpie des Glases ist innerhalb der Grenzen ΔH_0 und ΔH_1 gleichverteilt. Schwarze Kurve: Potentialverteilung eines realen Netzwerkglases, beschrieben durch zwei Gaußkurven.

Um die Leitfähigkeit der Lithiumboratschichten auf Grundlage dieses Modelles zu simulieren, führt man wiederum kubische Widerstandsnetzwerke ein, deren einzelne Widerstände R mit Hilfe von ΔH berechnet werden

$$R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B \cdot T}\right). \quad (8.56)$$

Aufgrund der Skalierungsbedingung (8.55) kann die absolute Lage des Aktivierungsenthalpiebereiches, d.h. eine der beiden Grenzen frei gewählt werden

$$\Delta H_0 := 0.$$

Für die Aktivierungsenthalpie gilt dementsprechend

$$0 \leq \Delta H \leq \Delta H_1. \quad (8.57)$$

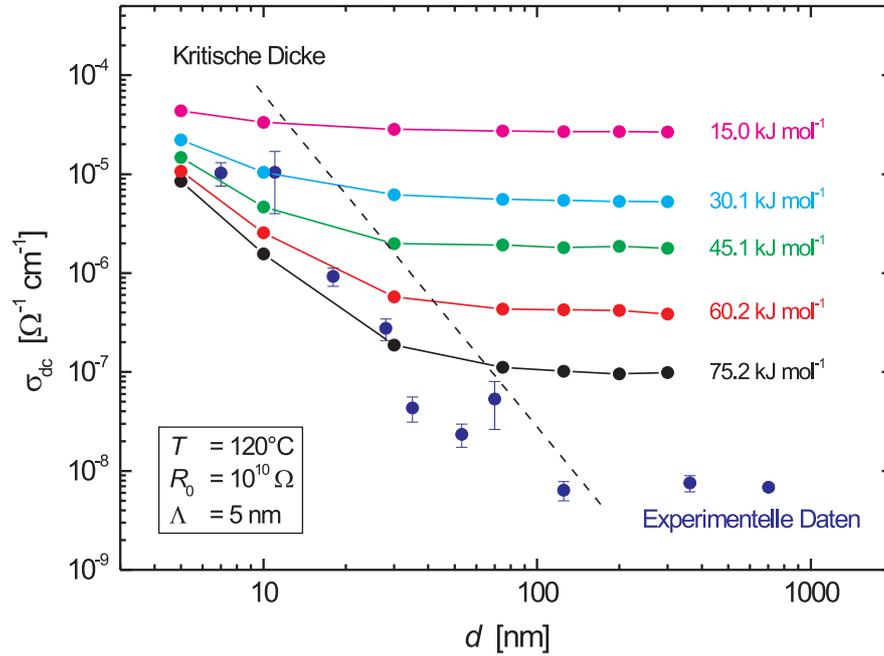


Abbildung 8.20: Spezifische Leitfähigkeit verschiedener Widerstandsnetzwerke. Die einzelnen Widerstände jedes Netzwerkes wurden mit Hilfe des Kontinuum-Modells berechnet, wobei als Potentialverteilung eine Rechteckfunktion angenommen wurde. Die Enthalpiewerte bezeichnen die Breite der jeweiligen Verteilung.

Zusätzlich geht man davon aus, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung von ΔH einer Rechteckverteilung der Breite $\overline{\Delta H}$ entspricht; d.h. alle Enthalpiewerte, die der Bedingung (8.57) genügen, treten mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf (Abbildung 8.19, blaue Kurve).

Mit Hilfe eines Zufallsgenerators werden nun jeweils Zahlen zwischen 0 und ΔH_1 generiert, und bei konstantem R_0 die Widerstandswerte des Netzwerkes mit Hilfe von Gleichung (8.56) berechnet. Die numerische Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit der Widerstandsnetzwerke erfolgt anschließend völlig analog zu Abschnitt 8.4.1.

Als präexponentieller Faktor der Berechnungen wurde jeweils ein Wert von $R_0 = 10^{10} \Omega$ gewählt, der sich am Widerstand R_2 des „Zwei-Niveau Modells“ orientiert. Mit $\Lambda = 5 \text{ nm}$ wurde ebenfalls die Widerstandslänge der vorherigen Simulationen übernommen; die Breite der Rechteckverteilung variierte zwischen 15.0 kJ mol^{-1} und 75.2 kJ mol^{-1} . Die Ergebnisse der einzelnen Simulationen sind in Abbildung 8.20 gezeigt.

Die spezifische Leitfähigkeit ist in allen fünf Fällen von der z -Ausdehnung der Widerstandsnetzwerke abhängig, d.h. es wird jeweils ein Finite-Size Verhalten beobachtet. Während das Verhältnis von σ_{\max} und σ_0 mit $\overline{\Delta H}$ zunimmt, steigt gleichzeitig die kritische Schichtdicke leicht an. Bei einer maximalen Breite der Verteilung von 75.2 kJ mol^{-1}

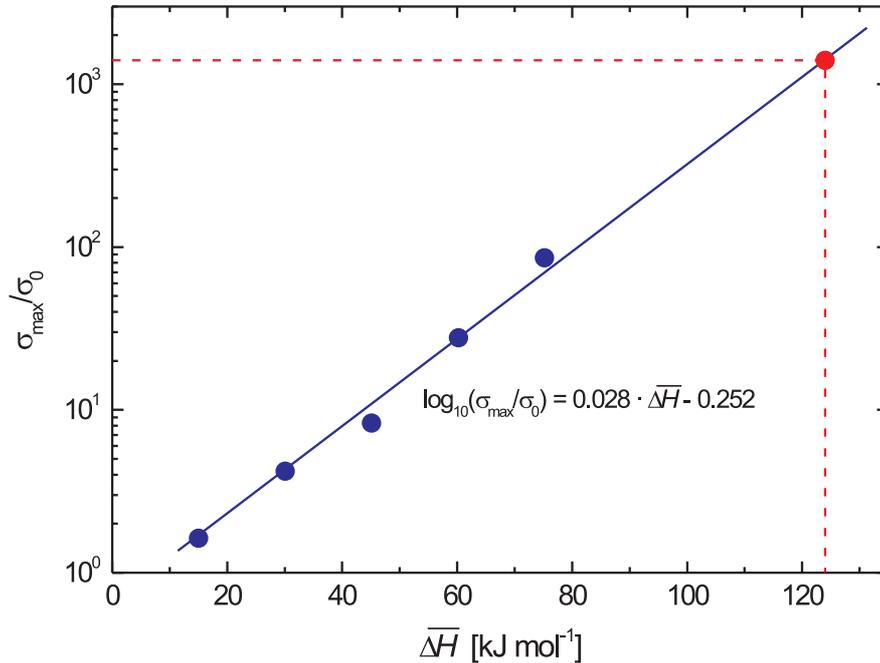


Abbildung 8.21: Verhältnis von maximaler und minimaler Leitfähigkeit der Widerstandsnetzwerke aus Abbildung 8.20 als Funktion der Breite der Potentialverteilung.

beträgt das Verhältnis σ_{\max}/σ_0 jedoch lediglich $\approx 10^2$, so dass eine quantitative Beschreibung der Messwerte durch die Simulationen nicht gelingt. Für $\overline{\Delta H} > 75.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ erwartet man eine stärker ausgeprägte Dickenabhängigkeit der Leitfähigkeitskurve. Aufgrund begrenzter Rechenkapazitäten konnten solche Widerstandsnetzwerke allerdings nicht analysiert werden.

Um dennoch einen optimalen Wert von $\overline{\Delta H}$ abzuschätzen, ist in Abbildung 8.21 das Verhältnis σ_{\max}/σ_0 als Funktion der Breite der Potentialverteilung aufgetragen. Man findet, dass σ_{\max}/σ_0 näherungsweise exponentiell von $\overline{\Delta H}$ abhängt. Extrapoliert man gegen den experimentell bestimmten Wert

$$\left. \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_0} \right|_{\text{exp.}} = 1484,$$

lässt sich die Breite derjenigen Potentialverteilung ermitteln, die nötig ist, um die experimentellen Daten näherungsweise quantitativ zu beschreiben

$$\left. \overline{\Delta H} \right|_{\text{exp.}} = 122.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

8.5 Gegenüberstellung der einzelnen Modelle

In den vorhergehenden Abschnitten wurden drei verschiedenen theoretische Modelle vorgestellt, um den Finite-Size Effect quantitativ zu erklären.

Das *Modell der Strukturellen Modifikationen* beschreibt die experimentellen Daten mit einer hohen Genauigkeit. Es basiert jedoch auf rein formellen mathematischen Annahmen ohne fundierte physikalische Grundlage. Die wesentlichen atomistischen Ursachen des Leitfähigkeitsanstiegs bei abnehmender Schichtdicke werden durch dieses Modell nicht erklärt.

Das *Raumladungsmodell* liefert ein detailliertes physikalisches Bild des Finite-Size Effects, und benennt Raumladungseffekte an den Grenzflächen als Ursache für die Leitfähigkeitserhöhung. Es bietet im Falle kristalliner Ionenleiter eine weitestgehend akzeptierte Erklärung für die Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit in Grenzflächennähe, im Fall der amorphen Netzwerkgläser zeigen sich jedoch zwei Schwächen des Modelles: Zum einen beschreibt die theoretische Kurve die experimentellen Daten nur sehr unbefriedigend, zum anderen ist die experimentell bestimmte Debye Länge λ unrealistisch groß. Die Konzentration der beweglichen Ladungsträger, die sich mit Hilfe von λ berechnen lässt, widerspricht praktisch allen aktuellen Theorien über den Ladungstransport in Alkali-Netzwerkgläsern.

Das *Modell der ionenleitenden Kanäle* hingegen zeigt eine gute quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment, und liefert gleichzeitig eine physikalische Erklärung des Finite-Size Effects. Dabei geht man beim anfangs diskutierten, relativ einfachen „Zwei-Niveau Modell“ davon aus, dass zufällig gebildete Widerstandskluster die Ursache der Leitfähigkeitserhöhung sind. Da die durchschnittliche Größe dieser Cluster, und damit die kritische Schichtdicke d_c , mit der Konzentration der gut-leitenden Widerstände zunehmen, erwartet man im Experiment einen Anstieg der kritischen Schichtdicke mit der Li_2O -Konzentration der Gläser. Aufgrund der starken Streuung der Messwerte lässt sich allerdings keine definitive Aussage über den Zusammenhang zwischen der Lithiumoxidkonzentration und der kritischen Dicke der Glasschichten treffen. In erster Näherung zeigen die experimentellen Daten jedoch ein leicht entgegengesetztes Verhalten, d.h. d_c nimmt mit der Li_2O -Konzentration ab. Dementsprechend ist das relativ einfache Zwei-Niveau Modell nicht in der Lage, die experimentell gefundene Konzentrationsabhängigkeit im Detail zu erklären.

Auch im Hinblick auf die ungeordnete Netzwerkstruktur der Gläser scheint das Zwei-Niveau Modell eher unrealistisch. Das daraufhin vorgeschlagene „Kontinuum-Modell“ versucht der amorphen Glasstruktur, und damit der statistischen Potentiallandschaft der Gläser, besser gerecht zu werden. Hier variiert die Aktivierungsenthalpie kontinuierlich innerhalb eines definierten Bereiches, wobei die Potentialverteilung durch eine Rechteckfunktion gegeben wird. Mit Hilfe dieses Modelles lässt sich der Finite-Size Effect qualitativ reproduzieren, eine quantitative Beschreibung der experimentellen Daten ist jedoch nicht möglich. Insbesondere kann keine durchschnittliche Clustergröße definiert

werden, weshalb auch keine Perkolationsgrenze im eigentlichen Sinne existiert. Die kritische Schichtdicke hängt daher — abgesehen von der Normierungsgröße Λ — ausschließlich von der Breite der Potentialverteilung ab, und nimmt mit $\overline{\Delta H}$ bzw. dem Verhältnis σ_{\max}/σ_0 stetig zu. Dieses Ergebnis stimmt mit den experimentellen Beobachtungen überein, d.h. im Sinne des Kontinuum-Modells muss man davon ausgehen, dass die Breite der Potentialverteilung mit der Li_2O -Konzentration der Glasschichten abnimmt.

Sowohl das Zwei-Niveau Modell als auch das Kontinuum-Modell beschreiben idealisierte Grenzfälle. Die quantitative Beschreibung des Finite-Size Effects gelingt daher unter Umständen durch eine kontinuierliche Verteilung der Aktivierungsenthalpie, die jedoch nicht gleichverteilt ist, sondern z.B. durch zwei Gaußpeaks gebildet wird. Die schwarze Kurve in Abbildung 8.19 zeigt das Beispiel einer solchen Verteilung. Denkbar ist in diesem Zusammenhang z.B., dass die relative Höhe der beiden Gaußkurven, ihre Halbwertsbreiten oder ihr gegenseitiger Abstand von der Li_2O -Konzentration der Glasschichten abhängen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch keine dementsprechenden Simulationen durchgeführt, da solche Rechnungen relativ zeitintensiv sind, und die große Streuung der experimentellen Daten eine zuverlässige Bewertung der Simulationsergebnisse verhindert.

Als Schwachpunkt des Modelles der ionenleitenden Kanäle bleibt die unrealistisch große Widerstandslänge Λ von 5nm. Obwohl atomare Strukturen dieser Größenordnung experimentell grundsätzlich nachgewiesen werden können, zeigen TEM Aufnahmen der Glasschichten keine Hinweise, dass derartige Cluster existieren. Da Λ allerdings im Wesentlichen einer Skalierungsgröße entspricht, sollte es prinzipiell möglich sein, auch mit geringeren Widerstandslängen zu arbeiten. Solche Rechnungen konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden, da sich hierdurch die Zahl der Widerstände eines Netzwerkes drastisch erhöht, und die Rechenkapazitäten für derart große Systeme nicht ausreichen.

9 Ladungstransferwiderstand – Der limitierende Faktor

In Kapitel 8 wurden die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an den gesputterten Lithiumboratschichten diskutiert. Dabei zeigten die extrem dünnen Glasschichten eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit, die insbesondere im Hinblick auf mögliche technologische Anwendungen interessant erscheint.

Im Allgemeinen ist jedoch nicht nur die spezifische Leitfähigkeit eines Ionenleiters von Interesse, sondern insbesondere sein absoluter Leitwert pro Einheitsfläche

$$G = \frac{\sigma_{\text{dc}}}{d} \quad (9.1)$$

$$= (\rho \cdot d)^{-1} \quad (9.2)$$

$$= (R \cdot A)^{-1}. \quad (9.3)$$

Für eine 7 nm dicke 0.20 Li₂O · 0.80 B₂O₃ Schicht ermittelt man z.B. bei 25°C eine spezifische Leitfähigkeit von

$$\sigma_{\text{dc}}(25^\circ\text{C}) = 1.3 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1},$$

und damit einen Leitwert von

$$G = 0.2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}.$$

Sofern die Leitfähigkeit einer galvanischen Zelle durch den spezifischen Widerstand ihres Ionenleiters limitiert ist, folgt daraus z.B. bei einer Zellspannung von 1 V eine maximale Stromdichte von

$$J_{\text{max}} = \frac{I}{A} \quad (9.4)$$

$$= U \cdot G \quad (9.5)$$

$$= 0.2 \text{ A cm}^{-2}.$$

Dieser Wert ist wesentlich größer, als die Stromdichten, die im Falle der meisten technischen Anwendungen gefordert werden.

Grundsätzlich setzt sich der Innenwiderstand einer Batterie jedoch aus dem Widerstand des Elektrolyten und dem Ladungstransferwiderstand zwischen Ionenleiter und Elektrode zusammen

$$R_{\text{bat.}} = R_{\text{bulk}} + R_{\text{ct.}}$$

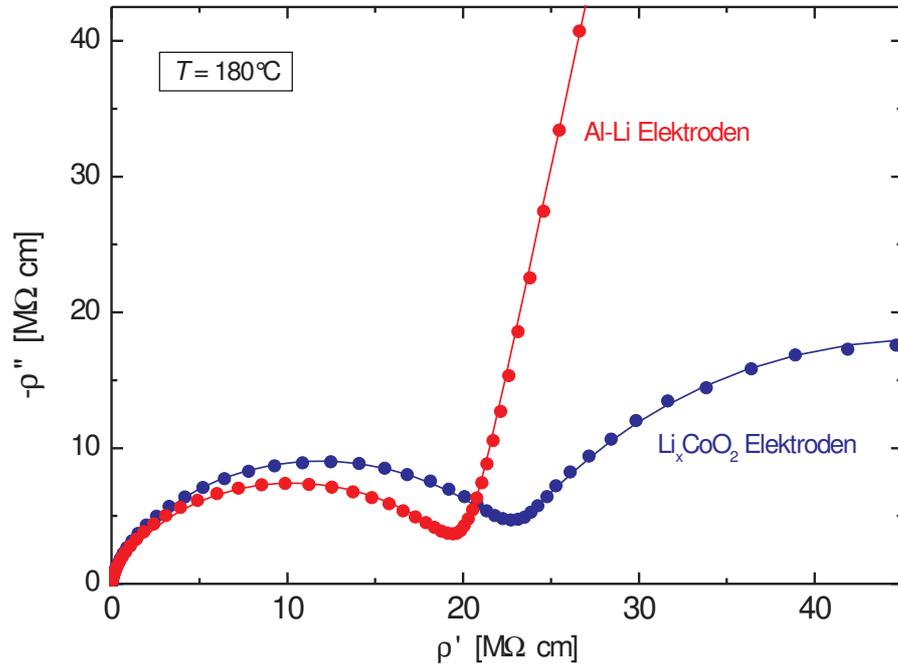


Abbildung 9.1: Nyquist-Diagramme zweier $0.20\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Schichten, kontaktiert mit Al-Li- und mit Li_xCoO_2 -Elektroden. Um die Messungen miteinander vergleichen zu können, ist anstelle der Impedanz, der komplexe spezifische Widerstand aufgetragen. Die Glasschichten waren 517 nm (Al-Li Elektroden) und 202 nm (Li_xCoO_2 Elektroden) dick. Der Durchmesser der Elektroden betrug in beiden Fällen $\approx 2\text{ mm}$.

Daher hat der Ladungstransferwiderstand unter Umständen erheblichen Einfluss auf den gesamten Innenwiderstand einer Batterie, so dass sich die maximal erreichbare Stromdichte signifikant verringert.

Neben der Temperatur oder der Grenzflächenqualität, hängt R_{ct} auch in erheblichem Maße vom Elektrodenmaterial ab, wie Abbildung 9.1 am Beispiel zweier Lithiumbo-ratschichten verdeutlicht.¹ Die rote Kurve zeigt die Messung an einer 517 nm dicken $0.20\text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.80\text{ B}_2\text{O}_3$ Schicht bei 180°C , kontaktiert mit Al-Li Elektroden. Neben dem charakteristischen ersten Halbkreis ist, im Bereich niedriger Frequenzen, deutlich die

¹Um beide Schichten trotz ihrer unterschiedlichen Geometrie miteinander vergleichen zu können, sind im Nyquist-Diagramm, anstelle der absoluten Widerstandswerte, die entsprechenden spezifischen Widerstände aufgetragen.

Elektrodenpolarisation zu erkennen. Aus der Anpassung einer Serienschaltung zweier R-CPE Glieder ermittelt man die beiden Widerstandswerte

$$\begin{aligned}R_{\text{bulk}} &= 3.3 \cdot 10^4 \Omega \\ R_{\text{ct.}} &= 1.7 \cdot 10^8 \Omega,\end{aligned}$$

was einem spezifischen Widerstand des Glases von

$$\rho_{\text{bulk}} = 2.0 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}$$

entspricht, und bezüglich des Ladungstransfers an der Grenzfläche einem Leitwert pro Einheitsfläche von

$$G_{\text{ct.}} = 5.7 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}.$$

Geht man, z.B. im Falle einer Feststoffbatterie, von einer typischen Dicke der Glasschicht von etwa 100 nm aus, so resultiert aus dem Wert von ρ_{bulk} ein Volumenleitwert pro Einheitsfläche von

$$G_{\text{bulk}}^{100} = 5.0 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}.$$

Da $G_{\text{ct.}} \ll G_{\text{bulk}}^{100}$, wird die Gesamtleitfähigkeit eines solchen elektrochemischen Systems praktisch ausschließlich durch den Ladungstransfer an den Grenzflächen bestimmt. Die maximal erreichbare Stromdichte bei 1 V Zellspannung beträgt in diesem Fall nur noch

$$J_{\text{max}} \approx 0.6 \mu\text{A cm}^{-2},$$

und ist aus technologischer Sicht deutlich zu gering.

Die blaue Kurve in Abbildung 9.1 zeigt zum Vergleich die Messung an einer 202 nm dicken $0.20\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$ Schicht, die mit Li_xCoO_2 Elektroden kontaktiert wurde. Man erkennt, dass der Ladungstransferwiderstand in diesem Fall deutlich geringer ist [87]. Die Anpassung einer Serienschaltung aus zwei R-CPE Gliedern an die Messdaten liefert die beiden Widerstandswerte

$$\begin{aligned}R_{\text{bulk}} &= 1.3 \cdot 10^4 \Omega \\ R_{\text{ct.}} &= 2.7 \cdot 10^4 \Omega.\end{aligned}$$

Dies entspricht einem spezifischen Widerstand der Glasschicht von

$$\rho_{\text{bulk}} = 2.2 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm},$$

und einem Grenzflächenleitwert pro Einheitsfläche von

$$G_{\text{ct.}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}.$$

Nimmt man wiederum eine Dicke der Glasschicht von z.B. 100 nm an, so berechnet man für das Glas, mit Hilfe von ρ_{bulk} , einen Volumenleitwert pro Einheitsfläche von

$$G_{\text{bulk}}^{100} = 4.6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2},$$

d.h. es gilt $G_{\text{ct.}} \approx G_{\text{bulk}}^{100}$.

Der direkte Vergleich beider Messungen zeigt, dass die spezifischen Widerstände der beiden Glasschichten nur etwa 25% voneinander abweichen, ihre Ladungstransferwiderstände pro Einheitsfläche sich jedoch stark unterscheiden. Die Leitfähigkeit der Grenzfläche ist im Falle der mit Li_xCoO_2 kontaktierten Probe um fast vier Größenordnungen höher. Bei einer Zellspannung von 1 V ergibt sich daraus eine maximale Stromdichte von²

$$J_{\text{max}} \approx 1 \text{ mA cm}^{-2}.$$

Durch eine geeignete Zellgeometrie ist eine Elektrodenfläche von $\approx 100 \text{ cm}^2$ technisch leicht realisierbar, woraus sich ein maximaler Strom von $\approx 100 \text{ mA}$ ergibt. Für Hochstromanwendungen sind solche Zellen nicht geeignet, für die Anwendung in herkömmlichen elektronischen Geräten ist diese Stromstärke jedoch absolut ausreichend.

Dementsprechend scheint es grundsätzlich möglich, Dünnschichtbatterien zu konstruieren, die in der Lage sind, hinreichend große Ströme zu liefern. Denkbar sind z.B. Zellgeometrien mit einem Lithiumborat- oder Lithiumsilikatglas als ionenleitende Komponente



bzw.



Offen bleibt jedoch die Frage nach der Zyklenstabilität solcher Zellen. Um hier einen ersten Eindruck zu gewinnen, wurde eine 120 nm dicke Lithiumsilikatschicht mit Li_xCoO_2 Elektroden kontaktiert, und bei 150°C und 10 mV einer dc-Beladung unterzogen. TEM Querschnittsaufnahmen der Probe im Herstellungszustand und nach der Beladung sollten zeigen, welchen Einfluss die Beladung auf die Struktur der Dünnschichtprobe hat. Das Ergebnis dieser ersten Untersuchungen ist in Abbildung 9.2 gezeigt.

Im Herstellungszustand findet man eine typische Schichtstruktur mit klar definierten Grenzflächen. Die kristalline Struktur der beiden Li_xCoO_2 Elektroden, mit einer Dicke von 15 und 25 nm, ist eindeutig zu erkennen.

Nach etwa 15 minütiger Beladung mit $\approx 10 \text{ mC cm}^{-2}$, stellt man deutliche strukturelle Veränderungen fest: Man erkennt eine Degradation der beiden Li_xCoO_2 Elektroden, bei gleichzeitiger Abnahme der Grenzflächenqualität. Während sich die untere Elektrode teilweise aufgelöst hat, hat sich innerhalb der Glasschicht, im Bereich der oberen Elektrode, ein etwa 50 nm dicker, nicht genauer definierbarer Bereich gebildet.

²Da Li_xCoO_2 in galvanischen Zellen als Kathodenmaterial verwendet wird, wird hier vorausgesetzt, dass ein Anodenmaterial mit ähnlich günstigen elektrochemischen Eigenschaften existiert.

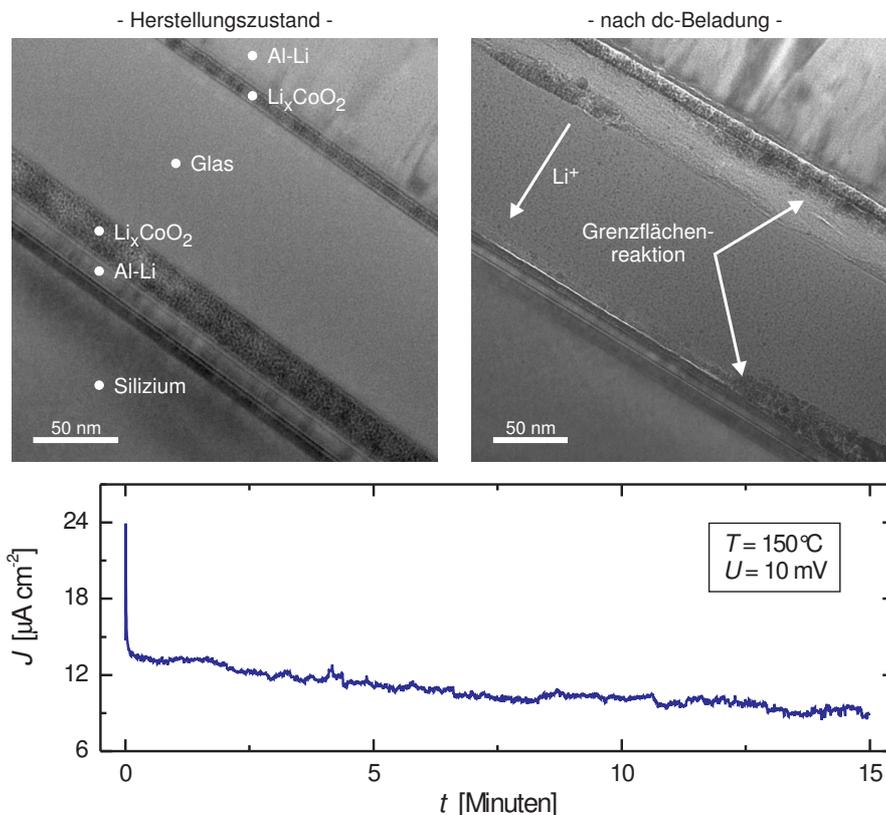


Abbildung 9.2: TEM Aufnahmen einer $0.35 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.65 \text{ SiO}_2$ Schicht, kontaktiert mit Li_xCoO_2 Elektroden. Gezeigt ist die Probe im Herstellungszustand (links), und nach einer dc-Beladung bei 150°C und 10 mV (rechts). Zusätzlich ist die Beladungskurve der Probe gezeigt, aus der man einen Ladungsfluss von $\approx 10 \text{ mC cm}^{-2}$ ermittelt, was einem atomaren Transport von etwa 30 Monolagen entspricht

Eine detaillierte Analyse der Grenzflächenprozesse wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die TEM Ergebnisse lassen jedoch vermuten, dass die Zyklenbeständigkeit derartiger Feststoffbatterien unbefriedigend ist, und den Anforderungen in technisch nutzbaren Sekundärzellen nicht genügt. Die Elektronenmikroskopie, insbesondere die hochauflösende, analytische Elektronenmikroskopie, kann aber einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis der atomaren Prozesse leisten, die während der Be- und Entladung von Dünnschicht-Lithiumionenbatterien ablaufen. Durch geeignete Kombination von Feststoffelektrolyt und Interkalationselektrode, oder auch durch modifizierte Verfahren zur Herstellung der Li_xCoO_2 Schichten [87], lässt sich unter Umständen die Grenzflächenstabilität, und damit die Zyklenstabilität der Zellen, entscheidend verbessern.

10 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die strukturellen und elektrischen Eigenschaften sputterdeponierter Borat- und Silikatgläser untersucht. Die Transmissionselektronenmikroskopie bestätigte dabei den amorphen Charakter der Glasschichten und zeigte, dass ihre chemische Zusammensetzung im Wesentlichen der Zusammensetzung der Sputtertargets entspricht.

Mit Hilfe von temperaturabhängigen Impedanzmessungen wurde anschließend die spezifische Ionenleitfähigkeit der Gläser bestimmt. Ein Vergleich der Leitfähigkeiten von gesputterter Schicht und massivem Glas ergab, dass im Falle der Boratgläser, die dünnen Schichten, gegenüber dem Massivglas, eine bis zu zwei Zehnerpotenzen erhöhte Leitfähigkeit besitzen — abhängig von der jeweiligen Glaszusammensetzung.

Diese Leitfähigkeitserhöhung wurde darauf zurückgeführt, dass sich das Verhältnis von NBO^- - und BO_4^- -Einheiten, im Falle der sputterdeponierten Gläser, zugunsten der Non-Bridging Oxygen Atome verschiebt. Die Folge ist ein geringerer Vernetzungsgrad der Glasmatrix, der dazu führt, dass die Beweglichkeit der Alkaliionen innerhalb der Matrix zunimmt, und sich die Leitfähigkeit der Gläser erhöht. Die verringerte Aktivierungsenthalpie der Boratglasschichten gegenüber den Massivgläsern stützt diese Vermutung.

Im Gegensatz zu den Boraten, liegen die negativen Baueinheiten der Silikate ausschließlich in Form von NBO^- -Atomen vor. Eine Änderung der Bindungsverhältnisse innerhalb des Silikatnetzwerkes durch den Sputterprozess kann aufgrund dessen praktisch ausgeschlossen werden — identische Stöchiometrien von massivem Glas und dünner Schicht vorausgesetzt. Daher beobachtet man keine entsprechende Leitfähigkeitserhöhung im Falle der Silikatglasschichten.

Neben dem Vergleich von sputterdeponierten und massiven Gläsern wurde zusätzlich der Frage nachgegangen, ob die spezifische Ionenleitfähigkeit der Glasschichten von ihrer Dicke abhängt. Hierzu wurden detaillierte Messungen an Lithiumboratschichten unterschiedlicher Dicke und Lithiumoxidkonzentration durchgeführt. Bei diesen Messungen wurde festgestellt, dass die spezifische Leitfähigkeit der Glasschichten unterhalb einer kritischen Schichtdicke von etwa 100 nm um bis zu drei Zehnerpotenzen ansteigt, der Leitfähigkeitsanstieg jedoch mit steigendem Lithiumoxidgehalt der Gläser abnimmt. Um diesen sogenannten „Finite-Size Effect“ theoretisch zu erklären, wurden verschiedenen Modelle vorgeschlagen: das Modell der Strukturelle Modifikationen, das Raumladungsmo-
dell und das Modell der Ionenleitenden Kanäle.

Alle drei Modelle sind in der Lage den Leitfähigkeitsanstieg im Falle der dünnen Lithiumboratschichten quantitativ zu beschreiben. Eine detaillierte Diskussion kommt jedoch zu dem Ergebnis, dass das Modell der Ionenleitenden Kanäle den Finite-Size Effect physi-

kalisch am vollständigsten erklärt. Sowohl die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten dieser Arbeit als auch Parallelen zu aktuellen Theorien, die sich mit der Ionendynamik in oxidischen Netzwerkgläsern befassen, stützen diese Schlussfolgerung.

Im Rahmen des Modelles geht man davon aus, dass die Glasmatrix auf atomarer Skala nicht vollkommen homogen ist, sondern zufällig verteilte Bereiche erhöhter ionischer Leitfähigkeit existieren — die sogenannten ionenleitenden Kanäle. Denkbar ist in diesem Zusammenhang z.B., dass die Aktivierungsenthalpie dieser Kanäle gegenüber der Glasmatrix abgesenkt ist, und ihre Leitfähigkeit daraufhin ansteigt.

Innerhalb des Glasnetzwerkes bilden die ionenleitenden Kanäle Zufallscluster, die die spezifische Leitfähigkeit der dünnen Schichten maßgeblich erhöhen, sobald deren Dicke die maximale Größe der Cluster unterschreitet. Geht man auf Basis verschiedener theoretischer Arbeiten davon aus, dass die Kanäle z.B. durch die NBO^- -Einheiten des Boratnetzwerkes gebildet werden, so steht ihr Volumenanteil in direktem Zusammenhang mit dem Lithiumoxidgehalt der Gläser. Als unmittelbare Folge erwartet man daher, dass die durchschnittliche Clustergröße, und damit die kritische Schichtdicke, mit der Li_2O -Konzentration zunehmen.

Da dieser Trend experimentell nicht eindeutig bestätigt wird, wurde eine Erweiterung des Ionenkanalmodelles vorgeschlagen, bei der man davon ausgeht, dass die Aktivierungsenthalpie der Gläser nicht diskret, sondern kontinuierlich über einen definierten Bereich verteilt ist. Insbesondere im Hinblick auf die amorphe Glasstruktur ist diese Vorstellung weitaus realistischer, als die Annahme klar definierter, gut- und schlecht-leitender Bereiche. Numerische Simulationen haben daraufhin gezeigt, dass es grundsätzlich möglich ist, den Finite-Size Effect qualitativ zu beschreiben, wenn man z.B. den einfachen Fall einer Rechteckverteilung der Aktivierungsenthalpie annimmt.

Aufgrund der stark erhöhten spezifischen Ionenleitfähigkeit der Dünnschichtgläser, ist prinzipiell auch ihr Einsatz in modernen Feststoffbatterien vorstellbar. Im letzten Teil der Arbeit wurde diese Möglichkeit kurz diskutiert, indem der spezifische Widerstand der Glasschichten mit dem Ladungstransferwiderstand der Grenzfläche verglichen wurde. Bei diesem Vergleich wurde deutlich, dass die Effizienz einer galvanischen Zelle maßgeblich durch den Ladungstransfer zwischen Elektrode und Elektrolyt bestimmt wird.

A Arrheniusparameter

Im folgenden sind die Aktivierungsenthalpien ΔH und die präexponentiellen Faktoren C_0 der massiven Glastargets und der gesputterten Glasschichten zusammengestellt. Um den direkten Vergleich zwischen dünner Schicht und Massivglas zu erleichtern, sind den Arrheniusparametern der Dünnschichtgläser zusätzlich die Werte des jeweiligen Glastargets gegenübergestellt.

Glaszusammensetzung	ΔH [kJ mol ⁻¹]	C_0 [Ω ⁻¹ cm ⁻¹ K]
0.15 Li ₂ O · 0.85 B ₂ O ₃	121.6 ± 0.8	(5.86 ^{+1.03} _{-0.87}) · 10 ⁵
0.20 Li ₂ O · 0.80 B ₂ O ₃	98.7 ± 0.6	(1.73 ^{+0.28} _{-0.24}) · 10 ⁵
0.25 Li ₂ O · 0.75 B ₂ O ₃	79.2 ± 0.3	(7.04 ^{+0.52} _{-0.49}) · 10 ⁴
0.35 Li ₂ O · 0.65 B ₂ O ₃	64.1 ± 0.3	(7.48 ^{+0.51} _{-0.48}) · 10 ⁴
0.20 Na ₂ O · 0.80 B ₂ O ₃	98.2 ± 0.3	(1.53 ^{+0.12} _{-0.11}) · 10 ⁵
0.20 Rb ₂ O · 0.80 B ₂ O ₃	106.2 ± 0.2	(5.46 ^{+0.26} _{-0.24}) · 10 ⁴
0.35 Li ₂ O · 0.65 SiO ₂	64.7 ± 0.2	(2.12 ^{+0.14} _{-0.13}) · 10 ⁵

Tabelle A.1: Arrheniusparameter der verschiedenen Glastargets.

d [nm]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	C_0 [Ω^{-1} cm ⁻¹ K]
143	78.3 ± 0.6	$(1.16^{+0.19}_{-0.16}) \cdot 10^4$
209	78.2 ± 0.4	$(1.51^{+0.14}_{-0.13}) \cdot 10^4$
215	90.4 ± 1.3	$(1.69^{+0.66}_{-0.48}) \cdot 10^5$
288	75.2 ± 1.2	$(4.16^{+1.38}_{-1.04}) \cdot 10^3$
351	78.4 ± 0.4	$(1.21^{+0.11}_{-0.10}) \cdot 10^4$
562	78.2 ± 0.2	$(1.52^{+0.09}_{-0.08}) \cdot 10^4$
605	79.6 ± 0.6	$(1.57^{+0.21}_{-0.18}) \cdot 10^4$
<i>Massivglas</i>	98.2 ± 0.3	$(1.53^{+0.12}_{-0.11}) \cdot 10^5$

Tabelle A.2: Arrheniusparameter der $0.20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Gläser.

d [nm]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	C_0 [Ω^{-1} cm ⁻¹ K]
414	65.4 ± 1.1	$(1.82^{+0.56}_{-0.43}) \cdot 10^2$
<i>Massivglas</i>	106.2 ± 0.2	$(5.46^{+0.26}_{-0.24}) \cdot 10^4$

Tabelle A.3: Arrheniusparameter der $0.20 \text{ Rb}_2\text{O} \cdot 0.80 \text{ B}_2\text{O}_3$ Gläser.

d [nm]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	C_0 [Ω^{-1} cm ⁻¹ K]
14	54.2 ± 1.6	$(2.22^{+1.46}_{-0.88}) \cdot 10^3$
35	59.3 ± 1.5	$(2.00^{+1.07}_{-0.70}) \cdot 10^3$
81	92.0 ± 0.6	$(1.47^{+0.26}_{-0.22}) \cdot 10^6$
140	89.3 ± 0.6	$(2.47^{+0.43}_{-0.36}) \cdot 10^5$
210	98.3 ± 0.7	$(1.05^{+0.21}_{-0.17}) \cdot 10^6$
315	84.0 ± 1.7	$(3.72^{+1.88}_{-1.25}) \cdot 10^4$
700	82.9 ± 1.3	$(1.90^{+0.67}_{-0.50}) \cdot 10^4$
<i>Massivglas</i>	121.6 ± 0.8	$(5.86^{+1.03}_{-0.87}) \cdot 10^5$

Tabelle A.4: Arrheniusparameter der $0.15 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.85 \text{ B}_2\text{O}_3$ Gläser.

d [nm]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	C_0 [Ω^{-1} cm ⁻¹ K]
7	47.7 ± 1.4	(8.98 ^{+5.86} _{-3.55}) · 10 ³
11	43.4 ± 1.6	(1.57 ^{+0.01} _{-0.01}) · 10 ³
18	58.5 ± 0.4	(2.00 ^{+0.26} _{-0.23}) · 10 ⁴
28	62.4 ± 0.8	(4.29 ^{+0.26} _{-0.23}) · 10 ⁴
35	78.2 ± 1.3	(6.94 ^{+2.78} _{-1.98}) · 10 ⁵
53	77.4 ± 0.5	(2.75 ^{+0.41} _{-0.36}) · 10 ⁵
70	61.7 ± 1.1	(7.82 ^{+2.98} _{-2.16}) · 10 ³
125	90.0 ± 0.6	(1.75 ^{+0.32} _{-0.27}) · 10 ⁶
362	80.3 ± 0.6	(1.36 ^{+0.21} _{-0.18}) · 10 ⁵
701	81.6 ± 0.5	(1.78 ^{+0.24} _{-0.21}) · 10 ⁵
<i>Massivglas</i>	98.7 ± 0.6	(1.73 ^{+0.28} _{-0.24}) · 10 ⁵

Tabelle A.5: Arrheniusparameter der 0.20 Li₂O · 0.80 B₂O₃ Gläser.

d [nm]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	C_0 [Ω^{-1} cm ⁻¹ K]
11	70.9 ± 2.2	(1.94 ^{+2.21} _{-1.03}) · 10 ⁶
18	66.4 ± 0.8	(2.26 ^{+0.65} _{-0.51}) · 10 ⁵
35	68.6 ± 0.5	(2.02 ^{+0.33} _{-0.28}) · 10 ⁵
70	73.0 ± 0.7	(2.04 ^{+0.43} _{-0.36}) · 10 ⁵
161	78.3 ± 1.0	(1.73 ^{+0.53} _{-0.41}) · 10 ⁵
700	83.0 ± 0.4	(6.69 ^{+0.65} _{-0.59}) · 10 ⁵
<i>Massivglas</i>	79.2 ± 0.3	(7.04 ^{+0.52} _{-0.49}) · 10 ⁴

Tabelle A.6: Arrheniusparameter der 0.25 Li₂O · 0.75 B₂O₃ Gläser.

d [nm]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	C_0 [Ω^{-1} cm ⁻¹ K]
11	69.4 ± 1.1	$(2.70^{+1.11}_{-0.79}) \cdot 10^6$
14	59.2 ± 1.0	$(6.69^{+2.62}_{-1.88}) \cdot 10^4$
76	66.4 ± 0.4	$(6.14^{+0.87}_{-0.76}) \cdot 10^5$
140	62.7 ± 0.3	$(2.94^{+0.28}_{-0.26}) \cdot 10^5$
350	66.3 ± 0.1	$(2.28^{+0.80}_{-0.78}) \cdot 10^5$
700	68.4 ± 0.1	$(2.63^{+0.07}_{-0.06}) \cdot 10^5$
1400	60.2 ± 0.1	$(8.95^{+0.03}_{-0.03}) \cdot 10^4$
<i>Massivglas</i>	64.1 ± 0.3	$(7.48^{+0.51}_{-0.48}) \cdot 10^4$

Tabelle A.7: Arrheniusparameter der $0.35 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.65 \text{ B}_2\text{O}_3$ Gläser.

d [nm]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	C_0 [Ω^{-1} cm ⁻¹ K]
127	68.4 ± 0.3	$(6.78^{+0.73}_{-0.66}) \cdot 10^5$
<i>Massivglas</i>	64.7 ± 0.2	$(2.12^{+0.14}_{-0.13}) \cdot 10^5$

Tabelle A.8: Arrheniusparameter der $0.35 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.65 \text{ SiO}_2$ Gläser.

B Simulationsergebnisse (I)

Im folgenden sind die Ergebnisse der Berechnungen an den zufallsverteilten, kubischen Widerstandsnetzwerken zusammengefasst. Die Grundfläche der Netzwerke, d.h. ihre Ausdehnung in x - y -Richtung betrug jeweils 130×130 Widerstände, ihre maximale z -Ausdehnung 40 Widerstände.

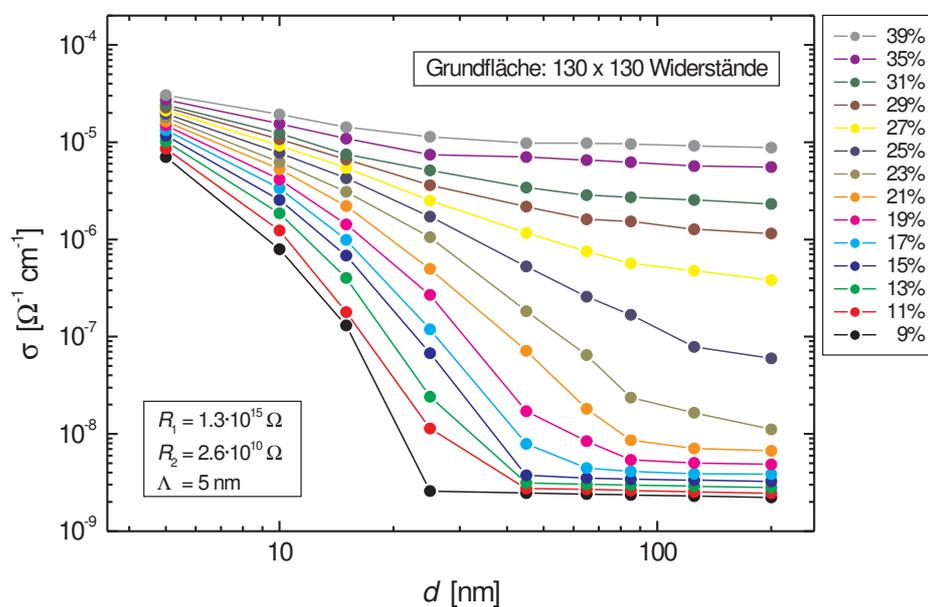


Abbildung B.1: Leitfähigkeitskurven, simuliert für unterschiedliche n_{R_2} -Werte.

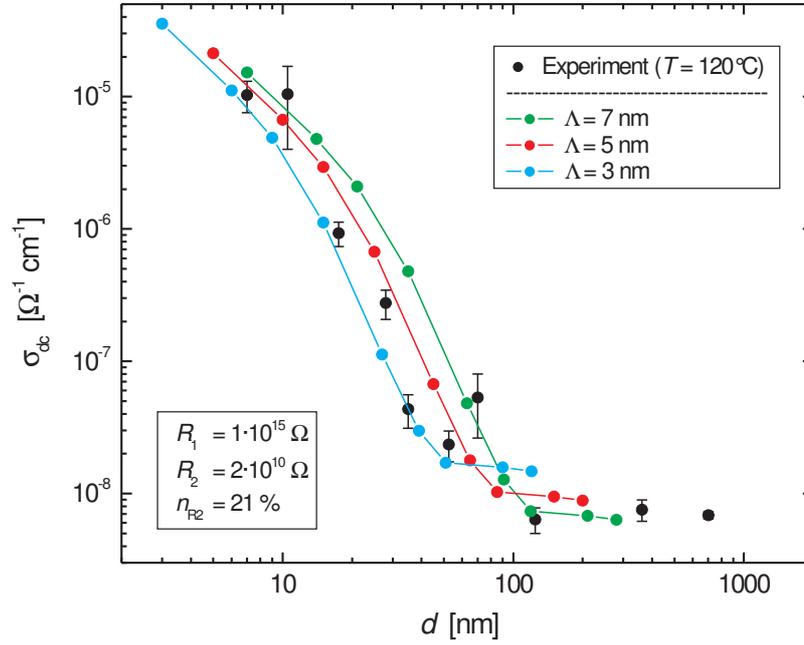


Abbildung B.2: Leitfähigkeitskurven, simuliert für unterschiedliche Widerstandslängen.

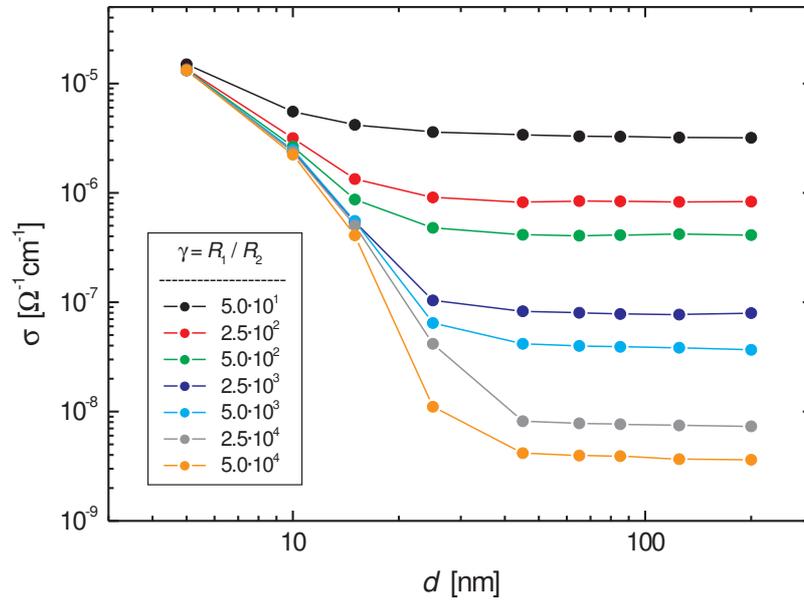


Abbildung B.3: Leitfähigkeitskurven, berechnet für unterschiedliche Größenverhältnisse von R_1 und R_2 . Der Anteil gut-leitender Widerstände beträgt 13%.

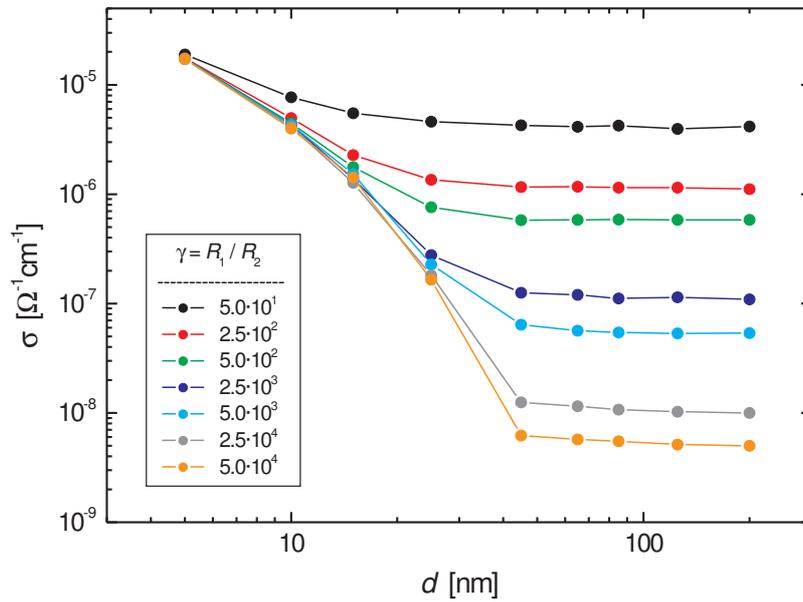


Abbildung B.4: Leitfähigkeitskurven, berechnet für unterschiedliche Größenverhältnisse von R_1 und R_2 . Der Anteil gut-leitender Widerstände beträgt 17%.

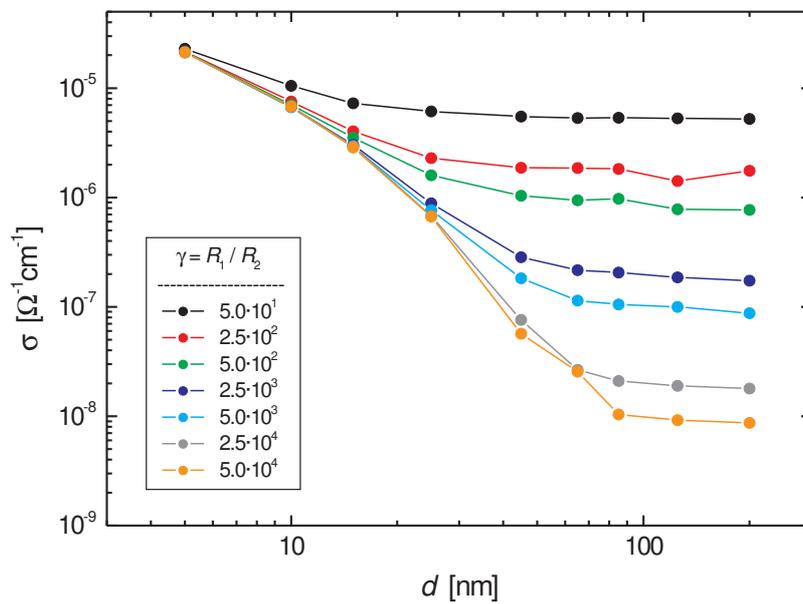


Abbildung B.5: Leitfähigkeitskurven, berechnet für unterschiedliche Größenverhältnisse von R_1 und R_2 . Der Anteil gut-leitender Widerstände beträgt 21%.

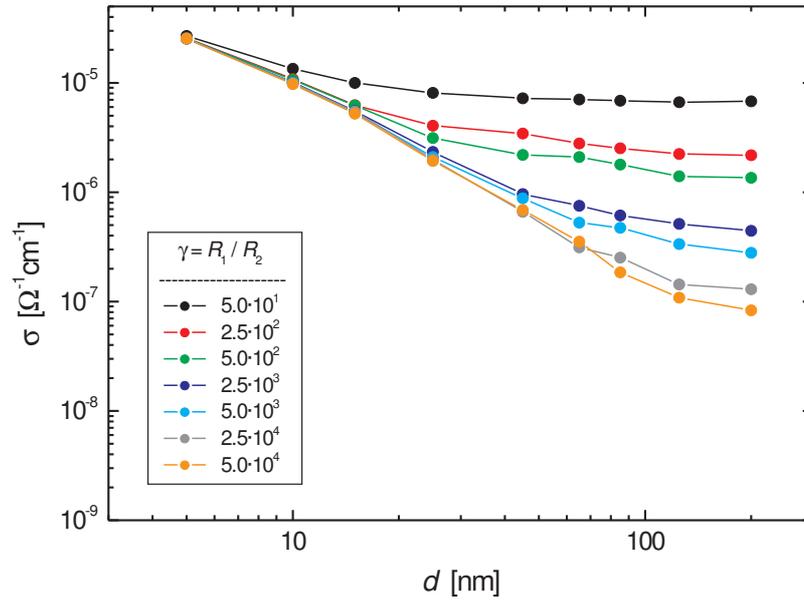


Abbildung B.6: Leitfähigkeitskurven, berechnet für unterschiedliche Größenverhältnisse von R_1 und R_2 . Der Anteil gut-leitender Widerstände beträgt 25%.

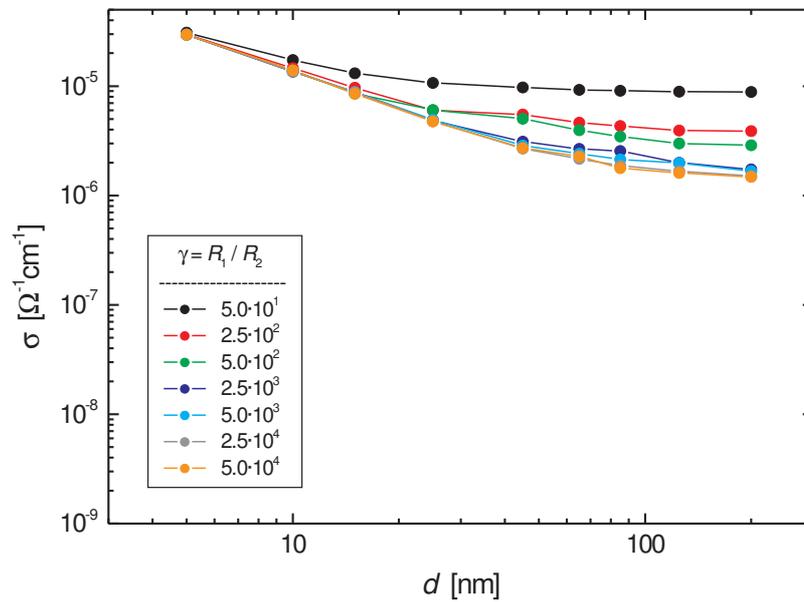


Abbildung B.7: Leitfähigkeitskurven, berechnet für unterschiedliche Größenverhältnisse von R_1 und R_2 . Der Anteil gut-leitender Widerstände beträgt 29%.

C Simulationsergebnisse (II)

Im Anhang B sind die Leitfähigkeitsdaten kubischer Widerstandsnetzwerke als Funktion ihrer Dicke gezeigt, simuliert für verschiedene Parametersätze $(R_1, R_2, n_{R_2}, \Lambda)$. Für jede dieser Kurven können drei charakteristische Größen angegeben werden: Die maximale spezifische Leitfähigkeit bei minimaler Schichtdicke (σ_{\max}), die kritische Schichtdicke (d_c) und die spezifische Leitfähigkeit der Netzwerke, deren Dicke oberhalb d_c liegt (σ_0).

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurven wird dabei im Wesentlichen durch die Konzentration der gut-leitenden Widerstände n_{R_2} und das Größenverhältnis der beiden Widerstände γ bestimmt. Der Wert von n_{R_2} hat Einfluss auf jeden der drei charakteristischen Parameter. γ hingegen hat nur Auswirkungen auf die Werte von σ_{\max} und σ_0 , die kritische Schichtdicke bleibt von γ unbeeinflusst, da die Größenverteilung der Cluster nur von n_{R_2} und Λ abhängt.

Die folgenden Abbildungen geben einen Überblick, wie sich die charakteristischen Größen der Leitfähigkeitskurven mit n_{R_2} bzw. γ ändern.

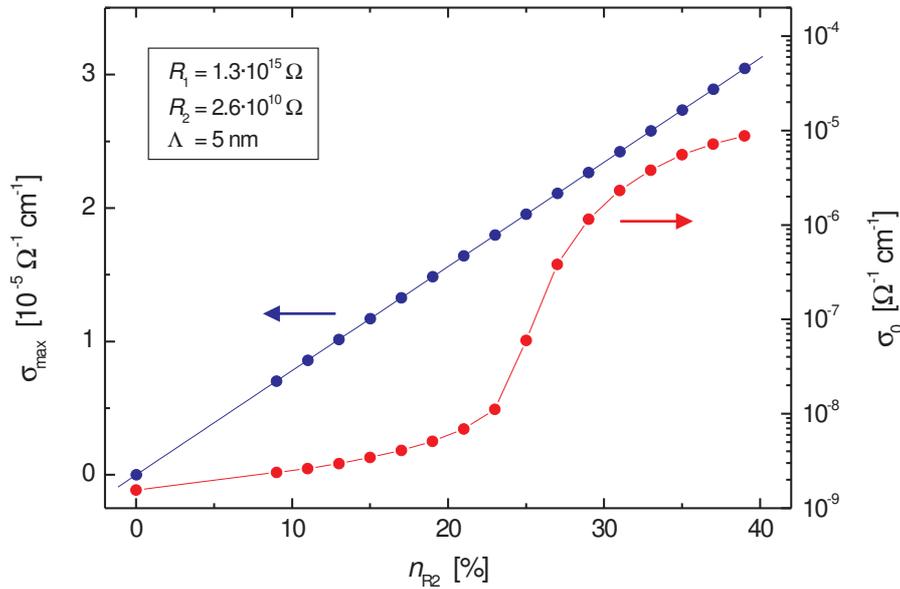


Abbildung C.1: Minimale und maximale Leitfähigkeit der Widerstandsnetzwerke als Funktion ihrer R_2 -Konzentration.

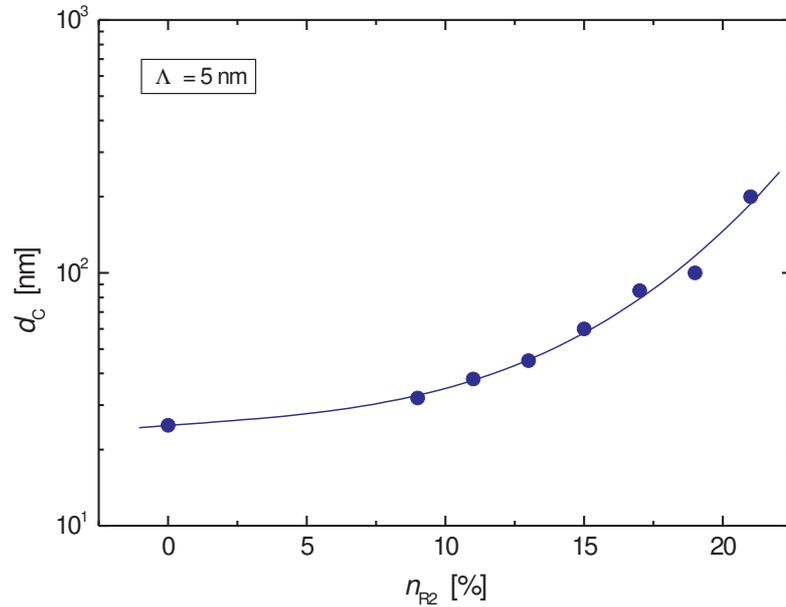


Abbildung C.2: Kritische Schichtdicke in Abhängigkeit der R_2 -Konzentration. d_c steigt stärker als exponentiell mit n_{R_2} an.

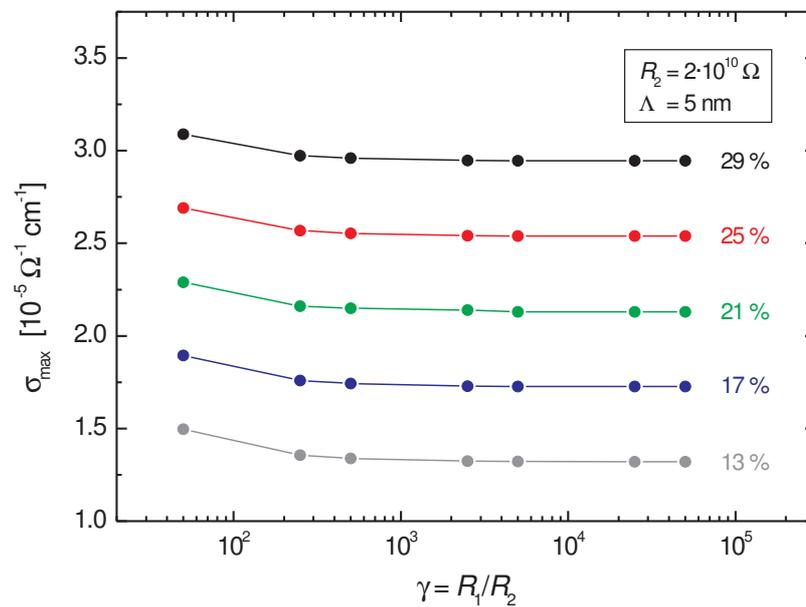


Abbildung C.3: Maximale Leitfähigkeit als Funktion des Größenverhältnis von R_1 und R_2 , berechnet für verschiedenen R_2 -Konzentrationen. Für $\gamma \geq 250$ ist σ_{\max} praktisch unabhängig von γ , und wird nur noch durch den Volumenanteil von R_2 bestimmt.

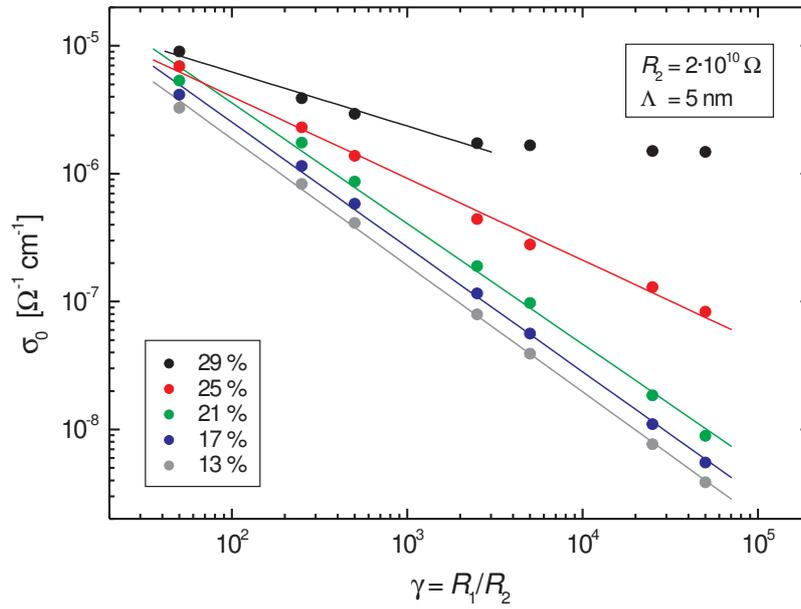


Abbildung C.4: Leitfähigkeit der Widerstandsnetzwerke mit $d > d_c$ als Funktion von γ , berechnet für unterschiedliche R_2 -Konzentrationen. Oberhalb der Perkolationsgrenze, d.h. für $n_{R_2} \geq 25\%$, bilden sich Perkolationscluster innerhalb des Netzwerkes und der Einfluss von γ auf die Gesamtleitfähigkeit nimmt ab.

Literaturverzeichnis

- [1] WINTER, M. ; BESENHARDT, J.O.: Wiederaufladbare Batterien. In: *Chemie in unserer Zeit* 33 (1999), Nr. 6, S. 320
- [2] WEPPNER, W.: Engineering of Solid State Ionic Devices. In: *Ionics* 9 (2003), Nr. 5-6, S. 444
- [3] SATA, N. ; EBERMANN, K. ; EBERL, K. ; MAIER, J.: Mesoscopic Fast Ion Conduction in Nanometre-Scale Planar Heterostructures. In: *Nature* 408 (2000), Nr. 6815, S. 946
- [4] ADAMS, S. ; SWENSON, J.: Migration Pathways in Ag-based Superionic Glasses and Crystals Investigated by the Bond Valence Method. In: *Physical Review B* 63 (2000), Nr. 5, S. 054201
- [5] VARSAMIS, C.E. ; VEGIRI, A. ; KAMITSOS, E.I.: Molecular Dynamics Investigation of Lithium Borate Glasses: Local Structure and Ion Dynamics. In: *Physical Review B* 65 (2002), Nr. 10, S. 104203
- [6] VEGIRI, A. ; VARSAMIS, C.E.: Clustering and Percolation in Lithium Borate Glasses. In: *Journal of Chemical Physics* 120 (2004), Nr. 16, S. 7689
- [7] *Kapitel 9.* In: HAMANN, C.H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, S. 481–560
- [8] *Kapitel 3.* In: HAMANN, C.H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, S. 71–94
- [9] MOFFATT, W.G.: *The Handbook of Binary Phase Diagrams – Volume I*. Genium Publishing Corporation, New York, 1984
- [10] MASSALSKI, T.B.: *Binary Alloy Phase Diagrams – Second Edition*. ASM International, Ohio, 1996
- [11] ALCANTARA, R. ; LAVELA, P. ; TIRADO, J.L. ; ZHECHEVA, E. ; STOYANOVA, R.: Recent Advances in the Study of Layered Lithium Transition Metal Oxides and their Application as Intercalation Electrodes. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 3 (1999), Nr. 3, S. 121

- [12] BOUWMAN, P.J. ; BOUKAMP, B.A. ; BOUWMEESTER, H.J.M. ; WONDERGEM, H.J. ; NOTTEN, P.H.L.: Structural Analysis of Submicrometer LiCoO₂ Films. In: *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 4, S. A311
- [13] JOHNSTON, W.D. ; HEIKES, R.R. ; SESTRICH, D.: The Preparation, Crystallography, and Magnetic Properties of the Li_xCo_(1-x)O System. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 7 (1958), Nr. 1, S. 1
- [14] BAK, T. ; NOWOTNY, J. ; REKAS, M. ; SORRELL, C.C. ; SUGIHARA, S.: Properties of the Electrode Material Li_xCoO₂. In: *Ionics* 6 (2000), Nr. 1-2, S. 92
- [15] THOMAS, M.G.S.R. ; BRUCE, P.G. ; GOODENOUGH, J.B.: AC Impedance of the Li_(1-x)CoO₂ Electrode. In: *Solid State Ionics* 18-19 (1986), Nr. 2, S. 794
- [16] KANNO, R. ; MURAYAMA, M.: Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON. In: *Journal of the Electrochemical Society* 178 (2001), Nr. 7, S. A742
- [17] STEEG, B. ; FELDHAUS, J. ; JACOBI, S. ; SOBIERAJSKI, R. ; MICHAELSEN, C. ; ANDREJCZUK, A. ; KRZYWINSKI, J.: Total Reflection Amorphous Carbon Mirrors for Vacuum Ultraviolet Free Electron Lasers. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), Nr. 5, S. 657
- [18] *Kapitel 5.* In: SHELBY, J.E.: *Introduction to Glass Science and Technology.* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, S. 78–96
- [19] BERKEMEIER, F. ; VOSS, S. ; IMRE, A.W. ; MEHRER, H.: Molar Volume, Glass-Transition Temperature, and Ionic Conductivity of Na- and Rb-Borate Glasses in Comparison with Mixed Na-Rb Borate Glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005), Nr. 52-54, S. 3816
- [20] VERHOEF, A.H. ; HARTOG, A.W.: Structure and Dynamics of Alkali-Borate Glasses: a Molecular Dynamics Study. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 182 (1995), Nr. 3, S. 235
- [21] DONALD, I.W. ; METCALFE, B.L. ; BRADLEY, D.J. ; HILL, M.J.C. ; MCGRATH, J.L. ; BYE, A.D.: The Preparation and Properties of Some Lithium Borate Based Glasses. In: *Journal of Materials Science* 29 (1994), Nr. 4, S. 6379
- [22] KROGH-MOE, J.: The Structure of Vitreous and Liquid Boron Oxide. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 1 (1969), Nr. 4, S. 269
- [23] *Kapitel 3.* In: SCHOLZE, H.: *Glass – Natur, Struktur und Eigenschaften.* Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – London – Paris – Tokio, 1988, S. 274–283

-
- [24] ANDERSON, O.L. ; STUART, D.A.: Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods. In: *Journal of the American Ceramic Society* 37 (1954), Nr. 12, S. 573
- [25] MARTIN, S.W.: Relationships between Conductivity and Apparent Glass Basicity. Conductivity Maximum in Glass. In: *Solid State Ionics* 18-19 (1986), Nr. 1, S. 472
- [26] CRANK, J.: *Mathematics of Diffusion, Third Edition*. Clarendon Press, Oxford, 1995
- [27] Kapitel 5. In: HEUMANN, T. ; MEHRER, H.: *Diffusion in Metallen*. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1992, S. 80–89
- [28] EINSTEIN, A. ; SMOLUCHOWSKI, M. von: *Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung / Abhandlung über die Brownsche Bewegung und Verwandte Erscheinungen*. Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt a. M., 2005
- [29] KUBO, R.: The Fluctuation-Dissipation Theorem. In: *Reports on Progress in Physics* 29 (1966), Nr. 1, S. 255
- [30] MARTINY, C.: *Untersuchung von Mischkationeneffekten in Alkali-Erdalkali-Silikatgläsern mit Hilfe der Mechanischen Verlust- und der elektrischen Leitfähigkeitsspektroskopie*, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, Diss., 2001
- [31] FUNKE, K.: Jump Relaxation in Solid Electrolytes. In: *Progress in Solid State Chemistry* 22 (1993), Nr. 2, S. 111
- [32] CRAMER, C. ; FUNKE, K. ; SAATKAMP, T. ; WILMER, D. ; INGRAM, M.D.: High-Frequency Conductivity Plateau and Ionic Hopping Processes in a Ternary Lithium Borate Glass. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 50a (1995), Nr. 1, S. 613
- [33] CRAMER, C. ; BRUNKLAUS, S. ; GAO, Y. ; FUNKE, K.: Dynamics of Mobile Ions in Single- and Mixed-Cation Glasses. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), Nr. 31, S. S2309
- [34] BUNDE, A. ; MAASS, P. ; INGRAM, M.D.: The Dynamic Structure Model for Ion Transport in Glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 172-174 (1994), Nr. 2, S. 1222
- [35] FUNKE, K. ; HOPPE, R.: Jump-Relaxation Model Yields Kohlrausch-Williams-Watts Behaviour. In: *Solid State Ionics* 40-41 (1990), Nr. 1, S. 200
- [36] FUNKE, K.: Ion Transport and Relaxation Studied by High-Frequency Conductivity and Quasi-Elastic Neutron Scattering. In: *Philosophical Magazine A* 64 (1991), Nr. 5, S. 1025

- [37] INGRAM, M.D.: Ionic Conductivity in Glass. In: *Physics and Chemistry of Glasses* 28 (1987), Nr. 6, S. 215
- [38] VOSS, S. ; BERKEMEIER, F. ; IMRE, A.W. ; MEHRER, H.: Mixed-Alkali Effect of Tracer Diffusion and Ionic Conduction in Na-Rb Borate Glasses as a Function of Total Alkali Content. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 218 (2004), Nr. 12, S. 1353
- [39] IMRE, A.W. ; DIVINSKY, S.V. ; VOSS, S. ; BERKEMEIER, F. ; MEHRER, H.: A Revised View on the Mixed-Alkali Effect in Alkali Borate Glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006), Nr. 8, S. 783
- [40] INGRAM, M.D. ; ROLING, B.: The Concept of Matrix-Mediated Coupling: A New Interpretation of Mixed-Cation Effects in Glass. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), Nr. 16, S. 1595
- [41] FUNKE, K. ; WILMER, D.: Concept of Mismatch and Relaxation Derived from Conductivity Spectra of Solid Electrolytes. In: *Solid State Ionics* 136-137 (2000), Nr. 1, S. 1329
- [42] FUNKE, K. ; BANHATTI, R.D. ; BRÜCKNER, S. ; CRAMER, C. ; KRIEGER, C. ; MARTINY, C. ; I., Ross: Ionic Motion in Materials with Disordered Structures: Conductivity Spectra and the Concept of Mismatch and Relaxation. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002), Nr. 14, S. 3155
- [43] *Kapitel 21.* In: FUNKE, K. ; CRAMER, C. ; WILMER, D.: *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models.* Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 2005, S. 857–893
- [44] *Kapitel 1.* In: FREUND, L.B. ; SURESH, S.: *Thin Film Materials – Stress, Defect Formation and Surface Evolution.* Cambridge University Press, Cambridge – New York – Melbourne – Madrid – Cape Town, 2003, S. 1–16
- [45] *Kapitel 1.* In: HEIMENDAHL, M. von: *Einführung in die Elektronenmikroskopie.* Vieweg & Sohn GmbH, Braunschweig, 1970, S. 1–36
- [46] *Kapitel 28.* In: WILLIAMS, D.B. ; CARTER, C.B.: *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science.* Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1996, S. 459
- [47] *Kapitel 38.* In: WILLIAMS, D.B. ; CARTER, C.B.: *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science.* Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1996, S. 655

-
- [48] Kapitel 35. In: WILLIAMS, D.B. ; CARTER, C.B.: *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1996, S. 599
- [49] JOY, D.C.: *Principles of Analytical Electron Microscopy*. Plenum Press, New York, 1986
- [50] EGERTON, R.F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2nd Edition*. Plenum Press, New York, 1996
- [51] Kapitel 21. In: TIPLER, P.A.: *Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin, 1994, S. 722–723
- [52] ENDE, D. ; MANGOLD, K.M.: Impedanzspektroskopie. In: *Chemie in unserer Zeit* 27 (1993), Nr. 3, S. 134
- [53] Kapitel 1. In: LEONHARD, W.: *Wechselströme und Netzwerke*. Vieweg Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1968, S. 1–11
- [54] Kapitel 8. In: BRUCE, P.G.: *Polymer Electrolyte Reviews-I: Electrical Measurements on Polymer Electrolytes*. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1987, S. 237–273
- [55] HSU, C.S. ; MANSFELD, F.: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance. In: *Corrosion* 57 (2001), Nr. 9, S. 747
- [56] ABOUZARI SHOAR, M.R.: *Ion-Conductivity of Thin Film Li-Borate Glasses*, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, Diss., 2007
- [57] DE LEVIE, R.: The Influence of Surface Roughness of Solid Electrodes on Electrochemical Measurements. In: *Electrochimica Acta* 10 (1965), Nr. 2, S. 113
- [58] LIU, S.H.: Fractal Model for the ac Response of a Rough Interface. In: *Physical Review Letters* 55 (1985), Nr. 5, S. 529
- [59] JOVIC, V.D.: Determination of the correct value of C_{dl} from the impedance results fitted by the commercial available software. In: *Research Solutions & Resources* 11 (2003), Nr. 1, S. 1
- [60] ANGERMANN, A. ; BEUSCHE, M. ; RAU, M. ; WOHLFARTH, U.: *Matlab - Simulink - Stateflow, 4. Auflage*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München – Wien, 2005
- [61] FUNKE, K.: *Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie – Impedanzspektroskopie*. Universität Münster: Institut für Physikalische Chemie, 2002

- [62] SUMMERFIELD, S.: Universal Low-Frequency Behaviour in the a.c. Hopping Conductivity of Disordered Systems. In: *Philosophical Magazine B* 52 (1985), Nr. 1, S. 9
- [63] IMRE, A.W. ; VOSS, S. ; MEHRER, H.: Ionic Transport in $0.2 [X \text{Na}_2\text{O} \cdot (1-X) \text{Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3$ Mixed-Alkali Glasses. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002), Nr. 14, S. 3219
- [64] BERKEMEIER, F.: *Ionen-transport in Alkali-Boratgläsern*, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, Diplomarbeit, 2003
- [65] EPPING, J.D.: *NMR-Untersuchungen zur räumlichen Kationenverteilung in Alkali-Boratgläsern*, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, Diss., 2004
- [66] ZHONG, J. ; BRAY, P.J.: Change in Boron Coordination in Alkali Borate Glasses, and Mixed Alkali Effects, as Elucidated by NMR. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 111 (1989), Nr. 1, S. 67
- [67] RATAI, E. ; M., Janssen ; ECKERT, H.: Spatial Distributions and Chemical Environments of Cations in Single- and Mixed Alkali Borate Glasses: Evidence from Solid State NMR. In: *Solid State Ionics* 105 (1998), Nr. 1-4, S. 25
- [68] EPPING, J.D. ; ECKERT, H. ; IMRE, A.W. ; MEHRER, H.: Structural Manifestations of the Mixed-Alkali Effect: NMR Studies of Sodium Rubidium Borate Glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005), Nr. 43-45, S. 3521
- [69] BERKEMEIER, F. ; SHOAR ABOUZARI, M.R. ; SCHMITZ, G.: Thickness Dependent Ion Conductivity of Lithium Borate Network Glasses. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 11, S. 113110
- [70] BERKEMEIER, F. ; SHOAR ABOUZARI, M.R. ; SCHMITZ, G.: Thickness-dependent dc conductivity of lithium borate glasses. In: *Physical Review B* 76 (2007), Nr. 2, S. 024205
- [71] MAIER, J.: Defect Chemistry and Ionic Conductivity in Thin Films. In: *Solid State Ionics* 23 (1987), Nr. 1-2, S. 59
- [72] MAIER, J.: Ionic Conduction in Space Charge Regions. In: *Progress in Solid State Chemistry* 23 (1995), Nr. 3, S. 171
- [73] *Kapitel 16*. In: PRESS, W.H. ; TEUKOLSKY, S.A. ; VETTERLING, W.T. ; FLANNERY, B.P.: *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge – New York – Melbourne – Madrid – Cape Town, 1987, S. 710

-
- [74] *Kapitel 17.* In: PRESS, W.H. ; TEUKOLSKY, S.A. ; VETTERLING, W.T. ; FLANNERY, B.P.: *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge – New York – Melbourne – Madrid – Cape Town, 1987, S. 757
- [75] MAASS, P.: Towards a Theory for the Mixed Alkali Effect in Glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 255 (1999), Nr. 1, S. 35
- [76] DERRIDA, B. ; VANNIMENUS, J.: A Transfer-Matrix Approach to Random Resistor Networks. In: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 15 (1982), Nr. 10, S. L557
- [77] DERRIDA, B. ; STAUFFER, D. ; HERRMANN, H.J. ; VANNIMENUS, J.: Transfer Matrix Calculation of Conductivity in Three-Dimensional Random Resistor Networks at Percolation Threshold. In: *Journal de Physique-Lettres* 44 (1983), Nr. 17, S. L701
- [78] SPITZER, K.: A 3D Finite Difference Algorithm for DC Resistivity Modeling Using Conjugate Gradient Methods. In: *Geophysical Journal International* 123 (1995), Nr. 3, S. 903
- [79] BIGALKE, J.: Investigation of the Conductivity of Random Networks. In: *Physica A* 272 (1999), Nr. 3-4, S. 281
- [80] BIGALKE, J.: Derivation of an Equation to Calculate the Average Conductivity of Random Networks. In: *Physica A* 285 (2000), Nr. 3-4, S. 295
- [81] *Kapitel 7.* In: PRESS, W.H. ; TEUKOLSKY, S.A. ; VETTERLING, W.T. ; FLANNERY, B.P.: *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge – New York – Melbourne – Madrid – Cape Town, 1987, S. 280
- [82] KIRKPATRICK, S.: Percolation and Conduction. In: *Reviews of Modern Physics* 45 (1973), Nr. 4, S. 574
- [83] *Kapitel 2.* In: DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 2004, S. 55
- [84] STAUFFER, D. ; AHARONY, A.: *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, London – Philadelphia, 1994
- [85] *Kapitel 2.* In: STAUFFER, D. ; AHARONY, A.: *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, London – Philadelphia, 1994, S. 17
- [86] BUNDE, A. ; HAVLIN, S.: *Fractals and Disordered Systems*. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1996
- [87] STOCKHOFF, T.: *LiCoO₂ als Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Dünnschicht-Akkumulatoren*, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, Diplomarbeit, 2007

Veröffentlichungen

Teile dieser Dissertation wurden bereits in Fachzeitschriften publiziert oder auf Fachkonferenzen vorgestellt. Die einzelnen Beiträge sind hier kurz zusammengefasst.

Zeitschriftenartikel

- THICKNESS DEPENDENT ION CONDUCTIVITY OF LITHIUM BORATE NETWORK GLASSES — F. Berkemeier, M.R. Abouzari, G. Schmitz, *Applied Physics Letters*, Vol. 90 (2007), No. 11, p. 113110
- THICKNESS-DEPENDENT DC CONDUCTIVITY OF LITHIUM BORATE GLASSES — F. Berkemeier, M.R. Abouzari, G. Schmitz, *Physical Review B*, Vol. 76 (2007), No. 2, p. 024205

Vorträge

- IONIC MOTION IN ION-BEAM SPUTTERED BORATE GLASSES — F. Berkemeier, M.R. Abouzari, T. Stockhoff, G. Schmitz, *DPG Frühjahrstagung 2006 in Dresden*
- FINITE SIZE EFFECT OF THE CONDUCTIVITY OF SPUTTERED LITHIUM BORATE GLASSES — F. Berkemeier, M.R. Abouzari, G. Schmitz, *DPG Frühjahrstagung 2007 in Regensburg*

Poster

- IONIC MOTION IN ION BEAM SPUTTERED THIN FILM GLASSES — F. Berkemeier, G. Schmitz, *DPG Frühjahrstagung 2005 in Berlin*

Schlusswort

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben — bei meinen Freunden und Kollegen des Instituts für Materialphysik, und speziell bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Schmitz. Einige wenige möchte ich hier namentlich erwähnen.

- Meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr. Guido Schmitz — Er hat mir die Promotion am Institut für Materialphysik erst ermöglicht, und war stets ein kompetenter und geduldiger Ansprechpartner. Die angenehme Atmosphäre innerhalb seiner Arbeitsgruppe hat maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.
- Meinen Kollegen und Freund Reza Mohammad Shoar Abouzari — Ohne seine experimentelle Unterstützung hätte ich auf viele Messergebnisse verzichten müssen; ohne seine fundierten mathematischen Kenntnisse hätte mir in vielen Fällen die theoretische Grundlage zur Interpretation der Messergebnisse gefehlt.
- Dietmar Baither — Seiner kompetenten Unterstützung im Bereich der Elektronenmikroskopie habe ich es zu verdanken, dass ich TEM und HRTEM Bilder, sowie EELS-Analyse hoher Qualität in diese Dissertation einfließen lassen konnte.
- Die Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt — Praktisch alle experimentellen Geräte wurden von ihnen entwickelt, konstruiert oder gewartet. Der experimentelle Teil dieser Arbeit wäre ohne ihre Mithilfe nicht zustande gekommen.
- Meine Bürokollegen Rasa Staskunaite und Kirsten Sunder — Sie beide haben während der letzten dreieinhalb Jahre zu einer überaus angenehmen Arbeitsatmosphäre in unserem Büro beigetragen.
- Die Freunde und Kollegen des SFB 458 — Ihre stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft hat mir bei der Lösung so manchen Problems geholfen. Besonders bedanken möchte ich bei Prof. Dr. B. Roling, Dr. D. Wilmer, Dr. A.W. Imre, Dr. H.W. Meyer, Dr. S. Murugavel, Dr. D. Zielniok und C. Mönster.

Abschließend gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 458 finanziell unterstützt hat.

Münster, September 2007

