

Abschließender Sachbericht

Titel des Vorhabens:

**Maßgeschneiderte nanoskalige Batteriematerialien:
Experimentelle und theoretische Untersuchungen
der Elementarprozesse**

Leibniz-Einrichtung: Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik

Aktenzeichen: SAW-2011-PDI-2

Projektlaufzeit: 1. April 2011 – 31. März 2015

Ansprechpartner: Dr. Oliver Bierwagen

Inhaltsverzeichnis

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	2
<i>Executive Summary</i>	3
<i>Ausgangsfragen und Zielsetzung</i>	4
<i>Entwicklung der durchgeführten Arbeiten</i>	5
Experimentelle Arbeiten	5
Erste Phase: Wachstum der seltenen Erdoxide als Modellmaterial.....	5
Zweite Phase: Thermische Stabilität von LiMn ₂ O ₄ , Li Effusionszelle und Flussmonitor	6
Dritte Phase: Li-Si und Li-seltene Erdoxid Verbindungen	7
Theoretische Arbeiten	8
Seltene-Erd-Li-Sauerstoffverbindungen.....	8
Stabilität von Seltenen-Erd-Oxiden bezüglich Li Einbau	8
Stabilisierung von Seltenen-Erd-Oxiden durch Vermischung	8
Beeinflussung der Li Mobilität am Beispiel LiCoO ₂	8
<i>Erreichte Ergebnisse</i>	9
Sublimation von seltenen Erdoxiden [Publikation 2].....	9
Nukleation Gd ₂ O ₃ [Publikation 1]	9
Bildung der kubischen und hexagonalen Phasen von La ₂ O ₃ [Publikation 3].....	9
Li-Si Bildung [Publikation 4].....	9
Li-Re-O Verbindungen und Stabilitäten [bisher unpubliziert]	10
Theoretische Beeinflussung der Li Mobilität in LiCoO ₂ [bisher unpubliziert]	10
Forschungsstand, Anwendungsperspektiven, Folgevorhaben.....	11
<i>Wirtschaftliche Verwertbarkeit der Ergebnisse</i>	12
<i>Beiträge von Kooperationspartnern zu den Ergebnissen</i>	12
<i>Qualifikationsarbeiten im Zusammenhang mit dem Vorhaben</i>	12
<i>Liste der Publikationen aus dem Vorhaben</i>	12
Bisherige Fachartikel in internationalen, begutachtenden Journalen	12
[Publikation 1]	12
[Publikation 2]	12
[Publikation 3]	12
[Publikation 4]	12
Konferenzbeiträge	12
<i>Sicherung und Verfügbarmachung der Forschungsdaten</i>	13
<i>Liste möglicher Pressemitteilungen und Medienberichte</i>	13

Executive Summary

Ziel des Projektes war es, den Funktionsmechanismus von Li-Batterien im Detail experimentell und theoretisch zu untersuchen, zu verstehen und die physikalischen Grenzen auszuloten. Mittels konzeptionell neuer Wege sollte der Einbau und die Migration von Li-Ionen in epitaktischen Schichten auf atomarer Skala im Detail untersucht werden. Dabei lag der Schwerpunkt auf Materialveränderungen auf atomarer Skala während des Lade- bzw. Entladeprozesses. Dies sollte zuerst anhand eines Modellsystems von seltenen Erdoxiden unterschiedlicher Gitterparameter durchgeführt werden. Danach sollten die in Li-Batterien eingesetzten Kathodenmaterialien LiMn_2O_4 und LiFePO_4 untersucht werden

Zur Bearbeitung des Themas wurde ein kombinierter Ansatz aus Experiment und ab-initio Theorie gewählt. Als Modellstruktur wurde ein geometrisch einfaches Schichtsystem aus Si-Substrat, Oxidschicht, Lithiumschicht und Deckschicht aus Aluminium gewählt, um den Einfluss der Li-Ionen auf das Oxid zu untersuchen. Als Modelloxid wurden mittels Molekularstrahlepitaxie dünne (bis zu maximal 50 nm), einkristalline Schichten der seltenen Erdoxide La_2O_3 , Gd_2O_3 und Lu_2O_3 auf Si(111) abgeschieden. Lithium wurde ebenfalls in der Wachstumskammer abgeschieden. Dies geschah direkt auf das Si-Substrat zur Untersuchung der Bildung von Li-Si Verbindungen, direkt auf die seltenen Erdoxide, zum Test der Stabilität der Oxide gegenüber Li, und während der Abscheidung der Oxide, zur Bildung von Seltenen Erd-Lithium-Oxiden. Die jeweilige Kristallstruktur wurde mit Röntgenbeugungsmethoden in der Wachstumskammer (im Vakuum) untersucht. An fertigen Schichtstapeln wurden Strom-Spannungsmessungen durchgeführt, um Li-Transport durch die Oxidschicht zwischen Si-Substrat und Li-Deckschicht zu untersuchen. Mittels Theorie wurden die Stabilität der seltenen Erdoxide gegenüber Li analysiert, die Struktur und Stabilität von Li-Re-O Verbindungen vorhergesagt, sowie die Beeinflussung von Li Mobilität mittels Verspannung am Beispiel des angewandten Batteriematerials LiCoO_2 berechnet.

Erste Ergebnisse betreffen Grundlagen des Wachstums der untersuchten Oxide: Es wurde herausgefunden, dass die Sublimation der oxidischen Quellmaterialien mit einer Sauerstoffverarmung einhergeht, was zur Bildung von Siliziden auf dem Substrat führt und mittels zusätzlicher Sauerstoffzufuhr kompensiert werden muss. Die Strukturbildung der untersuchten Oxide während des Wachstums ist im Detail komplex. Gd_2O_3 wächst zuerst mit einer geschichteten Kristallordnung auf, während sich die kristalline Ordnung innerhalb der Schichten verzögert einstellt. La_2O_3 existiert in zwei Kristallstrukturen, wovon bis zu einer Schichtdicke von 2 bis 4 nm zuerst die instabilere kubische Phase auf Si(111) wächst und darauf die hexagonale Phase. Beides wurde thermodynamisch begründet. Die gezielte Bildung unterschiedlicher Phasen kann die Präparation unterschiedlicher Li-Diffusivitäten erlauben.

Weitere Ergebnisse beziehen sich auf die Li-Verbindungen: Die Bildung von LiSi Phasen, entsprechend dem Einbau von Li in das potentielle Anodenmaterial Si wurde experimentell untersucht und kinetisch erklärt. Die Theorie ergab eine Stabilität von Sc_2O_3 , Y_2O_3 und Lu_2O_3 sowie eine Instabilität von La_2O_3 gegenüber Li, während die Experimente eine Stabilität von Gd_2O_3 und La_2O_3 gegenüber darauf abgeschiedenen Li Schichten nachwiesen. Die theoretisch vorhergesagte $\text{Li}_2\text{La}_4\text{O}_2$ besitzt eine Kristallstruktur mit Sauerstofffehlstellen, was mögliche Diffusionspfade für Li Atome entlang der [100] Richtung öffnet. Die theoretischen Ergebnisse zur Li Mobilität im Kathodenmaterial LiCoO_2 zeigten eine Verringerung durch Gitterverengung, die anisotrope Verspannung durch Einbau von La Atomen verringerte die Li-Beweglichkeit, was zur Beweglichkeitserhöhung den Einbau kleinerer Atome nötig macht.

Ausgangsfragen und Zielsetzung

Der wachsende Anteil von Energie aus erneuerbaren Quellen einerseits sowie die Zunahme mobiler Geräte, vom Herzschrittmacher über Mobiltelefone und Laptops bis zu elektrisch angetriebenen Fahrzeugen andererseits stellen zunehmende Anforderungen an die dezentrale Speicherung elektrischer Energie. Wiederaufladbare Batterien sind so zu einer Schlüsseltechnologie des neuen Jahrhunderts geworden.

Besonders geeignet für viele Anwendungen sind Festkörper-Lithiumbatterien. Insbesondere im Fahrzeugbau sind jedoch die bisher erzielbaren Energie- und Leistungsdichten im Vergleich zu fossilen Energieträgern ein Problem. Lade- und Entladeprozesse finden auf der atomaren Skala statt und werden durch die Grenzflächeneigenschaften mitbestimmt, wenn nicht dominiert. Um das physikalisch mögliche Speichermaximum einer Batterie zu realisieren, müssen die Diffusionswege der Li-Ionen optimiert werden. Dafür sind offensichtlich Strukturdimensionen notwendig, die auf der Nanometerskala liegen. Untersuchung, Verständnis und Optimierung dieser Prozesse sind sehr komplex. Darüber hinaus machen der üblicherweise für Lithiumbatterien verwendete granulare Aufbau und die nasschemische Umgebung das System für Strukturuntersuchungen schwer zugänglich.

Ziel des Projektes war es, den Funktionsmechanismus von Li-Batterien im Detail experimentell und theoretisch zu untersuchen, zu verstehen und die physikalischen Grenzen auszuloten. Mittels konzeptionell neuer Wege sollte der Einbau und die Migration von Li-Ionen in epitaktischen Schichten aus batterierelevanten Materialien auf atomarer Skala im Detail untersucht werden. Dabei lag der Schwerpunkt auf Materialveränderungen auf atomarer Skala während des Lade- bzw. Entladeprozesses.

Dazu sollten Kathodenmaterialien untersucht werden, die als einkristalline Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) synthetisiert werden, was eine strukturelle Analyse mit Röntgendiffraktionsmethoden (XRD) erleichtert sowie eventuelle Richtungsabhängigkeiten der Li-Diffusivitäten erforschen lässt. Als Material sollten zuerst die am PDI schon vorher studierten seltenen Erdoxide La_2O_3 , Lu_2O_3 und Gd_2O_3 auf $\text{Si}(111)$ Substraten als Modellsystem untersucht werden, um basierend auf den Erfahrungen zu den angewandten Materialien für Batteriekathoden LiMn_2O_4 und LiFePO_4 überzugehen. Strukturelle Veränderungen durch Li-Einbau sollten in-situ gemessen und mit in-situ elektrischen Messungen kombiniert werden. Einen wichtigen Beitrag leisteten dabei die theoretischen Untersuchungen auf der Basis von *ab initio* Rechnungen mit Dichtefunktionaltheorie (DFT).

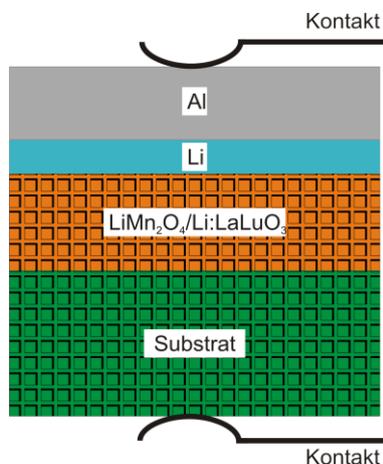


Abbildung 1: Schema einer Teststruktur

Entwicklung der durchgeführten Arbeiten

Das experimentell untersuchte Modellsystem zur Untersuchung von Li Prozessen bestand aus epitaktischen Oxidschichten La_2O_3 , Lu_2O_3 , Gd_2O_3 auf $\text{Si}(111)$, die mit Molekularstrahl-epitaxie (MBE) auf Silizium aufgebracht wurden. Dabei wurden diese Oxidschichten als reine, gemischte bzw. atomar geschichtete Systeme verwendet, was eine Einstellung der Gitterkonstante und Verspannung erlaubt, und somit die Li-Diffusion beeinflussen sollte.

Abweichend vom Projektplan wurde die Untersuchung von LiMn_2O_4 und LiFePO_4 nicht mehr realisiert.

Li-Ionenbatterien benötigen zwingend ein Elektrolyt zwischen Anode und Kathode, welches Elektronentransport verhindert aber Li-Ionentransport erlaubt. Damit wird gewährleistet, dass der elektrische Strom außerhalb der Zelle fließt und nicht die Zelle intern kurzschließt. Aus diesen Gründen gab es eine wichtige konzeptionelle Abweichung von der Teststruktur in Abb. 1: Falls die Schicht zwischen Li und Substrat als Kathode dient, muss noch eine (oxidische) Elektrolytschicht eingefügt werden und Li würde als Anode dienen.

Im Rahmen des Projektverlaufs wurde allerdings versucht, Li als Kathode zu benutzen, das Si-Substrat als Anode und die Oxidschicht als Elektrolyt, sodass Li-Fluss durch die Oxidschicht stattfinden sollte.

Abweichend vom Projektplan wurden elektrische Messungen in-situ (in der MBE Kammer unter Hochvakuum) als zu kompliziert und aufwändig angesehen. Diese Messungen wurden durch ex-situ Messungen (an Luft) prozessierter Strukturen, die durch eine Deckschicht geschützt wurden, ersetzt.

Experimentelle Arbeiten

Das MBE Wachstum der seltenen Erdoxide wurde in einer Wachstums Kammer des Pharo Experiments am Bessy II Synchrotron durchgeführt, was Röntgendiffraktionsmessungen (XRD) direkt in der Kammer (in-situ) und auch während des Wachstums (in-vivo) ermöglichte. Zum Wachstum wurde das seltene Erdoxid als Quellmaterial aus einer speziellen Hochtemperatureffusionszelle (TUBO) bei Temperaturen um 2000°C richtung Substrat sublimiert. Im Gegensatz zu Elektronenstrahlverdampfern gewährleisteten die TUBO Zellen eine hohe Kontrolle und Stabilität des Flusses.

Die experimentelle Entwicklung des Projekts lässt sich in drei Phasen gliedern: 1. Grundlagen des seltene Erdoxid Wachstums, 2. Vorbereitende Experimente zu Lithium, und 3. Die Interaktion von Lithium mit seltenen Erdoxiden und Silizium.

Erste Phase: Wachstum der seltenen Erdoxide als Modellmaterial

Als Voraussetzung zur Studie der Wechselwirkung von Li mit den seltenen Erdoxidschichten wurden fundamentale Wachstumsfragen des Oxids ohne Li geklärt.

- Obwohl das **Quelloxids sublimiert** (anstatt Metall verdampft) wurde war während des Wachstums eine zusätzliche Sauerstoffzufuhr nötig, um die Bildung von seltenen Erdsiliziden (GdSi_x , LaSi_x , LuSi_x) zu unterdrücken. Da es in der Literatur keine schlüssige Erklärung für diese Situation gab, wurde eine Wachstumsstudie aller drei Oxide mit isotoopenmarkiertem zusätzlich zugeführtem Sauerstoff durchgeführt. In Kooperation mit dem IHP wurde der Anteil des im Oxid isotoopenmarkiertem eingebauten Sauerstoffs bestimmt, um einen eventuellen Sauerstoffmangel im Fluss des sublimierten Oxids aus den Quellen zu identifizieren. [Publikation 2]
- Die **Nukleation von Gd_2O_3** auf $\text{Si}(111)$ wurde mittels **in-vivo XRD** untersucht, was als erster Test und Demonstration dieser Methode für das Projekt diente. Dazu wurden dünne Gd_2O_3 Schichten mit geringer Wachstumsrate (ca. 1 Monolage in 5 bis 20 Minuten) gewachsen, was erlaubte, gleichzeitig crystal truncation rods alle

Monolage zu messen. Aus der resultierenden zeitlichen Entwicklungen und deren Vergleich zu Modellrechnungen wurden Rückschlüsse auf die Entwicklung der Ordnung zwischen Atomlagen und innerhalb der Atomlagen gezogen. [Publikation 1]

- Beim **Wachstum von La₂O₃** wurde mittels XRD die Bildung von Anteilen mit kubischer und hexagonaler Kristallstruktur gefunden. Die Kristallstruktur einen fundamentalen Einfluss auf die Li-Diffusion hätte, wurde eine **in-vivo XRD** Studie zur Bildung der Phasen und dem (mit der Verspannung korreliertem) Wachstumsübergang der kubischen zur hexagonalen Phase durchgeführt. Eine Erklärung zur Stabilisierung der kubischen Phase von La₂O₃ auf Si(111) Substraten konnte auf Basis der Elastizitätstheorie und **DFT Rechnungen** gefunden werden. [Publikation 3]
- Das Wachstumskonzept mittel **TUBO** wurde **hinterfragt**. Die TUBO Zellen zur Sublimation von Lu₂O₃, was die höchste Temperatur benötigt, gingen aufgrund der hohen Temperatur und evtl. des nötigen Sauerstoffhintergrunds nach 5 bis 20 Wachstumsexperimenten kaputt. Weiterhin waren aufgrund der geringen erzielbaren Wachstumsraten nur sehr dünne (wenige nm-dicke) Schichten wachsbearbeitbar, wobei fuer Li-Diffusion durch die Schicht vermutlich dickere Schichten von Vorteil wären. Daher wurde versucht, die Benutzung von TUBO Zellen zu umgehen, indem die seltenen Erdmetalle verdampft werden (weitaus geringere Temperaturen noetig als fuer die Oxidsublimation) und unter Zugabe von molekularem Sauerstoff bzw. eines Sauerstoffplasmas auf dem Substrat zu oxidieren. Als Ergebnis dieser Studie ist konnten keine kristallinen Oxidschichten erzielt werden, weshalb **weiterhin TUBO Zellen** zur Sublimation des Oxidmaterials **benutzt** wurden.

Zweite Phase: Thermische Stabilität von LiMn₂O₄, Li Effusionszelle und Flussmonitor

Vorbereitend auf die Abscheidung Li-haltiger Verbindungen wurde die thermische Stabilität von Li-Verbindungen gemessen, der Tiegel für eine Li-Verdampferzelle zusammen mit der Firma Createc entworfen und getestet, sowie die Möglichkeit einer Flussmessung in die MBE Anlage eingebaut.

- Eine hot-lip **Effusionszelle** zum Verdampfen von **Li** wurde aus dem vorhandenen Bestand gereinigt und mit einem entsprechend geeigneten Tiegel aus Tantal ausgestattet. Zur besseren Flusskontrolle wurde eine Ta-Netzeinsatz verwendet.
- Eine **Vakuumanlage (DC5)** zur **thermischen Desorptionsmessung**, d.h. zur Identifikation und Quantifizierung der von Effusionszellen emittierten Spezies (Atome, Moleküle), wurde aufgebaut. Diese Anlage, bestehend aus einem Massenspektrometer, was durch eine Blende den Fluss aus einer gegenüberliegenden Effusionszelle misst, erlaubt die direkte massenspektrometrische Messung des Flusses aus dieser Effusionszelle.
- In dieser DC5 wurde die **Li-Zelle kalibriert** die Flussstabilität erfolgreich getestet.
- Die Sublimation bzw. **Dekomposition von Li Verbindungen (Li₂O, LiMn₂O₄)** wurde in der DC5 mittels thermischer Desorption massenspektrometrisch untersucht. Bei den Li-haltigen Oxiden stellte sich heraus, dass sie sich unter Abgabe von O₂ und Li zersetzen, was für eine schwache Bindung des Li spricht. Das Temperaturverhalten dieser Zersetzung erlaubt Rückschlüsse auf die Li-Kinetik. Im Falle von LiMn₂O₄ konnte eine Abgabe von Mn nicht nachgewiesen werden.
- Ein **beam flux monitor** zur Messung des Materialflusses von den Quellen zum Substrat wurde zusammen mit und von der Firma Createc gekauft, um den Li-Fluss in der MBE Anlage zu messen.

- Je eine Aluminium und Silizium Effusionszelle zur Abscheidung von Kontaktschichten zur Abdeckung der Li-Schicht in Batterie(teil)strukturen wurden gekauft und eingebaut.
- Mit Wachstumskammer wurden keine in-vivo XRD Experimente durchgeführt, da hier zuerst das Wachstum der Li-Verbindungen eingefahren und optimiert werden musste.

Dritte Phase: Li-Si und Li-seltene Erdoxid Verbindungen

Zur Herstellung von Teststrukturen bzw. relevanten Materialien wurde Li auf seltene Erdoxidschichten abgeschieden, den seltenen Erdoxiden während des Wachstums beigemischt, sowie auf Si abgeschieden. Teststrukturen wurden mittels Strom-Spannungs Kennlinien elektrisch gemessen, um Li Transport zu detektieren.

- Als grundlegende Studie wurde zunächst **Li in direkten Kontakt mit dem Si** Substrat gebracht. Hintergrund war 1., dass Si wegen seiner großen Aufnahmekapazität für Li auch als **Anodenmaterial** für Li-Ionen-Batterien untersucht wird, und 2., dass die entstehenden Li-Si Verbindungen als **Indikatorkristalle** für erfolgreiche elektrisch-getriebene Li-Diffusion ins Si dienen sollten. Eine Vielzahl von Li-Si Verbindungen sind bekannt. Die Frage welche dieser Verbindungen thermodynamisch stabil bzw. nur kinetisch stabilisiert sind ist aktueller Forschungsgegenstand. Hier war die Frage wie stabil eine einkristalline Si(111) Oberfläche gegenüber dem Einbau von Li ist. Für unsere Untersuchung wurde Lithium bei unterschiedlichen Substrattemperaturen auf Si abgeschieden. Bei dieser Versuchsreihe hatte sich gezeigt, dass Li mit dem Si(111) Substrat ab einer gewissen Substrattemperatur eine Li-Si-Verbindung eingeht und entsprechende Kristalle auf der Si(111) Oberfläche bildet. Die Kinetik der Strukturbildung beginnend mit niedrigen Li Bedeckungen bis zur vollständigen Phasenformation ist durch Wachstums- und *in situ* XRD Experimente untersucht worden. [Publikation 4]
- Die **Stabilität von La₂O₃ und Gd₂O₃ Schichten gegenüber Li** wurde in-situ durch bedampfen der Oxidschichten mit Li getestet. Da die Oxidschichten nicht zersetzt wurden, ist das experimentelle Ergebnis eine Stabilität dieser Oxide gegenüber Li. Von diesem Gesichtspunkt aus könnten sie somit **als Festkörperelektrolyt** verwendet werden.
- Basierend auf diesen Resultaten wurde die **Li-Diffusion durch diese Oxidschichten** untersucht. Dazu wurden Teststrukturen (wie in Abb. 1 dargestellt) bestehend aus der Schichtfolge Al/Li/Oxid/Si gewachsen und mittels I-V Kennlinien vermessen. Als Oxid wurde SiO₂, Gd₂O₃ und La₂O₃ unterschiedlicher Dicken getestet. Um den Einfluss des Li zu ermitteln wurden auch Referenzstrukturen ohne Li gewachsen. Leider ließen die elektrischen Messungen keinerlei Effekte durch Li-Transport erkennen.
- Wachstumsexperimente zur **Synthese von Re-Li-O** (Re=La, Gd, Lu) Verbindungen als Festkörperelektrolyt oder Kathodenmaterial auf Si(111) wurden durchgeführt. Dazu wurde während des Wachstums des Re₂O₃ gleichzeitig Li verdampft. Die Kristallstrukturen der resultierenden Schichten wurden in-situ mittels XRD analysiert. Dabei wurden verschiedene Reflexe gefunden, die nicht dem Re₂O₃ zugeordnet werden konnten und damit zuerst als Signatur einer Re-Li-O Verbindung interpretiert wurden. Später stellte sich leider heraus, dass es sich dabei ausnahmslos um Silizide handelte, also eine parasitäre Reaktion mit dem Substrat stattfand.

Theoretische Arbeiten

Parallel zu den Experimenten wurden Materialsimulationen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie auf einem am PDI installierten Rechnercluster durchgeführt. Das experimentell untersuchte Modellsystem zur Untersuchung von Li Prozessen bestand aus epitaktischen Oxidschichten, die mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) auf Silizium aufgebracht wurden. Dabei wurden die Oxidschichten aus verschiedenen Seltenen-Erd-Oxiden als reine, gemischte bzw. atomar geschichtete Systeme verwendet. Daraus ergaben sich die zu untersuchende Fragestellungen nach der Stabilität der Oxidschichten bzgl. des Einbaus von Li, die mittels DFT theoretisch untersucht wurde. Weiterhin sollte verstanden werden, ob Li durch die kristallinen Oxidschichten diffundieren kann und sich in das Siliziumsubstrat einbaut.

Seltene-Erd-Li-Sauerstoffverbindungen

Die im Experiment verwendeten Seltenen-Erd-Oxidschichten sind epitaktisch auf Si(111) Substraten aufgebracht. Über Kristallstrukturen von Seltenen-Erd-Lithium-Oxiden ist nur sehr wenig bekannt. Dazu sind umfangreiche Rechnungen zur thermodynamischen Stabilität von diesen Verbindungen mittels DFT durchgeführt worden. Ausgangspunkt waren alle experimentell bekannten Stöchiometrien und Kristallstrukturen von Seltenen-Erd-Metallen (RE), Lithium (Li) und Sauerstoff, um ein möglichst umfassendes Bild möglicher Verbindungen zu erhalten.

Stabilität von Seltenen-Erd-Oxiden bezüglich Li Einbau

Die untersuchten Seltenen-Erd-Oxide Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 , sowie La_2O_3 wurden auf thermodynamische Stabilität gegenüber Li, d.h. die Zersetzungsreaktion $6 \text{Li} + \text{RE}_2\text{O}_3 \rightarrow 3 \text{Li}_2\text{O} + 2 \text{RE}$ untersucht.

Stabilisierung von Seltenen-Erd-Oxiden durch Vermischung

Auf Grund umfangreicher Vorarbeiten zu Seltenen-Erd-Oxiden am PDI zu Seltenen-Erd-Oxiden ist bekannt, dass diese sich hervorragend als Mischkristalle $(\text{La,Lu})_2\text{O}_3$ unter Erhalt der kristallinen kubischen Struktur herstellen lassen. Theoretisch ist untersucht worden, ob dadurch die Stabilität der Kristallstruktur bzgl. Li weiter gesteigert werden kann.

Beeinflussung der Li Mobilität am Beispiel LiCoO_2

Ein zentraler Parameter für die Verwendung von Batteriematerialien ist deren Fähigkeit, Li-Ionen zu leiten. Die Mobilität von Li wird dabei auf verschiedene Weise beeinflusst. Offensichtlich spielt die Gitterverspannung, d.h. wieviel Platz Li zur Diffusion hat eine zentrale Rolle. Die Gitterverspannung selbst kann zum einen extern beeinflusst werden, z.B. durch epitaktische Gitteranpassung, andererseits ist auch intern die Möglichkeit durch Einbau von Fremdatomen möglich. Beides ist im Projekt theoretisch untersucht worden.

Die in Li-Ionenbatterien verwendete LiCoO_2 Kristallstruktur (Raumgruppe: 166, R-3mh) war Ausgangspunkt für Untersuchungen der Mobilität von Li. Dabei wurde sich auf die Aktivierungsenergie für den Diffusionsmechanismus konzentriert. Als Diffusionsmechanismen wurden sowohl korrelierte Bewegungen, d.h. mehrere Li-Atome bewegen sich gleichzeitig, als auch isolierte Bewegungen von Li Atomen betrachtet.

Erreichte Ergebnisse

Sublimation von seltenen Erdoxiden [Publikation 2]

Ein Sauerstoffmangel im sublimierten Oxidmaterial konnte als Ursache der Silizidbildung beim Wachstum ohne zusätzliche Sauerstoffzugabe nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte eine Zersetzung des Quellmaterials unter Sauerstoffverlust nachgewiesen werden.

Diese grundlegende Erkenntnis erklärt auch die in der Literatur (siehe Referenzen in [Publikation 2]) experimentell gefundene Silizidbildung beim Wachstum weiterer seltener Erdoxide, die bisher mit Instabilitäten der Oxid-Si Grenzfläche oder überhaupt nicht erklärt wurde. Unser für Oxid MBE grundlegendes Ergebnis lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf weitere, wenn nicht alle, Oxide verallgemeinern. Als praktische Schlussfolgerung, ist das Wachstum von Oxiden durch Verdampfung der Metalle als Quellmaterial (was typischerweise geringere Temperaturen benötigt als die Sublimation der Oxide) unter Zugabe von Sauerstoff als experimentell einfachere Alternative zur Sublimation der Oxide untersuchenswert, da in beiden Szenarien zusätzlicher Sauerstoff nötig ist.

Nukleation Gd₂O₃ [Publikation 1]

Die Nukleation von Gd₂O₃ auf Si(111) beginnt mit der Ausbildung der Schichtordnung, während die kristalline Ordnung innerhalb der Schichten verzögert (ab einer Schichtdicke von ca. 2 bis 4 Monolagen) einsetzt und zur Bildung der Bixbyite Kristallstruktur führt. Dieses Phänomen wurde bisher nicht beobachtet.

Bildung der kubischen und hexagonalen Phasen von La₂O₃ [Publikation 3]

Für La₂O₃ existieren eine stabile, hexagonale, sowie eine metastabile, kubische (Bixbyite) Kristallstruktur. Während des Wachstums auf Si(111) bildet sich zuerst die kubische Struktur aus und wächst bis zu einer Dicke von 2–4 nm. Erst bei weiterem Wachstum bildete sich die hexagonale Struktur auf der kubischen Schicht. Vergleich mit unseren DFT Rechnungen ergab, dass die Bildung der eigentlich metastabilen kubischen Schicht keinen energetischen Vorteil durch die Verspannung ergibt. Daher ist höchstwahrscheinlich eine energetischer Vorteil aufgrund von Grenz- oder Oberflächenenergie die treibende Kraft ihrer Bildung. In-vivo Messungen der lateralen Verspannung zeigten, dass die Nukleation der hexagonalen Phase auf der kubischen erfolgt sowie der Verspannungsunterschied zwischen beiden Phasen minimal ist. Als praktische Schlussfolgerung kann kubisches La₂O₃ als dünne Schicht durch das Si-Substrat stabilisiert werden, während hexagonales La₂O₃ das Wachstum dickerer Schichten erfordert. Somit können gezielt beide Kristallstrukturen synthetisiert werden, z.B. um unterschiedliche Diffusionseigenschaften für Li zu präparieren.

Li-Si Bildung [Publikation 4]

Durch Vergleich mit DFT basierten Rechnungen [1] konnten zwei Li-Si Kristallstrukturen identifiziert werden. Sowohl Li₁₂Si₇ als auch die Li-reichere Li₂₁Si₅ Phase wurden beobachtet. Beide Kristallstrukturen sind thermodynamisch stabil. Andere stöchiometrisch dazwischenliegende Strukturen, wie Li₁₅Si₄, wurden nicht gefunden. Dies ist in Übereinstimmung mit DFT Rechnungen, die bei höheren Temperaturen eine Destabilisierung der nicht beobachteten Kristallstrukturen voraussagen. Auf Grund starker Kopplung zum Si(111) Substrat bildete sich ein Koinzidenzgitter mit der epitaktischen Orientierung $[111]_{\text{Si}} \parallel [111]_{\text{Li}_{21}\text{Si}_5}$ und $[01\bar{1}]_{\text{Si}} \parallel [01\bar{1}]_{\text{Li}_{21}\text{Si}_5}$. Damit kann die relative große Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Li-Si-Kristall und damit die Verspannungsenergie minimiert werden.

Weitere Erkenntnisse lieferte die Betrachtung der notwendigen Kinetik zur Ausbildung der Kristallstruktur. Die bekannte hohe Mobilität von Li ist hier nicht der limitierende Faktor. Da wir keine Interkalation von Li in das Si Substrat beobachtet haben, in Einklang mit hohen

Einbaubarrieren der Si(111) Oberfläche [2], bilden sich die Li-Si Kristallstrukturen auf dem Si Substrat. Dazu ist es notwendig, dass Si Atome sich zunächst vom Substrat lösen, z.B. an Stufenkanten der Oberfläche. Diese müssen sich dann mit weiteren mobilen Si und Li Atomen zu den regelmäßigen Kristallstrukturen anordnen. Zusätzlich spielt bei Temperaturen oberhalb von 250°C unter UHV Bedingungen die Li Desorption eine große Rolle. Damit ließ sich schließen, dass sowohl die Li als auch die Si Kinetik signifikant zur Kristallbildung beitragen. Unter den verwendeten Bedingungen finden wir ausschließlich thermodynamisch stabile Kristallstrukturen.

Die hier im Modellsystem beobachteten Vorgänge können Aufschlüsse auch für nanostrukturierte bzw. Nanodraht Si-Anoden geben. Kristalline Oberflächen, insbesondere die dichtgepackte (111) Oberfläche sind für Einbauvorgänge schlecht geeignet. Erst hinreichende Mobilität der Si Atome führt zum Li Einbau. Niedrigere Temperaturen stabilisieren zusätzliche Li-Si-Phasen. Die Bildung von Kristallphasen findet oft unter Anwesenheit anderer kristalliner Bereiche statt, so dass entstehende Gitterverspannungen zusätzliche energetische Bedingungen schaffen und die Kristallbildung beeinflussen.

Literatur

1. Chevrier, V. L., Zwanziger, J. W. & Dahn, J. R. First principles study of Li–Si crystalline phases: Charge transfer, electronic structure, and lattice vibrations. *J. Alloys Compd.* **496**, 25–36 (2010).
2. Kaghazchi, P. Mechanism of Li intercalation into Si. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 093901 (2013).

Li-Re-O Verbindungen und Stabilitäten [bisher unpubliziert]

Als **mögliche Li-Re-O Verbindungen** (als Elektrolyt oder Kathodenmaterial) wurden mittels DFT für die hier näher untersuchten RE = Sc, Y, Lu die Stöchiometrie LiREO_2 als thermodynamisch stabil ermittelt. Damit ergibt sich die direkte Reaktion der binären Oxide $\text{Li}_2\text{O} + \text{RE}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{LiREO}_2$. Im Gegensatz dazu ergibt sich für RE = La die Reaktionsgleichung $\text{Li}_2\text{O} + 2 \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{La}_4\text{O}_2$. Die Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{La}_4\text{O}_2$ kann als Kristallstruktur mit Sauerstofffehlstellen aufgefasst werden (jedes vierte Sauerstoffatom fehlt auf dem Gitterplatz). Damit ergeben sich mögliche Diffusionspfade für Li Atome entlang der [100] Richtung in diesen Kristallen. Experimentell konnte leider keine dieser Li-Re-O Verbindungen synthetisiert werden, da sich dabei ausnahmslos Silizide und Re_2O_3 bildet. Die Silizidbildung war eine parasitäre Reaktion mit dem Substrat, die sich durch Nutzung stabilerer (z.B. oxidischer) Substrate verhindern ließe.

Gegenüber **Li-Einbau** wurden theoretisch Sc_2O_3 , Y_2O_3 und Lu_2O_3 als stabil (endotherme Zersetzungsreaktion) vorhergesagt, während La_2O_3 instabil sein sollte. Lithium entzieht La_2O_3 den Sauerstoff und bildet Li_2O . Experimentell ist das allerdings nicht beobachtet worden, da weder La_2O_3 Schichten noch Gd_2O_3 Schichten durch Bedampfen mit Li zersetzt wurden. Von diesem Gesichtspunkt aus könnten sie somit als Festkörperelektrolyt verwendet werden. Mögliche Ursachen der experimentellen Stabilität sind die sehr hohe Bindungsenergie von Seltenen-Erd-Metallen und Sauerstoff, d.h. möglicherweise ist eine hohe Aktivierungsenergie für den Umbau notwendig.

Bezüglich der **Mischung von La_2O_3 mit Lu_2O_3** ergaben die Rechnungen, dass im mittleren Mischungsbereich die Separation in die binären Oxide La_2O_3 , Lu_2O_3 und Li_2O stabil ist und nicht die Bildung von Li-Seltenen-Erd-Oxiden. Damit ergibt sich zum einen die Möglichkeit, die Li Diffusion durch die mit der Mischung einhergehende Gitterveränderung zu beeinflussen. Andererseits lässt sich somit die Oxidschicht auf dem Silizium weiter stabilisieren.

Theoretische Beeinflussung der Li Mobilität in LiCoO_2 [bisher unpubliziert]

Wie erwartet zeigten die Berechnungen, dass die Aktivierungsenergie wächst, d.h. die Mobilität sinkt, wenn das Gitter verengt wird (hydrostatischer Druck), und umgekehrt. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass korrelierte Li Bewegungen eine niedrigere Aktivierungsbarriere haben als durch Fehlstellen ermöglichte Mobilität. Daraus resultierte die Idee, ob durch Einbau von großen Atomen wie es die Seltenen-Erd-Atome sind, das Gitter geweitet werden kann, und damit eine erhöhte Mobilität erzeugt werden können. Dazu wurden nacheinander Co-Atome durch Seltene-Erd-Atome (La, Y, Sc) ersetzt. Das Volumen der Einheitszelle vergrößerte sich mit zunehmender Anzahl von Ersetzungen, wobei der größte Effekt mit La erzielt wurde. Entgegen der Erwartung war die Li Mobilität im erweiterten Gitter nicht erhöht, sondern im Gegenteil verringert. Dies konnte auf Grund der Anisotropie des Kristallgitters und dessen Einfluss auf die Li Bewegung erklärt werden. Die Seltenen-Erd-Atome bildeten ein Supergitter mit den Co-Atomen. Damit war die Gitterausdehnung stark anisotrop. Im undotierten LiCoO_2 Gitter konnte durch Anwendung von biaxialer Verspannung gezeigt werden, dass insbesondere der zur Bewegungsrichtung senkrechte Gitterabstand entscheidend für die Beweglichkeit der Li-Atome ist. Durch Einbau der Seltene-Erd-Atome wurde insbesondere der Li-O Abstand verringert und damit die Bindungsenergie erhöht. Damit konnte gezeigt werden, dass prinzipiell eine Beeinflussung der Li Mobilität durch Einbau von Fremdatomen möglich ist. In dem speziellen Fall müssten allerdings kleinere Atome die Co-Atome ersetzen, um die Li-Mobilität zu erhöhen.

Forschungsstand, Anwendungsperspektiven, Folgevorhaben

Die grundlegenden Ergebnisse zu Oxid MBE und der Nukleation/Phasenbildung der seltenen Erdoxide bringen dieses Forschungsfeld voran. Seltene Erdoxide haben Anwendungsrelevanz als Dielektrika oder Pufferschichten zur Integration funktioneller Materialien auf Silizium. Die Anwendung als Batteriematerial ist eher fraglich, während die Beimischung zu bestehenden Batteriematerialien in der Literatur als vielversprechend diskutiert wird.

Mögliche Folgevorhaben Richtung Batterien sollten die nicht untersuchten angewandteren Batteriematerialien LiCoO_2 , LiMnO_4 oder LiFePO_4 untersuchen. Dazu wäre eine Zusammenarbeit mit Experten für Festkörper-Dünnschicht-Batterien, deren Herstellung mittels sputtern inzwischen demonstriert wurde, unabdingbar. Grundlegende Untersuchungen zu Li-Si Verbindungen, z.B. mittels Bedampfung verschieden orientierter Si-Substrate kann grundlegende Beiträge liefern.

Weitere Anwendungsperspektiven sind auf Li-Ionen Transport basierende Speicherbauelemente.

Wirtschaftliche Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse wurden wirtschaftlich weder verwertet noch wurden Patente oder Industriekooperationen aufgebaut. Aufgrund der eher fundamentalen jedoch anwendungsferneren Ergebnisse erwarten wir keine direkte wirtschaftliche Verwertung.

Beiträge von Kooperationspartnern zu den Ergebnissen

Beitrag durch Sekundär Ionen Massen Spektrometrie (SIMS) Messungen zum Fachartikel "Oxygen-Deficient Oxide Growth by Subliming the Oxide Source Material: The Cause of Silicide Formation in Rare Earth Oxides on Silicon"

durch Max Klingsporn,

IHP Leibniz Institut für innovative Mikroelektronik, Frankfurt (Oder), Deutschland.

Qualifikationsarbeiten im Zusammenhang mit dem Vorhaben

Keine.

Liste der Publikationen aus dem Vorhaben

Bisherige Fachartikel in internationalen, begutachenden Journalen

[Publikation 1]

"Delayed crystallization of ultrathin Gd₂O₃ layers on Si(111) observed by in situ X-ray diffraction", M. Hanke, V. Kaganer, O. Bierwagen, M. Niehle, A. Trampert, *Nanoscale Research Letters*, **2012**, 7, 203

[Publikation 2]

"Oxygen-Deficient Oxide Growth by Subliming the Oxide Source Material: The Cause of Silicide Formation in Rare Earth Oxides on Silicon", O. Bierwagen, A. Proessdorf, M. Niehle, F. Grosse, A. Trampert, M. Klingsporn, *Crystal Growth & Design*, **2013**, 13, 3645

[Publikation 3]

"Epitaxial polymorphism of La₂O₃ on Si(111) studied by in situ x-ray diffraction", A. Proessdorf, M. Niehle, M. Hanke, F. Grosse, V. Kaganer, O. Bierwagen, A. Trampert, *Applied Physics Letters*, **2014**, 105, 021601

[Publikation 4]

"In Situ Observation of Epitaxial Li-Si-Nanostructure Formation on Si(111)", F. Grosse, A. Proessdorf, M. Hanke, O. Bierwagen, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118, 21572-21579.

Konferenzbeiträge

1. „Lithium incorporation in rare-earth oxides studied by density functional theory and X-ray diffraction”, F. Grosse, A. Proessdorf, M. Hanke, and O. Bierwagen, E-MRS **2013**, Strasbourg, Frankreich.
2. "In situ X-ray Diffraction Study of Epitaxial Rare-Earth Oxide Superlattice Growth on Si(111)",

- A. Proessdorf, F. Grosse, M. Hanke, O. Bierwagen, E-MRS **2013**, Strasbourg, Frankreich.
3. "Formation of Cubic and Hexagonal La₂O₃ on Si(111) Investigated by In situ X-ray Diffraction",
A. Proessdorf, M. Hanke, O. Bierwagen, F. Grosse, E-MRS **2013**, Warschau, Polen.
 4. "Thermodynamics and Kinetics of Rare-Earth Oxides Containing Lithium Studied by Density Functional Theory",
F. Grosse, ICFSI **2013**, Gyeongju, Korea.
 5. "Lithium and Rare-Earth Oxides Studied by Density Functional Theory",
F. Grosse, ECS, San Francisco, **2013**.
 6. "*In situ* Observation of Epitaxial Li-Si-Nanostructure Formation on Si(111)", F. Grosse,
A. Proessdorf, M. Hanke, O. Bierwagen, ECS **2014**, Orlando (FL), USA.
 7. "Li Diffusion in Rare-Earth Metal Doped Battery Materials",
F. Grosse, ECS **2014**, Orlando (FL), USA.
 8. "*Ab initio* Study of Rare-Earth Compounds for Li-ion battery applications",
F. Grosse, EMRS **2014**, Lille, Frankreich.
 9. "In-situ characterization of the nucleation, phase formation and chemistry during oxide molecular beam epitaxy",
O. Bierwagen, J.S. Speck, P. Vogt, M. Hanke, A. Proessdorf, V. Kaganer, MRS Fall meeting **2014**, Boston (MA), USA.

Sicherung und Verfügbarmachung der Forschungsdaten

Als am weitesten ausgereifte Ergebnisse sind unsere Veröffentlichungen bei den Journalen verfügbar.

Desweiteren sind alle experimentellen Daten, inklusive eingescannter Laborbücher und Probenübersichten, auf einem regelmässig gesicherten Server elektronisch für mindestens 10 Jahre gespeichert. Eine öffentliche Verfügbarmachung ist nicht geplant. Interessenten an den Daten können sich jederzeit an den verantwortlichen Wissenschaftler wenden. Die entstandenen Proben werden ebenso für mindestens 10 Jahre aufbewahrt und stehen damit prinzipiell weiteren Untersuchungen zur Verfügung.

Liste möglicher Pressemitteilungen und Medienberichte

Keine.