



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Lithium Diffusion in Silizium Nanostrukturen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des
akademischen Grades eines Diplom - Ingenieurs

an der Technischen Universität Wien
Institut für Festkörperelektronik

unter der Leitung von

O. Univ.-Prof. Dr.phil. Emmerich Bertagnoli
und
Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alois Lugstein

durch
Stefan Wagesreither, BSc
Matr.-Nr. 0325751
Castellezgasse 24/19
1020 Wien

Wien, Oktober 2011

.....

Kurzfassung

Lithium-Ionen-Batterien sind zu einem der wichtigsten Energiespeicher in unserem Leben geworden. Angefangen bei kleinen mobilen elektronischen Geräten wie Mobiltelefone oder Notebooks werden sie vermehrt in der Automobilindustrie für hybride oder vollelektrifizierte Fahrzeuge eingesetzt. Auch als Pufferspeicher für erneuerbare Energiequellen wie Windkraftwerke sind sie angedacht. Um dem steigenden Energiebedarf unserer Gesellschaft gerecht zu werden muss sich die Lithium-Ionen-Batterie Technologie jedoch noch weiterentwickeln. Eine deutliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien kann durch die Verwendung von alternativen Anodenmaterialien, wie Silizium-Nanowires, erreicht werden.

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Diffusion von Lithium in Silizium, um die Nanowires bezüglich der Diffusion für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien zu optimieren. Eine schnelle Diffusion ist ein wichtiger Faktor sowohl für die Ladezeit als auch für die Kapazität der Lithium-Ionen-Batterie.

Zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Diffusion wurde ein spezielles Probandesign entwickelt und mit lithographischen Verfahren aus SOI-Wafern gefertigt. Die Diffusion erfolgte mit einer eigens für die Lithium-Verdampfung aufgebauten Aufdampfanlage mit aktiver Probenheizung und Temperaturkontrolle. Durch die optische Vermessung der Diffusionslängen von lithiierten Nanostrukturen und deren Auswertung konnten erstaunliche Ergebnisse ermittelt werden.

Die Lithium Diffusion zeigt eine Anisotropie bezüglich der $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ Kristallrichtung von Silizium. In der $\langle 110 \rangle$ Richtung wurden bis zu 50% größere Diffusionslängen als in der $\langle 100 \rangle$ Richtung beobachtet.

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten $D = 2,817 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 110 \rangle$ und $D = 1,878 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 100 \rangle$ für 50°C und $D = 6,67 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 110 \rangle$ und $D = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 100 \rangle$ für 100°C sind größer als derzeit in der Literatur genannte Werte in diesem Temperaturbereich.

Bei elektrischen Charakterisierungen zeigte sich durch die Lithiierung eine Reduktion des Widerstandes von Silizium um den Faktor 10. Der berechnete spezifische Widerstand des lithiierten Siliziums liegt mit ca. $70 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ zwischen den Werten von metallischem Lithium und dem nicht lithiierten leicht p-dotierten Silizium des verwendeten Wafers.

In einem abschließenden Experiment konnte die Lithiierung von VLS gewachsenen Nanowires beobachtet werden.

Abstract

Lithium-ion-batteries are one of the most important energy storages in our lives. Starting with mobile electronic devices like mobile phones and notebooks there is an increased use of lithium-ion-batteries in the automobile industry for hybrid or fully electric vehicles. They are even considered as buffers for renewable energy sources like wind power stations. With our society's increasing demand for energy a further development of the lithium-ion-battery technology is needed. An obvious performance improvement of lithium-ion-batteries can only be reached by using alternative anode materials like silicon-nanowires.

This master thesis is focused on the diffusion of lithium in silicon to optimize the diffusion properties of nanowires for their application in lithium-ion-batteries. Fast diffusion is an important factor for the battery charging time and capacity.

Samples for investigating the direction-dependent diffusion in silicon were manufactured by lithographic processing of SOI-Wafers. The lithium diffusion process took place in a custom-built lithium evaporation equipment with active sample heating and temperature monitoring. The interpretation of optical measured diffusion lengths of lithiated nanostructures showed astonishing results.

An anisotropic diffusion of lithium in silicon was investigated for $\langle 110 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ crystallographic directions. Diffusion lengths were up to 50% larger in $\langle 110 \rangle$ than in $\langle 100 \rangle$ directions.

The measured diffusion coefficients $D = 2,817 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 110 \rangle$ and $D = 1,878 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 100 \rangle$ at 50°C and $D = 6,67 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 110 \rangle$ and $D = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 100 \rangle$ at 100°C are larger than published values for this temperature range.

Electrical characterizations showed a tenfold resistance reduction in silicon due to lithiation. The calculated specific resistance of lithiated silicon lies between the resistance of metallic lithium and the p-doped silicon used for lithiation.

In a final experiment the lithiation of VLS grown nanowires was investigated.

Danksagung

Ich möchte allen Personen danken die es mir ermöglicht haben diese Diplomarbeit zu schreiben.

Angefangen bei meinem Betreuer Dr. Alois Lugstein, der mich auf den Weg durch die Diplomarbeit mit allfälligen theoretischen und praktischen Hilfestellungen geführt hat sowie meinen Kollegen der Arbeitsgruppe Markus, Rupert, Karl, Manuel, Florian, Stefan, Amra, Wolfgang, Clemens, Johannes und Martin die mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind.

Auch dem Institut für Festkörperelektronik sei gedankt, geleitet von Dr. Emmerich Bertagnolli, mit all seinen Mitarbeitern die mir die Möglichkeit geboten haben diese interessante Arbeit durchzuführen. Natürlich möchte ich auch allen Studienkollegen danken die mich im Studium begleitet haben und mit denen ich durch diverse Übungen und Prüfungsvorbereitungen gegangen bin.

Meinen Eltern Karl und Hildegard sowie meinen Geschwistern Johanna und Martin möchte ich für die familiäre und finanzielle Unterstützung danken. Meiner Freundin Sandra möchte ich für die Kraftspenden und Hilfestellungen außerhalb der Universität danken, sowie meinen Freunden und Verwandten die immer für mich da sind wenn ich sie brauche.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Die Lithium-Ionen Batterie	4
2.1.1	Funktionsweise, Kenngrößen und Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie	5
2.1.2	Silizium als Anodenmaterial	11
2.2	Diffusion im Festkörper	17
2.2.1	Die Fick'schen Gesetze	17
2.2.2	Spezielle Lösungen der zweiten Fick'schen Gleichung	18
2.2.3	Random Walk Theorie	21
2.2.4	Der Atomare Sprung-Prozess und der Diffusionskoeffizient	23
2.2.5	Diffusionsmechanismen	24
2.2.6	Diffusionskoeffizienten von Lithium in Silizium	28
2.3	Grundlegende Eigenschaften von Silizium und Lithium	30
2.3.1	Silizium	30

2.3.2	Lithium	31
2.3.3	Lithium-Silizium-Verbindungen	33
3	Experimentelle Durchführung	36
3.1	Die Lithium-Aufdampfanlage	36
3.2	Proben zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Lithium Diffusion in Silizium	40
3.2.1	Ausgangsmaterial	40
3.2.2	Probendesign	40
3.2.3	Prozessschritte zur Fertigung einer Probe	43
3.3	Experimente zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten	46
3.3.1	Aktive und passive Kontrolle der Probertemperatur	48
3.4	Experimente zur Bestimmung der Anisotropie der Lithium Diffusion in Silizium	55
3.5	Elektrische Charakterisierung	57
3.6	Lithium Diffusion in VLS gewachsenen Nanowires	60
3.6.1	Vorbereitung der Probe und Bedampfung mit Lithium	61
4	Resultate & Diskussion	62
4.1	Ergebnisse der Messungen zur Lithium Diffusion in Silizium	62
4.1.1	Grundlegende Effekte bei der Lithium Diffusion in Silizium	62
4.1.2	Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Lithium in Silizium	70

4.1.3	Ergebnisse zur Anisotropie der Lithium-Diffusion in Silizium	71
4.2	Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung	74
4.3	Ergebnis der Lithium Diffusion in VLS gewachsenen Nanowires	76
4.4	Diskussion der Ergebnisse	79
4.4.1	Der Diffusionskoeffizient	79
4.4.2	Die Anisotropie der Lithium-Diffusion in Silizium	79
4.4.3	Der spezifische Widerstand	81
5	Zusammenfassung & Ausblick	82
	Abkürzungsverzeichnis	84
	Literaturverzeichnis	85

Kapitel 1

Einleitung

Die heute populären Elektroautos sind keine Errungenschaft des 21. Jahrhunderts. Der Beginn ihrer Geschichte liegt schon über 150 Jahre zurück und ist eng verbunden mit der Entwicklung der wiederaufladbaren Bleiakkumulatoren im Jahr 1859 durch Gaston Planté. Bereits 1881 wurde im Rahmen der Internationalen Elektrizitätsausstellung das erste elektrisch betriebene Fahrzeug durch Gustave Trouvé vorgestellt. Der Lohner-Porsche welcher von Ferdinand Porsche in den Lohner-Werken am Alsergrund, Wien entwickelt und 1900 auf der Weltausstellung in Paris vorgestellt wurde ähnelte vom Konzept her mit seinen Radnabenmotoren stark den modernen Elektroautos der neusten Generation. Mit den schweren aber dennoch leistungsschwachen Batterien konnten sich die Elektroautos wegen ihrer geringen Reichweite nicht durchsetzen und wurde in den nächsten zwei Jahrzehnten nahezu vollständig durch die Benzin betriebenen Fahrzeuge verdrängt.

Eine kleine Renaissance erlebten die Elektrofahrzeuge mit der Entwicklung und Verbreitung der kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie zu Beginn der Neunziger des letzten Jahrhunderts. Um die Reichweite zu erhöhen wird auf ein hybrides System aus Elektromotor gepaart mit einem Verbrennungsmotor gesetzt. Für den urbanen Bereich sind die Reichweiten der Elektrofahrzeuge jedoch schon annehmbar, werden jedoch von der Masse der westlichen Bevölkerung nur langsam angenommen. Eine Effizienzsteigerung von Lithium-Ionen-Batterien bezüglich der Kapazität, Lebensdauer und Schnellladefähigkeit sind die wichtigsten Hürden, welche überwunden werden müssen, um den kommerziellen Durchbruch von elektrisch angetriebenen Fahrzeugen zu ermöglichen. Dann steht einer nahezu vollkommen elektrifizierten Fortbewegung zu Land nichts mehr im Weg.

Metallisches Lithium (Li) wäre wie später beschrieben das ideale Anodenmaterial für die Lithium-Ionen-Batterie aber seine Reaktionsfreudigkeit ist sicherheitstechnisch bedenklich. Deshalb werden in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien keine reinen Li-Metall-Anoden verwendet sondern Graphit-Elektroden welche zwischen ihren Graphen-Ebenen Li-Ionen mit einer Speicher-Kapazität von etwa 372mAh/g einlagern können. Dieser Einlagerungsprozess der Li-Ionen in ein Fremdgitter wird Lithiierung (englisch: lithiation) genannt.

Silizium (Si) besitzt mit Lithium in der $Li_{22}Si_5$ -Phase die höchste bekannte Speicher-Kapazität von ca. 4200mAh/g was es zum idealen Anodenmaterial machen würde. Jedoch kommt es bei der Anreicherung mit Lithium auch zu einer massiven Volumenvergrößerung von etwa 300% [1]. Im Falle der Delithiierung führt der Lithiumentzug zu einer massiven strukturellen Schädigung des Siliziums und in weiterer Folge zu einer Pulverisierung und Ablösung vom Kollektor. So ist bereits nach einem Lithiierungs-Delithiierungszyklus ein gravierender Kapazitätsverlust zu beobachten. Nach wenigen Zyklen ist die Kapazität verschwindend klein. Ein Grund dafür ist, das sich das komplette Silizium von der Anode gelöst hat und ist nicht mehr elektrochemisch aktiv ist.

Strukturen wie Nanowires (NW, zu Deutsch: Nanodrähte)[2–5] oder dünne Schichten aus Silizium [6, 7] zeigen eine höhere Beständigkeit über mehrere Zyklen hinweg und sind somit ein viel versprechendes Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. Unterschiedlichste Ansätze der Optimierung der NW-Anoden in der Haltbarkeit, Kapazität und Lade-Entlade-Zeit wurden getroffen [6, 8], auch gibt es Untersuchungen zum Lithiierungsprozess an sich [9, 10] jedoch wurde nie eine Kristall-Richtungsabhängigkeit der Diffusion von Lithium in Silizium untersucht. Eine schnellere Diffusion und Lithiierung der Anode ermöglicht ein schnelleres Laden der Batterie mit hohen Stromraten bei geringerem Kapazitätsverlust. Der Kapazitätsverlust ist eine Folgeerscheinung des schnellen Ladens da durch die hohen Ladeströme der Lithiierungsprozess nur oberflächlich statt finden kann [11]. Durch eine geschwindigkeits-optimierte Diffusion wird bei einer bestimmten Stromrate in der gleichen Zeitspanne eine größere Masse der Anode lithiiert und somit eine größere Kapazität erreicht. Ist eine bevorzugte Kristallrichtung ermittelt können NWs epitaktisch in diese Kristallrichtung gewachsen werden und so eine optimale Lithiierung ermöglichen.

In dieser Arbeit werden theoretische Grundlagen der Diffusion, die Lithium-Silizium-Verbindungen sowie eine kleine Einführung in die Lithium-Ionen-Batterie-Technik und moderne Silizium-Anoden beschrieben. Des Weiteren zeigt diese Arbeit die durchgeführten Experimente und die Probenfertigung zur Bestimmung der Diffusion in bevorzugte Kristallrichtungen und des Diffusionskoeffizienten sowie die Lithierung von VLS¹ gewachsenen Nanowires. Es erfolgt eine Auswertung der Resultate der Experimente welche anschließend diskutiert werden. Eine Zusammenfassung und ein Ausblick in die Zukunft schließen diese Arbeit ab.

¹Vapor Liquid Solid: Si wird aus der Gasphase (Silan) in einem flüssigen Katalysator (z.B.: Gold oder Nickel) solange gelöst bis dieser übersättigt und kristallines Si abscheidet [12].

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Die Lithium-Ionen Batterie

Die für diesen Abschnitt verwendeten Quellen sind wenn nicht speziell angegeben das Buch „Modern Batteries“ [13] von Colin A. Vincent und Bruno Scrosati und das Buch „Lithium Ion Batteries“ [14] von M. Wakihara.

Mit dem steigenden Energiebedarf von mobilen elektronischen Geräten steigt auch die Nachfrage nach leichten, kompakten und leistungsstarken Energiespeichern mit hoher Energiedichte. Aufgrund der limitierten Energiedichte der konventionellen Blei-Säure, Nickel-Cadmium und Nickel-Metall-Hybrid-Batterien wurde vermehrt an einer Batterie mit alternativen Materialien gearbeitet. Mit Lithium (Li) wurde aufgrund seiner hohen gravimetrischen und volumetrischen Ladungsdichte und des höchsten negativen Standard-Elektroden-Potentials¹ ein ideales Material gefunden.

¹auch Redoxpotential genannt ($-3,045V/SHE$); SHE steht für Standard Hydrogen Electrode also dem Standardpotential von Wasserstoff.

2.1.1 Funktionsweise, Kenngrößen und Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie

Eine wiederaufladbare Batterie ist eine elektrochemische Stromquelle bzw. ein Speicher wobei die gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Dieser Vorgang kann durch Zuführen von elektrischer Energie umgekehrt werden und die zugeführte Energie in chemischer Energie speichern. Der Entladevorgang ist dabei in zwei Teilreaktionen unterteilt welche räumlich getrennt jedoch miteinander gekoppelt ablaufen. An der negativen Elektrode findet ein Oxidationsprozess statt welcher Elektronen freisetzt. Diese Elektronen fließen über einen Verbraucherstromkreis und werden an der positiven Elektrode über einen Reduktionsprozess wieder aufgenommen. Dieser Strom wird als Ionenstrom im Elektrolyt innerhalb der Batterie zwischen den Elektroden getragen sodass der Ladungskreislauf geschlossen bleibt.

Wie der Name vermuten lässt findet der elektrochemische Energietransport in der Lithium-Ionen-Batterie durch Li^+ -Ionen statt. Mit der Abgabe eines Elektrons an den Verbraucher wandert beim Entladevorgang ein Li-Ion von der negativen Elektrode (Anode) zur positiven Elektrode (Kathode) wo es mit der Aktivmasse der Kathode und dem zuvor freigesetzten Elektron kombiniert. Dieser Vorgang ist durch Anlegen einer Ladespannung reversibel. Ein Elektron, welches durch den von der Ladespannung ausgelösten Oxidationsprozess freigesetzt wurde, wandert von der Kathode in Richtung der Anode wo es mit dem Li-Ion, das zeitgleich durch den Elektrolyt zurück zur Anode wandert, einen Reduktionsprozess widerfährt. Die Li-Ionen befinden sich nun wieder in der Anode und stehen dort für eine Leistungsentnahme an der Batterie zur Verfügung.

Die Aktivmassen sind also die eigentlichen Speicher der chemischen Energie in Form von Li-Ionen. Durch ihren elektrochemischen Umsatz an den Elektroden wird elektrische Energie in Form von Elektronen frei gesetzt. Die Anzahl der freigesetzten Elektronen pro Masse bestimmt die Speicherfähigkeit und wird als spezifische Ladung oder gravimetrische (massenbezogene) Kapazität in Ah/kg bzw. mAh/g bezeichnet. Sie ist der Kehrwert des elektrochemischen Äquivalents². Die Energiedichte in Wh/kg bezeichnet den gespeicherten Energieinhalt einer Batterie. Durch große Ladungsdichten der Aktivmassen und einem großen Potentialunterschied der Redoxpotentiale der elektrochemischen Reaktionen der beiden Elektroden (Zellspannung in V) ist die Energiedichte ebenfalls groß.

²Das Elektrochemische Äquivalent eines Elements ist die Masse dieses Elements (in Gramm), das von 1 Coulomb Elektrizität transportiert wird. Somit gibt der Kehrwert die Ladung an die aus der Masse gewonnen werden kann.

Eine weitere Kenngröße einer wiederaufladbaren Batterie ist die Coulomb-Effizienz $Eff = E_{discharge}/E_{charge} \cdot 100\%$. E_{charge} ist die Energie, welche benötigt wird um die Batterie vollkommen zu laden, $E_{discharge}$ ist die gewonnene Energie beim Entladen. Die Energieverluste entstehen durch die irreversible Reaktion der Li-Ionen mit dem Elektrolyt an den Elektroden. Eine Effizienz nahe der 100% ist erforderlich um über mehrere Lade-Entlade-Zyklen eine annehmbare Kapazität zu halten.

Ebenfalls in der Literatur oft verwendet ist die Bezeichnung C für den Lade und Entladestrom einer Batterie. C steht für den Strom der benötigt wird um die Aktivmasse in einer Stunde vollständig zu laden bzw. zu entladen. Bei einer gravimetrischen Kapazität von 500mAh beträgt der Strom $C=500\text{mA}$. Meistens werden Stromraten also Bruchteile oder Vielfache von C für Ladezyklus-Versuche verwendet. $C/10$ wäre dann im vorigen Beispiel 50mA. Wird die Batterie mit höheren Stromraten geladen so sinkt üblicherweise die Kapazität da die Redoxreaktionen oft nicht im kompletten Volumen der Aktivmassen sondern nur oberflächlich stattfinden.

Eine Lithium-Ionen-Batterie besteht im Wesentlichen aus folgenden Komponenten die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt sind:

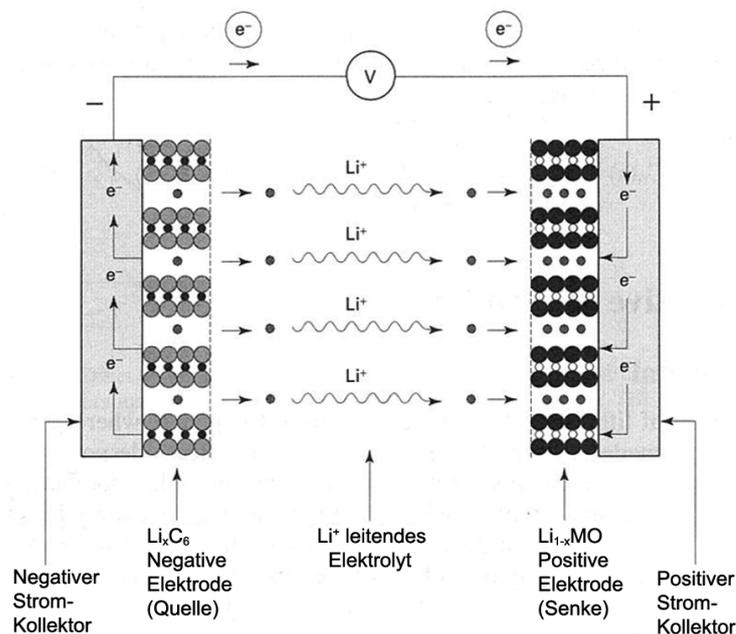


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie bestehend aus dem positiven und negativen Stromkollektor zum Ein- bzw. Ausleiten der Elektronen sowie die Li-Ionen speicherenden Elektroden (Aktivmassen) und dem Elektrolyt für den internen Li-Ionen-Transport. Adaptiert von [13]

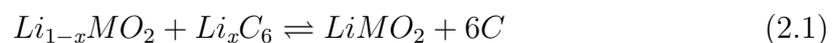
Die Stromkollektoren dienen als Elektroden-Kontakte der Batterie und müssen daher gut elektrisch leitfähig sein. Sie führen den Aktivmassen die Elektronen zu oder leiten sie von diesen ab. Des weiteren müssen sie den reaktiven und korrosiven Li-Ionen stand halten. Deshalb sind Materialien wie hoch-dotiertes Silizium, Aluminium oder Gold ungeeignet da sie Verbindungen mit dem Lithium eingehen. Geeignet sind hingegen Kollektoren aus Kupfer, Nickel oder Stahl.

Die negative und positive Elektrode dienen als Speicher der Li-Ionen und werden als Aktivmasse bezeichnet. Sie sollten eine hohe gravimetrische Kapazität besitzen und die Redoxpotentiale der beiden Elektroden sollten möglichst weit auseinander liegen um eine hohe Zellspannung und somit eine hohe Energiedichte zu ermöglichen. Des weiteren müssen die Materialien eine hohe Lade-Entlade-Zyklen-Stabilität besitzen. Ein schnelles Eindringen der Li-Ionen in die Aktivmassen fördert die Ladegeschwindigkeit der Batterie.

Der Elektrolyt dient zum Transport der Li-Ionen zwischen den Elektroden. Aufgrund der Reaktion von Lithium mit Wasser muss auf nicht wässrige Elektrolytlösungen zurück gegriffen werden die auch Betriebstemperaturen unter -40°C ermöglichen. Aprotische Lösungsmittel besitzen eine wesentlich kleinere Leitfähigkeit gegenüber den protischen Lösungsmittel so dass ein Leitsalz eingesetzt werden muss, wie z.B. Lithiumperchlorat ($\text{Li}^+ : \text{Cl}^- \text{O}_4$) oder Lithiumhexafluorophosphat ($\text{Li}^+ : \text{P}^- \text{F}_6$). Als Lösungsmittel dienen z.B. Kohlensäureester wie Ethylencarbonat oder Diethylcarbonat.

Ein Separator (in Abbildung 2.1 nicht eingezeichnet) zwischen den Elektroden verhindert einen internen Kurzschluss durch Dendritenwachstum oder mechanischer Belastung. Er muss einerseits elektrisch isolierend und andererseits für Ionen leitfähig sein.

Die komplette chemische Reaktionsgleichung lautet



für den Entladevorgang von links nach recht und den Ladevorgang von recht nach links. M steht für ein Übergangsmetall wie Nickel, Kobalt oder Mangan welches als Oxid Li-Ionen binden kann.

2.1.1.1 Anodenmaterial

Es wäre naheliegend das die negative Elektrode (Anode) bzw. deren Aktivmasse, welche als Li^+ Quelle dient, aus reinen Lithium-Metall mit einer theoretischen Kapazität von 3860mAh/g besteht. Aus Sicherheitsgründen wird dies jedoch nicht verwendet da es beim Lade-Entlade-Zyklus zu Dendritenwachstum an der Lithium-Metall-Elektrode kommt, welche bis zur positiven Elektrode ragen, und so die Batterie intern kurzschließen können. Dieser Kurzschluss führt zu einer spontanen Entladung, einhergehend mit einer heftigen exothermen Reaktion, welche die Batterie in Brand setzen kann. Dieser Prozess wird als thermisches Durchgehen bezeichnet.

Ein weiterer Grund für die Untauglichkeit von metallischen Lithium als Anode ist ein Passivierungsprozess des Lithium im Elektrolyt. Der in der Batterie zum Ionentransport verwendete Elektrolyt reagiert mit dem Lithium der Anode und bildet eine passivierende Schicht welche im Englischen als SEI (Solid Electrolyte Interphase) bezeichnet wird. Dabei wird ein erheblicher Teil des Lithiums als auch des Elektrolyts verbraucht was einerseits beim Batteriedesign berücksichtigt werden muss und andererseits zu einer schlechten Effizienz der Lade-Entlade-Zyklen führt. Durch diese Schichtbildung kapselt sich stetig Lithium von der Anode ab welches nicht mehr für den Ionentransport zur Verfügung steht und die Effizienz nach mehreren Lade-Entladezyklen gegen Null gehen lässt.

In kommerziellen Li-Ionen-Batterien wird daher nicht metallisches Li sondern Graphit als Aktivmasse verwendet. Auch hier bildet sich eine SEI Schicht beim ersten Lade-Entlade-Zyklus mit der Graphit-Elektrode. Diese isoliert die Anode vom Elektrolyt womit eine weitere SEI-Bildung unterbunden wird, lässt jedoch die Li-Ionen passieren so dass die Effizienz ab den zweiten Zyklus nahe bei 100% liegt.

Graphit kann aufgrund seines geschichteten Aufbaus die kleinen Li-Ionen zwischen den Schichten einlagern. Im Mittel binden 6 Kohlenstoffatome ein Li-Atom. Dieser Vorgang wird Interkalation oder Lithiierung von Graphit genannt. Die chemische Reaktionsgleichung an der Anode lautet:



Die Reaktion von links nach rechts entspricht dabei dem Entladevorgang und in Gegenrichtung dem Ladevorgang. Dabei vergrößert sich das Volumen der Anode um ca. 10%. Die theoretische gravimetrische Kapazität beträgt nur 372mAh/g weshalb an alternativen Anodenmaterialien mit höherer theoretische Kapazität ge-

forscht wird. Der Potentialverlauf einer Graphit-Elektrode gegenüber einer Lithiumgegenelektrode (Halbzelle) für einen Lade-Entlade-Zyklus ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Mit fortlaufender Interkalation des Graphites mit Li-Ionen steigt das Potential der Anode bis es das Potential von metallischen Lithium erreicht und die Spannung an der Halbzelle nahezu 0V ist. Es bilden sich mit abnehmender Spannung verschiedene Li-C-Phasen mit zunehmenden Li-Gehalt bis die finale LiC_6 bei 0,02V erreicht ist.

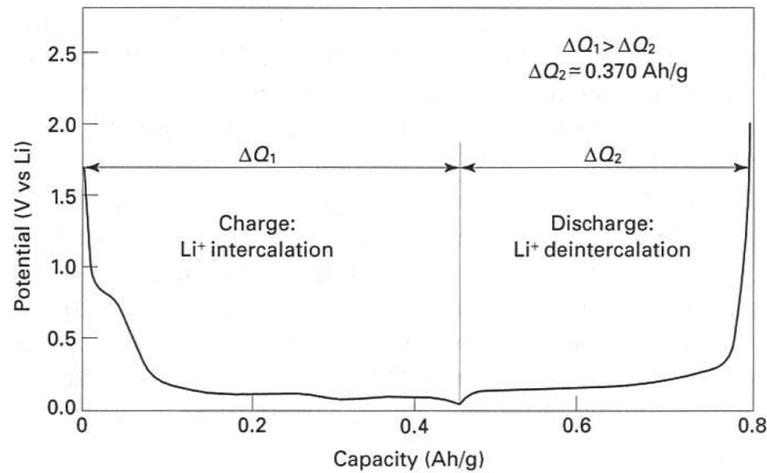


Abbildung 2.2: Potentialverlauf einer Halbzelle mit Graphit-Anode beim Lade-Entlade-Zyklus. Durch die Anreicherung des Graphits mit Li-Ionen im Ladeprozess sinkt das Potential der Anode gegenüber der Kathode aus metallischem Lithium auf 0,02V. Bei diesem Potential herrscht die Phase mit höchst möglichem Lithium-Anteil LiC_6 und somit größter Kapazität vor. Bei der anschließenden Entladung wird dem Graphit das Lithium wieder entzogen was mit einem Anstieg des Anodenpotentials einhergeht. ΔQ_1 steht für die zur Ladung der Halbzelle benötigte Energie und ΔQ_2 für die bei der Entladung gewonnene Energie welche der Kapazität der Graphit-Anode entspricht. Das Verhältnis ΔQ_2 zu ΔQ_1 in Prozent ist die Effizienz der Anode. Quelle: [13]

2.1.1.2 Kathodenmaterial

Die positive Elektrode (Kathode) wird aus einer Matrix bestehend aus einem Lithium-Übergangsmetall-Oxid gebildet. Die Struktur der Matrix kann geschichtet oder dreidimensional vom Spinell-Typ sein. In diesem System kann sich Lithium analog zur Graphit-Anode einlagern jedoch liegt das Redoxpotential gegenüber dem der Graphit-Anode wesentlich höher zwischen 2V und 4V zu metallischem Lithium. Die chemische Reaktionsgleichung an der Kathode lautet:



für den Entladevorgang von links nach rechts und den Ladevorgang von rechts nach links (M ist z.B.: Ni, Co oder Mn). Es muss beachtet werden dass bei einem zu niedrigen Lithiumgehalt in der Matrix in Folge von zu großer Entladung anstatt Li-Ionen ladungsneutrale LiO_2 Moleküle gebildet werden können welche irreversibel sind und nicht am Ladungstransport innerhalb der Batterie mitwirken. Die Kapazität der Kathode liegt je nach verwendetem Metall und Matrix Struktur zwischen 120 und 220mAh/g und ist somit deutlich kleiner als jene der Graphit-Anode. Ebenso erfolgt eine SEI-Bildung welche zum Effizienzverlust beim ersten Lade-Entlade-Zyklus führt. Der Potenzialverlauf gegenüber einer Li-Metall-Gegenelektrode wird in Abbildung 2.3 gezeigt.

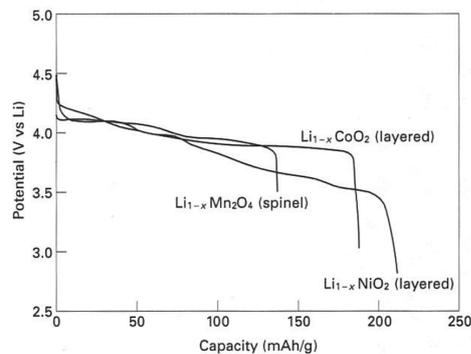


Abbildung 2.3: Der Potentialverlauf des Ladeprozesses einer Halbzelle mit den verschiedenen Kathodenmaterialien. Durch die Interkalation des Kathodenmaterials mit Li-Ionen sinkt dessen Potential in Richtung des Lithiumpotentials. Das Lithium-Nickel-Oxid kann dabei von den in der Abbildung dargestellten Materialien die meisten Li-Ionen aufnehmen und weist somit die größte Kapazität mit ca. 220mAh/g auf. Das Materialsystem mit Kobalt erreicht eine Kapazität von ca. 180mAh/g und das System mit Mangan ca. 140mAh/g. Quelle: [13]

2.1.2 Silizium als Anodenmaterial

Wie bereits oben erwähnt gilt Silizium als aussichtsreiche Alternative zu Graphit für die Aktivmasse der Anode. Silizium besitzt mit 4008 mAh/g in der $Li_{21}Si_5$ -Phase und 3580 mAh/g in der $Li_{15}Si_4$ -Phase die höchste theoretische gravimetrische Kapazität für Lithium [15]. Beim Lithiierungsprozess kommt es bei Silizium jedoch zu einer Volumenvergrößerung von bis zu ca. 300%. Durch diese Volumenvergrößerung kommt es zum Aufbrechen von Si-Si Bindungen und einer Destabilisierung des Si-Kristallgitters. Nach der Delithiierung bricht das amorphe Si-Gerüst zusammen, pulverisiert oder löst sich vom Kollektor ab. Die Effizienz nimmt schon nach dem ersten Lade-Entlade-Zyklus rapide ab, wie auch die Kapazität, welche nach spätestens 5 Zyklen komplett verschwunden ist. Der Einsatz von bulk-Si als Aktivmasse für sekundäre (wiederaufladbare) Batterien ist daher nicht möglich.

2.1.2.1 Nanowire-Anoden

Chan et al. [2] zeigte 2007 das Nanowires bestehend aus Si den Lithiierungs-Delithiierungs-Prozess mehrere Zyklen lang unbeschadet überstehen können und dies mit einer Effizienz von ca. 90% nach dem zweiten Zyklus. Danach nimmt die Effizienz bei jedem weiteren Zyklus leicht ab. Die gemessene Kapazität betrug bei einer Stromrate von C/20 nach den ersten Ladevorgang 4277mAh/g, welche höher als die theoretische Kapazität der $Li_{21}Si_5$ -Phase ist und für eine große Messungengenauigkeit spricht, und 3124mAh/g bei der ersten Entladung was einer Effizienz von 73% entspricht. Beim zweiten Zyklus ergaben sich Kapazitäten von 3541mAh/g bzw. 3193mAh/g und somit eine Effizienz von ca. 90%. Die schlechte Effizienz beim ersten Zyklus kann auf die SEI-Bildung zurück geführt werden. Abbildung 2.4 zeigt das elektrochemische Verhalten einer NW-Anode in einer Halbzelle. In a) ist der Stromverlauf der Halbzelle über die Lade-Entlade-Zyklen aufgetragen. Diese Kennlinie kann Auskunft über die Änderungen der Li-Si-Phasen geben. Bei einem Phasenwechsel kommt es zu einem kurzfristigen Stromeinbruch. Die Kennlinie in b) zeigt die erreichten Kapazitäten bei den ersten Lade-Entlade-Zyklen. Daraus lässt sich die Effizienz und die maximale Kapazität der Halbzelle ablesen. Die Eignung der Halbzelle für schnelles Laden bzw. Entladen mit hohen Stromraten kann in der Kennlinie c) abgelesen werden. Es ist ein möglichst geringer Kapazitätsabfall für hohe Stromraten erwünscht. Kennlinie d) zeigt die Stabilität der Halbzelle gegenüber der Lade-Entladezyklen. Die Kapazität soll auch nach mehreren Zyklen nahezu konstant bleiben. Dazu muss die Effizienz, die ebenso oft in diese Kennlinie eingetragen wird, nahe der 100% bleiben.

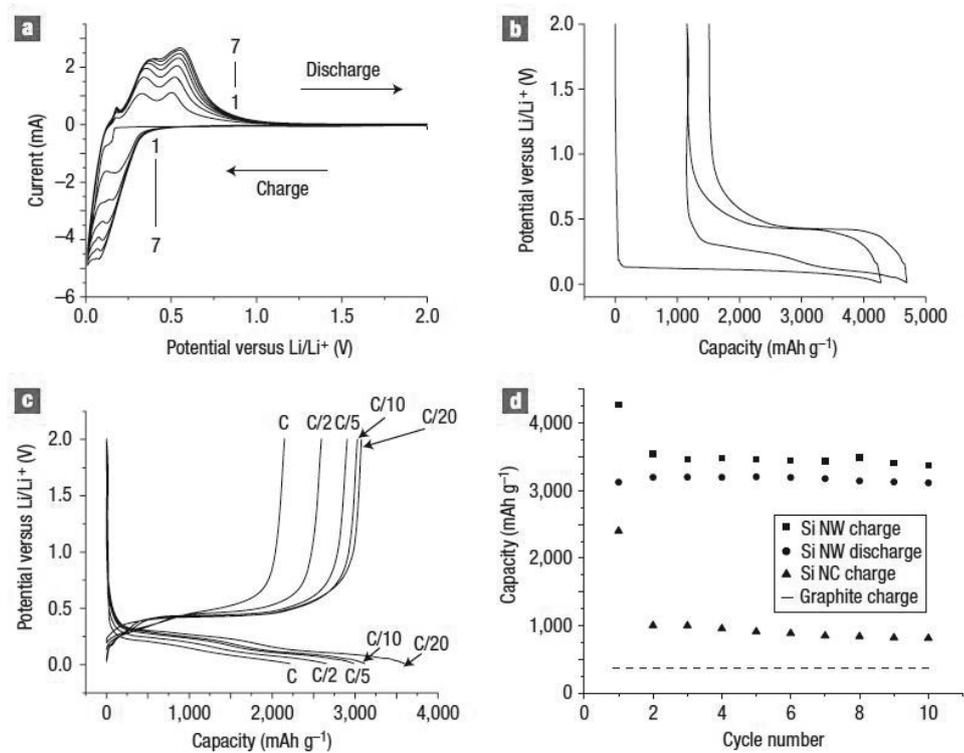


Abbildung 2.4: Die elektrochemischen Eigenschaften der NW-Anode von Chan et al. [2]. a) zeigt den Stromverlauf bei den ersten 7 Lade-Entlade-Zyklen. In b) ist der Spannungsverlauf für die ersten beiden Zyklen mit den erreichten Kapazitäten dargestellt. Die Abhängigkeit der Kapazität von der Stromrate ist in c) dargestellt. d) zeigt die Kapazitäten im Vergleich zu Si-Nanokristallen (Si NC) und einer Standard-Graphit-Anode über 10 Zyklen. Die Nanodrähte wurden mittels VLS-Verfahren und Gold als Katalysator auf rostfreien Stahl gewachsen. Quelle: [2]

Ein anderer Ansatz zur Herstellung der NW-Anode ist das Rückätzen eines Si-Wafers. Die von Huang and Zhu [3] erzeugte Anode besteht aus einem beidseitig zurück geätztten Si-Wafer wobei eine Seite mit Aluminium bedampft und anschließend eine Stunde bei 600°C getempert wurde um eine bessere Kontaktierung zu gewährleisten. Die so erzeugten NWs haben einen Durchmesser von 20-300nm und eine Länge von ca. 45 μ m. Diese Anode erreichte in einer Halbzelle mit einer Li-Folie als Gegenelektrode eine Entladekapazität von 3653mAh/g im ersten Zyklus gefolgt von einer Ladekapazität von 2409mAh/g bei einem massebezogenen Lade-Entladestrom von 150mA/g, was zu einer Effizienz von 66% führt. Abbildung 2.5 zeigt den Kapazitäts- und Effizienzverlauf für die ersten 30 Zyklen. Es stellt sich eine Effizienz von ca. 90% ein während die Kapazität stetig abnimmt und sich nach

15 Zyklen auf ca. 1000mAh/g einpendelt und für weitere 15 Zyklen nahezu konstant bleibt. Die um ca 200mAh/g kleinere Kapazität zwischen Zyklus 15 und 25 ist auf den doppelt so hohen Lade-Entladestrom zurück zu führen. Die geringe Effizienz beim ersten Zyklus kann wieder auf die SEI-Bildung zurück geführt werden.

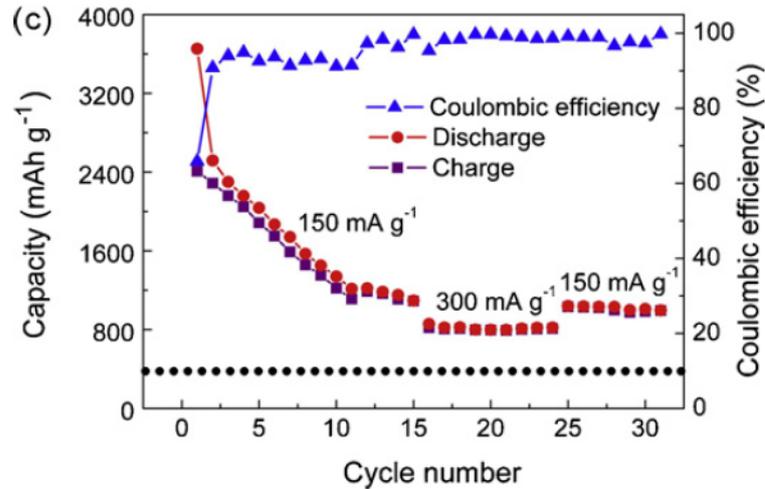


Abbildung 2.5: Kapazität und Effizienz der Halbzelle mit einer rückgeätzten Si-NW-Anode über 30 Lade-Entlade-Zyklen. Nach ca. 15 Zyklen stellt sich eine nahezu konstante Effizienz >90% und eine Kapazität von ca. 800mAh/g für 300mA/g und ca. 1000mAh/g für 150mA/g ein. Quelle: [3]

Kang et al. [4] entwickelte eine Halbzelle mit VSL gewachsenen NW auf rostfreien Stahl ähnlich der Anode von Chan et al. [2]. Interessanterweise zeigt diese Anode wie in Abbildung 2.6 erkennbar keine größere Effizienzeinbuße im ersten Zyklus und somit keine erhebliche SEI-Bildung. Weiteres zeigen TEM und XRD-Untersuchungen den Übergang der verschiedenen Li-Si-Phasen beim Potentialverlauf des ersten Lade-Entlade-Zyklus (Abb.: 2.7). Als Lithium reichste Phase wurde im Gegensatz zu anderen Untersuchungen [9, 15, 16] $Li_{22}Si_5$ und nicht $Li_{15}Si_4$ identifiziert.

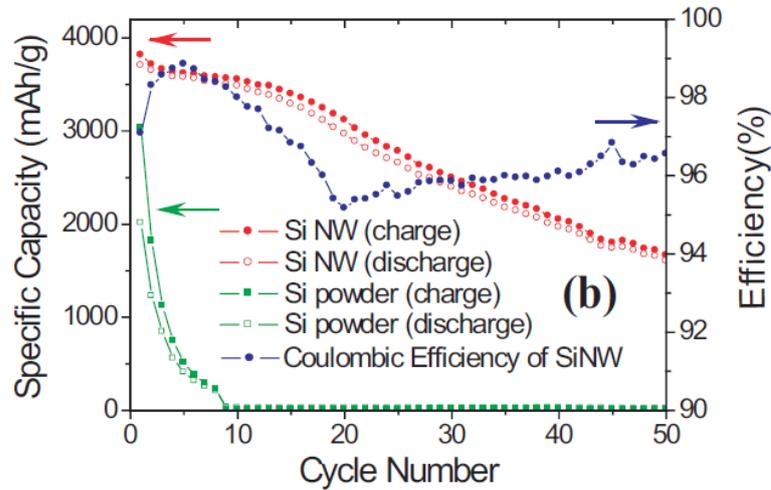


Abbildung 2.6: Kapazität und Effizienz der Halbzelle mit VLS gewachsenen Si-NWs als Anode von Kang et al. [4] über 50 Lade-Entlade-Zyklen. Die NW-Anode weist eine deutlich bessere Zyklen-Stabilität gegenüber einer gepressten Si-Pulver Anode auf. Die Effizienz liegt bei über 95%. Die Kapazität beträgt nach 50 Zyklen ca. 1800mAh/g was ungefähr 50% zur Kapazität des ersten Zyklus ist. Quelle: [4]

Des weiteren zeigten dotierte NWs einen geringeren Kapazitätsverlust bei höheren Stromraten als für undotierte NWs, was auf die höhere Leitfähigkeit der dotieren NWs zurück geführt werden kann (Abb.: 2.8).

Um die Leitfähigkeit der Si-Anode zu erhöhen und die SEI-Bildung und somit den Kapazitätsverlust nach dem ersten Zyklus zu minimieren gibt es mehrere Ansätze. So wurden NWs mit 10nm Kohlenstoff beschichtet was zu einer Kapazitätssteigerung um etwa 1000mAh/g auf ca. 3000mAh/g bei C/20 führte [5]. Nach 30 Zyklen ist die Kapazität wieder auf ca. 2200mAh/g abgesunken. Silizium beschichtete Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) zeigen konstante 2000mAh/g über 20 Zyklen und einer Effizienz von 80% beim ersten Zyklus [17].

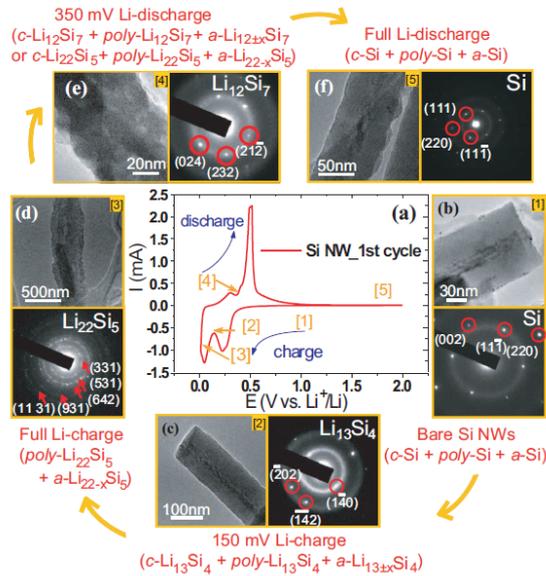


Abbildung 2.7: Strom-Spannungsverlauf des ersten Zyklus mit den sich einstellenden Li-Si-Phasen. Mit fallendem Anodenpotential reichern sich die NWs mit immer mehr Lithium an. Ab einem bestimmten Verhältnis Si-Li bilden sich spontan die jeweiligen Li-Si-Phasen. Vor dem Übergang zweier Phasen ist ein kleiner Stromeinbruch zu erkennen. Quelle: [4]

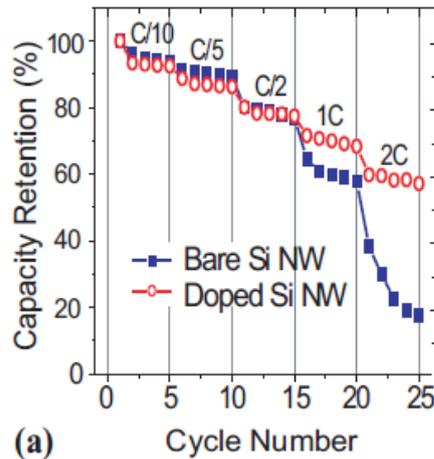


Abbildung 2.8: Der Kapazitätsverlust bei verschiedenen Stromraten von dotierten und undotierten NW-Anoden. Während die Anode mit dotierten NWs bei einer Stromrate von C/2 eine Restkapazität von 40% erhält ist diese bei undotierten NWs 20% von der bei C/20 erreichten Kapazität. Quelle: [4]

2.1.2.2 Dünnschicht-Anoden

Wie Chen et al. [6] zeigen können auch dünne Schichten aus amorphem Silizium als stabile Anode dienen. Die erste Entladekapazität beträgt 3598mAh/g und ist ab dem zweiten Lade-Entlade-Zyklus 3134mAh/g bei einer Stromrate von C/40. Die Effizienz im ersten Zyklus liegt daher bei 87,1%. Bei einer Stromrate von C/2 erhält man eine reversible Kapazität von 2148mAh/g (Abb.: 2.9) welche nach 500 Zyklen noch immer ca. 1300mAh/g und bei einer zuvor ausgeheizten Anode sogar ca 1600mAh/g beträgt.

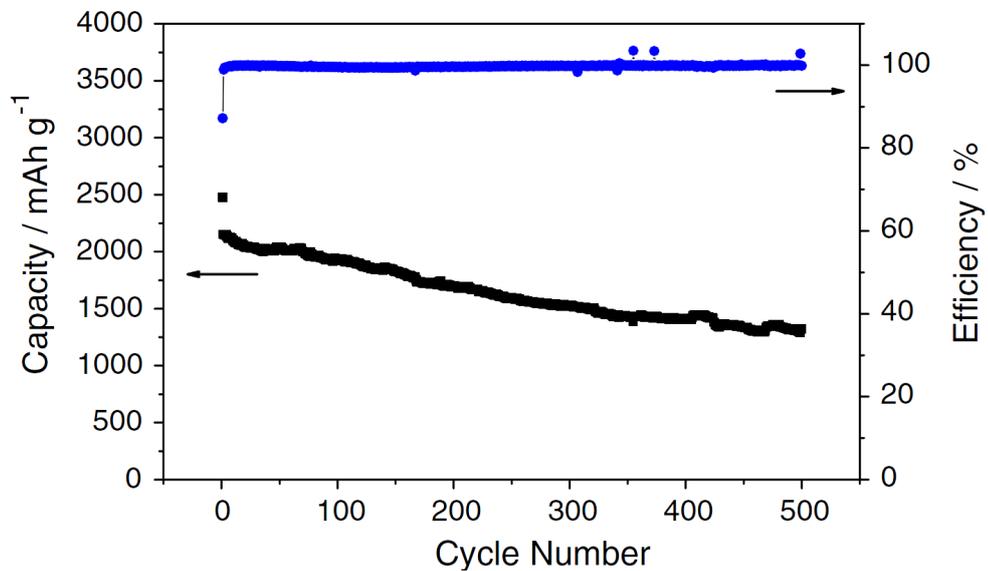


Abbildung 2.9: Kapazität und Effizienz einer aSi-Dünnschicht-Anode über 500 Zyklen. Die Effizienz liegt bei knapp 100% und die Kapazität nahm nach 500 Zyklen um ca. 40% auf 1300mAh/g ab. Quelle: [6]

2.2 Diffusion im Festkörper

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Diffusion in kristallinen Festkörpern und im speziellen in Silizium. Als Quellen wurden die Bücher „Diffusion In Crystalline Solids“ von G. E. Murch [18] und „Diffusion in Solids“ von H. Mehrer [19] verwendet.

2.2.1 Die Fick'schen Gesetze

Als Ausgangsgrundlage jeder Diffusion steht ein Konzentrationsgradient von beliebigen Stoffen. Die Diffusion ist die Konsequenz von der sprunghaften Bewegung der Atome im periodischen Gitter des Festkörper. Adolf Fick stellte 1855 aus empirischen Untersuchungen die zwei nach ihm benannten Gesetze auf welche den Fluss der Atome J über den Diffusionskoeffizient D und der Konzentration C definieren. Das erste Fick'sche Gesetz lautet:

$$J = -D\nabla C + CV \quad (2.4)$$

wo V die Geschwindigkeit der Atome bedeutet wenn eine externe Kraft (z.B.: elektrische Felder) auf sie einwirken. Kombiniert mit der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot J \quad (2.5)$$

erhält man das zweite Fick'sche Gesetz das die zeitliche Entwicklung der Konzentration der Stoffe beschreibt:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla C) \quad (2.6)$$

Die zeitliche Ableitung ist proportional der zweiten Ableitung der Konzentration. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten D wird das zweite Fick'sche Gesetz verwendet, da die Konzentration der Atome leichter als deren Fluss bestimmt werden kann. Parabolisch partielle Differenzialgleichungen dieser Art sind schwer und in der Regel nur numerisch lösbar. Aufgrund der Ähnlichkeit zur Wärmeleitungsgleichung können deren Lösungen bei mathematisch ähnlichen Anfangs- und Randbedingungen verwendet werden. Die Lösung der Konzentrationsverteilung im Raum

sind meist Fehler- oder Gaußfunktionen. Im stationären Fall, also wenn die zeitliche Änderung der Konzentration null beträgt ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$), erhält man eine elliptische partielle Differentialgleichung, bei einem isotropen Diffusionskoeffizienten eine Differentialgleichungen vom Laplac-Typ. In den im nächsten Abschnitt beschriebenen Lösungen zeigt sich ein wichtiger Faktor \sqrt{Dt} . Dieser beschreibt die Diffusionslänge, also die räumliche Distanz welche die diffundierenden Stoffe bei ihrem Diffusionskoeffizienten D in der Zeit t zurück legen.

2.2.2 Spezielle Lösungen der zweiten Fick'schen Gleichung

2.2.2.1 Dünnschicht oder Momentanquellen Geometrie

Eine unendlich dünne Schicht ($\ll \sqrt{Dt}$) der zu diffundierenden Substanz wird auf einen quasi-unendlich in x -Richtung ($\gg \sqrt{Dt}$) ausgedehnten Festkörper aufgebracht (Abb.: 2.10). Mit der Anfangsbedingung $C(x, 0) = M\delta(x)$, wobei δ die Dirac-Funktion und M die Stärke der Quelle in Atome pro Raumeinheit bedeutet, und der Randbedingung $\frac{\delta C}{\delta x} = 0$, d. h. es findet kein Fluss durch die Oberfläche statt (undurchlässige Grenze), erhält man als Lösung:

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2.7)$$

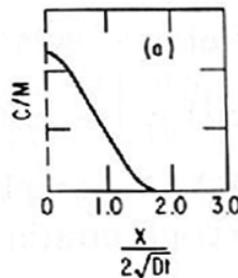


Abbildung 2.10: Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufs der zweiten Fick'schen Gleichung für eine Dünnschichtgeometrie. Mit der Zeit breitet sich die zu diffundierende Substanz im Festkörper aus während die Konzentration stetig abnimmt. Nach einer unendlichen Zeitspanne ist die Konzentration je nach Quellenstärke M gleich hoch. (Quelle: [18])

2.2.2.2 Dickschicht Geometrie

In diesem Fall liegt die Schichtdicke h in der Größenordnung der Diffusionslänge \sqrt{Dt} . Die Anfangsbedingung lautet $C(x, 0) = C_0$, für $h \geq x \geq 0$ und $C(x, 0) = 0$ für $x > h$ (Abb.: 2.11). Als Randbedingung dient wie oben eine undurchlässige Grenze. Als Lösung erhält man:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2.8)$$

mit

$$\operatorname{erf}(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\lambda}} \int_0^\lambda e^{-\eta^2} d\eta \quad (2.9)$$

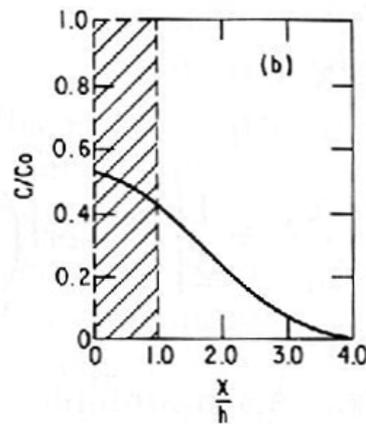


Abbildung 2.11: Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufs der zweiten Fick'schen Gleichung für eine Dickschichtschichtgeometrie. Die diffundierende Substanz breitet sich im Laufe der Zeit im Festkörper aus. Die Konzentration am Rand des Festkörpers bleibt für eine Zeitspanne, abhängig von der Schichtdicke h , konstant. Nach Erschöpfung der Quellschicht sinkt die Konzentration mit fortschreitender Ausdehnung. (Quelle: [18])

2.2.2.3 Unendliche Schichten Geometrie

Eine unendlich ausgedehnte Schicht mit der Konzentration C_1 steht an der Stelle $x = 0$ in Kontakt mit einem unendlich in x -Richtung ausgedehnten Festkörper mit der Konzentration C_0 (Abb.: 2.12). Die Anfangsbedingung lautet $C(x, 0) = C_1$ für $x < 0$ und $C(x, 0) = C_0$ für $x > 0$. Die Lösung lautet:

$$C'(x, t) \equiv \frac{C(x, t) - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (2.10)$$

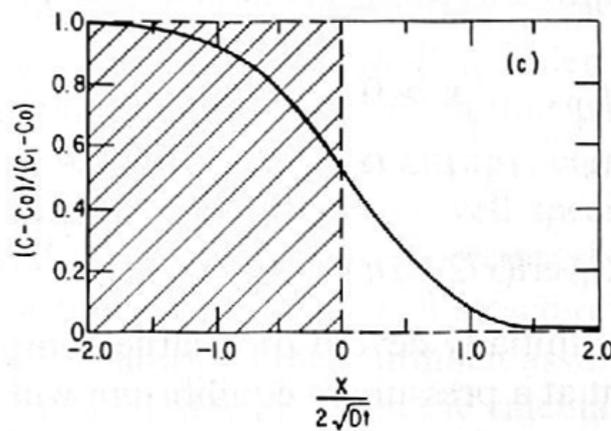


Abbildung 2.12: Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufs der zweiten Fick'schen Gleichung für eine unendliche Schichtgeometrie. Die Quellschicht gilt als unerschöpflich. Die diffundierende Substanz breitet sich im Laufe der Zeit im Festkörper aus und die Konzentration steigt an. (Quelle: [18])

2.2.3 Random Walk Theorie

Mikroskopisch gesehen tritt Diffusion durch die Brown'sche Bewegung der Atome auf. Diese Bewegung ist von statistischer Natur. Die Einstein-Smoluchowski-Relation beschreibt den quadratische Mittelwert des von einem Atom während der Diffusion zurück gelegten Weges in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Abbildung 2.13 zeigt eine schematische Darstellung eines nach der Random Walk Theorie diffundierenden Atoms. Die Diffusion besteht in Festkörpern aus Sprüngen einzelner Atome im Wirtsgitter mit einer fixen Länge d in der Größenordnung des Atomgitterparameters a . Springt ein Atom um die Länge d in eine zufällige Richtung, wobei die Wahrscheinlichkeiten in alle Richtung gleich sind, befindet sich das Atom nach einer endlichen Anzahl an Sprüngen n im Mittel eine bestimmte Entfernung vom Startpunkt entfernt.

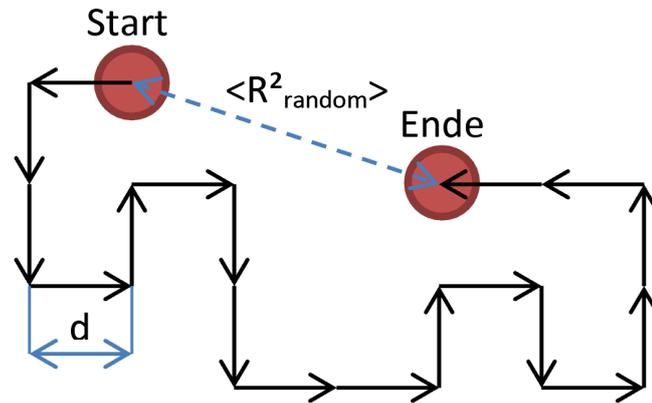


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung eines nach der Random Walk Theorie diffundierenden Atoms. Vom Startpunkt aus erreicht das diffundierende Atom nach 18 Schritten den Endpunkt. Die Sprunglänge d ist die Distanz von einer Gitterstelle bzw. Zwischengitterstelle zur Benachbarten und ist vom Kristallgitter des Festkörpers abhängig. Obwohl ein diffundierendes Atom in alle ihm möglichen Richtungen gleich wahrscheinlich springt, hat es nach einer endlichen Anzahl an Sprüngen die mittlere Distanz $\langle R_{\text{random}}^2 \rangle$ zurück gelegt.

$$\langle R_{\text{random}}^2 \rangle = \langle n \rangle d^2 \quad (2.11)$$

In kristallinen Festkörpern sind die möglichen Sprungrichtungen durch die Kristallstruktur begrenzt. Ein Koordinatengitter mit der Koordinatenzahl Z ermöglicht Z Sprungrichtungen in denen die Wahrscheinlichkeit in eine bestimmte Richtung zu springen $1/Z$ ist. Für ein kubisches Gitter und die Zeitspanne τ lautet die Einstein-Smoluchowski-Relation:

$$D = \frac{\langle R_{random}^2 \rangle}{6\tau} \quad (2.12)$$

Mit der Sprungrate Γ erhält man:

$$\Gamma \equiv \frac{\langle n \rangle}{Z\tau} \quad (2.13)$$

$$D = 1/6d^2 Z\Gamma = \frac{d^2}{6\bar{\tau}} \quad (2.14)$$

$\bar{\tau}$ ist somit die mittlere Verweildauer eines Atoms an einer bestimmten Stelle. Die Diffusionslänge L kann, wie auch aus den Lösungen der 2. Fick'schen Gleichung bekannt, überschlagsmäßig als Wurzel von D und τ angegeben werden.

$$\langle R^2 \rangle \approx L = \sqrt{D\tau} \quad (2.15)$$

2.2.4 Der Atomare Sprung-Prozess und der Diffusionskoeffizient

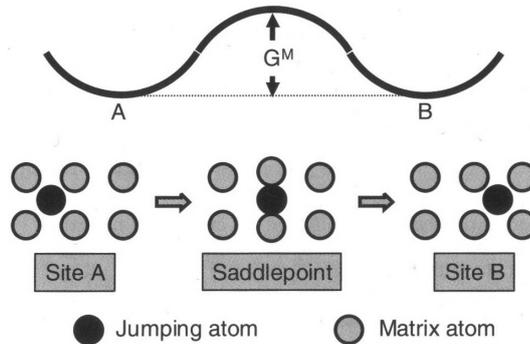


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Sprungs eines Atoms von einer Zwischengitterstelle zur Benachbarten. Um den Sprung vollziehen zu können muss eine Energiebarriere in der Höhe der Gibbs freien Energie für die Migration G^M überwunden werden. Quelle: [19]

Abbildung 2.14 zeigt schematisch den Sprung eines Atoms von einer Zwischengitterstelle in die Benachbarte. Dazu muss es eine Engstelle zwischen zwei Gitteratomen passieren. Energetisch betrachtet bildet diese Engstelle eine Energiebarriere welche das springende Atom zu überwinden hat. Die benötigte Energie um diese Barriere zu passieren wird im Normalfall thermisch zugefügt. Bei endlichen Temperaturen oszillieren die Gitteratome um ihre Gleichgewichtspositionen. Üblicherweise sind diese Gitterschwingungen nicht ausreichend stark um einen Sprung zu ermöglichen. Gelegentlich entstehen jedoch genügend große Abstände um ein Atom zwischen zwei Gitteratomen hindurch diffundieren zu lassen. Das Atom besitzt eine ausreichend große Aktivierungsenergie um die durch die Gitterschwingung verkleinerte Barriere passieren zu können. Diese Aktivierungsereignisse treten, relativ zu den Frequenzen der Gitterschwingungen welche durch die Debye-Frequenz charakterisiert sind, selten auf. Die Debye-Frequenz liegt im Bereich von $10^{12} - 10^{13} s^{-1}$.

Ist ein Sprung erfolgt gibt das Atom seine Aktivierungsenergie schnell an den Kristall in Form von Phononen ab und verharrt in der Nachbarstelle da es die Energiebarriere zur nächsten Stelle nicht sofort überwinden kann. Erst nach einigen Gitterschwingungen tritt erneut ein Sprung auf. Die Energie der Barriere ist die Gibbs freien Energie für die Migration G^M , welche in die Enthalpie und Entropie für die Migration aufgeteilt werden kann .

$$G^M = H^M - TS^M \quad (2.16)$$

Der Diffusionskoeffizient setzt sich aus einem Geometriefaktor, der Sprungweite d zum Quadrat und der Sprungrate zusammen (Glg.: 2.14). In der Sprungrate (Anzahl der Sprünge pro Zeiteinheit zu einer Nachbarstelle) ist die Gibbs freie Energie enthalten.

$$\Gamma = \nu^0 e^{-\frac{G^M}{k_B T}} = \nu^0 e^{\frac{S^M}{k_B}} e^{-\frac{H^M}{k_B T}} \quad (2.17)$$

ν^0 wird die Anlauffrequenz genannt und ist in der Größenordnung der Debye-Frequenz ($8,4 \cdot 10^{13} Hz$ für Silizium). Sie ist gleich der Frequenz der Vibrationen um die Gleichgewichtsposition in Richtung des Reaktionspfades. Die Entropie für die Migration korrespondiert mit der Änderung der Gittervibrationen durch die Positionsänderung der springenden Atome. Enthalpie und Entropie sind abhängig von den Diffusionsmechanismen und können als Materialkonstanten gesehen werden. Die Sprungrate Γ ist vom Typ eine Arrhenius-Gleichung. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Sprungrate. Trägt man die Sprungrate bzw. den Diffusionskoeffizienten über den Kehrwert der Temperatur in ein Diagramm ein, so ergibt die Steigung der entstandenen Kennlinie die Aktivierungsenergie für den Sprung eines Atoms zur Nachbarstelle an.

2.2.5 Diffusionsmechanismen

Die Diffusion unterliegt bestimmten Mechanismen welche von dem Wirtskristall aber auch von den zu diffundierenden Atomen abhängt. Man unterscheidet zwischen der Zwischengitterdiffusion (auch direkte oder interstitielle Diffusion genannt), der Leerstellendiffusion (substitutionelle Diffusion) oder Mischformen zwischen diesen zwei Mechanismen.

2.2.5.1 Interstitielle Diffusion

Sind die diffundierenden Atome wesentlich kleiner als die Atome des Wirtsgitters können sie Zwischengitterstellen einnehmen welche auch interstitielle Gitterplätze genannt werden. Diese Stellen sind durch den Gittertyp des Kristalls definiert wie zum Beispiel die hexagonalen und tetraedrischen Zwischengitterstellen im Diamant-Gitter (Abb.: 2.15). Von diesen Stellen können die Atome im oben genannten Prozess mit der in Gleichung 2.17 angegebenen Sprungrate zur ihren benachbarten Zwischengitterstellen springen (Abb.: 2.16). Der Diffusionspfad in die $\langle 111 \rangle$ -Kristallrichtung

des Silizium führt von einer hexagonalen Zwischengitterstelle über eine tetraedrische wieder zu einer hexagonalen Zwischengitterstelle [20], wobei die energetisch günstigeren hexagonalen Zwischengitterstellen im Gleichgewicht bevorzugt werden. Ein Beispiel für eine solche interstitielle Diffusion ist etwa Lithium in Silizium.

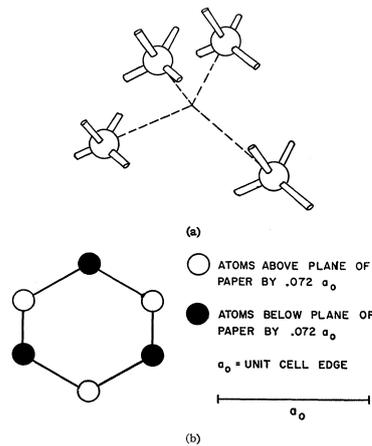


Abbildung 2.15: a) zeigt eine tetraedrische und b) eine hexagonale Zwischengitterstelle. Bei der interstitiellen Diffusion in Silizium entlang der $\langle 111 \rangle$ -Kristallrichtung, nehmen die zu diffundierenden Atome diese Stellen ein. Quelle:[20]

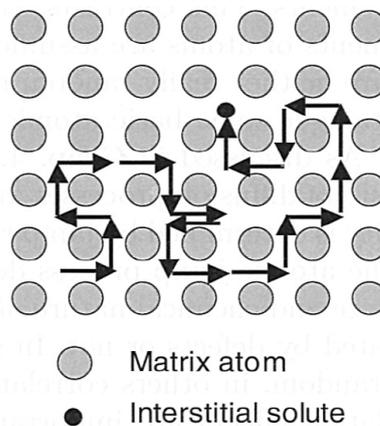


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des interstitiellen Mechanismus. Das zu diffundierende Atom wandert über die Zwischengitterstellen durch das Wirtsgitter. Quelle: [19]

2.2.5.2 Substitutionelle Diffusion

Sind die zu diffundierenden Atome in der Größe vergleichbar jenen des Wirtsgitters, können sie nur reguläre substitutionelle Gitterstellen einnehmen. Für einen Sprung muss nicht nur eine ausreichend hohe Energie zur Verfügung stehen sondern auch eine freie Gitterstelle in der Nachbarschaft vorhanden sein, was diesen Mechanismus weit langsamer macht als den interstitiellen Mechanismus. Meist entstehen diese durch Defekte im Gitter oder durch hohe thermische Anregung. Der Leerstellenmechanismus ist der Dominante bei der Selbstdiffusion, d.h. wenn Atome durch ein Gitter des selben Elementes diffundieren.

Der Anteil an Leerstellen in einem monoatomaren Kristall im thermischen Gleichgewicht C_{1V}^{eq} ist gegeben durch:

$$C_{1V}^{eq} = e^{-\frac{G_{1V}^F}{k_B T}} = e^{\frac{S_{1V}^F}{k_B}} e^{-\frac{H_{1V}^F}{k_B T}} \quad (2.18)$$

mit der G_{1V}^F Gibbs freie Energie für die Leerstellen Formation, der Formations-Entropie S_{1V}^F und der Formations-Enthalpie für einzelne Leerstellen H_{1V}^F . Damit ergibt sich für die Sprungrate in eine Richtung:

$$\Gamma = \omega_{1V} C_{1V}^{eq} = v^0 e^{\frac{S_{1V}^F + S_{1V}^M}{k_B}} e^{-\frac{H_{1V}^F + H_{1V}^M}{k_B T}} \quad (2.19)$$

Die totale Sprungrate eines im Gitter befindlichen Atoms mit Z Nachbaratomen ergibt sich somit zu:

$$\Gamma_{tot} = Z\Gamma \quad (2.20)$$

2.2.5.3 Interstitiell-Substitutionelle Diffusion

Fremdatome im Wirtskristall können sowohl Gitter- als auch Zwischengitter-Stellen einnehmen und somit auch über beide Mechanismen diffundieren. Im Dissoziativen Mechanismus oder auch nach seinen Entdeckern Frank-Turnbull Mechanismus genannt wandert das diffundierende Atome von Zwischengitterstelle zu Zwischen-

gitterstelle bis es auf eine Leerstelle trifft und diese besetzt. Diesem schnellen Mechanismus entsprechend diffundiert etwa Kupfer oder Germanium in Silizium.

In einem weiteren Mechanismus wandert das diffundierende Atom auf Zwischengitterstellen bis es ein energetisch günstiges Gitteratom von seiner Position auf eine Zwischengitterstelle verdrängen kann. Dieser schnelle Mechanismus wird kick-out Mechanismus genannt und wurde von Goesele [21] bei Gold in Silizium entdeckt. Auch Platin und Zink diffundieren auf diese Weise in Silizium.

Abbildung 2.17 zeigt die schematische Darstellungen der beiden interstitiell-substitutionellen Diffusions-Mechanismen.

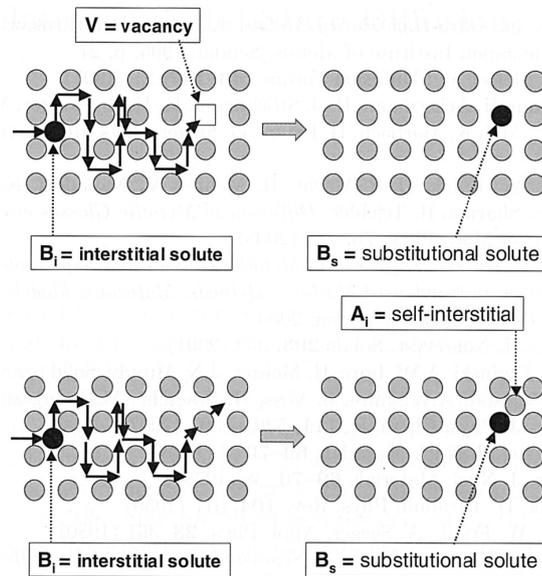


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des dissoziativen Diffusions-Mechanismus (oben) und des Kick-out-Mechanismus (unten). Bei der dissoziativen Diffusion wandert das Atom auf Zwischengitterplätzen durch den Wirtskristall bis es auf eine Leerstelle im Kristallgitter stößt und diese einnimmt. Danach kann es per substitutionellen Diffusions-Mechanismus weiter diffundieren. Beim Kick-out-Mechanismus wandert das Atom wieder auf Zwischengitterstellen durch den Wirtskristall. Trifft es auf ein energetisch ungünstig gelegenes Gitteratom, schlägt es dieses aus den Gitter und nimmt dessen Stelle ein. Das zuvor aus dem Gitter verdrängte Atom bleibt je nach Größe auf der Zwischengitterstelle oder diffundiert interstitiell weiter. Quelle: [19]

2.2.6 Diffusionskoeffizienten von Lithium in Silizium

Schon 1953 [22] wurde der Diffusionskoeffizient für Li in Si bestimmt. Metallisches Lithium wurde in Helium-Atmosphäre auf kristallines p-Typ Silizium deponiert und anschließend erhitzt so dass das Lithium schmolz und in das Silizium eindiffundierte. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von 450-1000°C und die Diffusionstiefe wurde durch die pn-Übergangs Messmethode [23, 24] bestimmt. Hierbei wirkt Li in Si als Donator (n-Dotierung) und bildet somit eine p-n-Diode.

Mittels Untersuchung der Relaxation von Ionen-Paaren konnte 1958 der Diffusionskoeffizient für Temperaturen bis 0°C bestimmt werden [25]. Die Diffusion erfolgte durch Einlegen von Aluminium dotierten Silizium in ein Zinn-Lithiumbad welches auf 445°C gehalten wurde. Die mobilen Li^+ -Ionen und die ortsfesten Gruppe III Akzeptoren A^- des dotierten Siliziums bilden dabei Ionen-Paare. Aus der Relaxationszeit der Paare bei bestimmten Temperaturen kann auf den jeweiligen Diffusionskoeffizienten zurück gerechnet werden. 1960 [26] wurde für den Temperaturbereich von 25-125°C mittels Ionen-Drift-Verfahren im elektrischen Feld der Diffusionskoeffizient bestimmt. Das p-Typ Bulk-Silizium wurde dafür in ein Li-Öl-Dispersion-Bad eingelegt. Die Lithiumionen bilden mit dem p-Silizium eine Raumladungszone. Durch das Anlegen von elektrischen Feldern können die Grenzen der Raumladungszone verschoben werden. Aus dieser Verschiebung welche eigentlich ein Ionen-Drift darstellt kann der Diffusionskoeffizient abgeleitet werden.

Durch thermisches Verdampfen bei einem Druck von $2,6 \cdot 10^{-6} mbar$ von metallischen Li auf niedrig p-dotierten (111)-Si, erhitzen der Probe und anschließender optischer Auswertung der Diffusionstiefe, anhand von Querschnitt-SEM-Aufnahmen, wurden die Diffusionskoeffizienten für den Temperaturbereich von 350-450°C bestimmt [27]. Für einen besseren Kontrast wurde die Probe in ein Kupfer-Base-Lösung getaucht da sich die Kupfer-Atome im Bereich des eindiffundierten Lithiums ansetzen und so dieser Bereich im SEM besser sichtbar wird.

Bei der Untersuchung der Diffusionskoeffizienten bei einer Temperatur von 415°C in den verschiedenen Li-Si-Phasen [28] stellte sich heraus das sich diese alle im Bereich von $6,0 \cdot 10^{-5} cm^2/s$ befinden. Die Diffusion wird durch die Phasenwechsel also weder signifikant beschleunigt noch verlangsamt. Die Diffusion erfolgte elektrochemisch, die Li-Si-Phasen wurden durch Erhitzen von Si-Pulver mit Lithium auf 750°C im richtigen Mischverhältnis [29] erzeugt. Der Koeffizient wurde mit der potentiostatischen Stufen-Technik bestimmt. Des Weiteren wurden die Diffusionskoeffizienten bei der elektrochemischen Diffusion von Lithium in eine Anode aus Nano-Partikel-Pulver (50nm), in VLS gewachsene Si-Nanowires [30] und in einer 275nm dicken

Dünnschicht aus amorphen Si auf einer Kupferfolie, bei Raumtemperatur gemessen.

In der Tabelle 2.1 sind die Diffusionskoeffizienten der oben beschriebenen Experimente zusammen gefasst. Die Diffusionslänge pro Minute wurde mit Hilfe der Random-Walk-Theorie (Abschnitt: 2.2.3) berechnet ($L = \sqrt{D\tau}$).

D[cm ² /s]	Temperatur[°C]	Diffusionslänge[μm/min]	Quelle
Thermische Diffusion			
1,59 · 10 ⁻⁸	415	9,78	[22]
1,91 · 10 ⁻⁸	415	10,7	[27]
3,47842 · 10 ⁻¹³	100	4,57 · 10 ⁻²	[31]
1,06 · 10 ⁻¹²	100	7,97 · 10 ⁻²	[25]
9,77 · 10 ⁻¹³	100	7,66 · 10 ⁻²	[26]
1,1744 · 10 ⁻¹⁵	25	2,65 · 10 ⁻³	[31]
4,64 · 10 ⁻¹⁵	25	5,27 · 10 ⁻³	[25]
4,28 · 10 ⁻¹⁵	25	5,07 · 10 ⁻³	[26]
Elektrochemische Diffusion			
6,0 · 10 ⁻⁵	415	600	[1]
5,1 · 10 ⁻¹²	25	0,175	[32]
2,00 · 10 ⁻¹⁰	25	1,1	[30]
2,00 · 10 ⁻⁹	25	3,46	[6]

Tabelle 2.1: Übersicht von Diffusionskoeffizienten von Lithium in Silizium aus der Literatur bei verschiedenen Temperaturen.

Besonders bei Raumtemperatur ist eine große Variation der Diffusionskoeffizienten in der Literatur bemerkbar. Da bei der elektrochemischen Diffusion die Aktivierungsenergie nicht nur thermisch sondern auch über das elektrische Feld zugefügt wird können größere Diffusionskoeffizienten als bei der thermischen Diffusion erwartet werden. Während bei den Versuchen [6, 30, 32] ein Oberflächendiffusionseffekt die schnelleren Diffusionskoeffizienten gegenüber der thermischen Diffusion bewirken konnte zeigt die elektrochemische Diffusion in Bulk-Silizium bzw. Li-Silicide bei 415°C [1] einen um drei Größenordnungen schnelleren Diffusionskoeffizienten als thermische Diffusionsversuche bei gleicher Temperatur [22, 27].

2.3 Grundlegende Eigenschaften von Silizium und Lithium

Dieser Abschnitt befasst sich mit den physikalischen und chemischen Grundlagen der verwendeten Elemente Silizium (Si) und Lithium (Li) und deren Mischkristalle. Wenn nicht speziell angegeben wurde für diesen Abschnitt das Buch „Materials Handbook“ von F. Cardarelli [33] als Quelle verwendet.

2.3.1 Silizium

2.3.1.1 Geschichte und Vorkommen

Seinen Namen hat Silizium aus dem lateinischen *silex, silicis* was zu Deutsch Kieselstein bedeutet. Schon im Jahre 1800 erkannte der britische Wissenschaftler Sir Humphrey Davy das Siliziumdioxid eine chemische Verbindung und nicht ein Element sein muss. Später im Jahr 1811 erzeugten die französischen Wissenschaftler Gay-Lussac und Thenard unreines amorphes Silizium durch Reduktion von Silizium-Tetrafluorid SiF_4 mit metallischen Kalium. Mit der gleichen Methode gelang es dem schwedischen Chemiker Jöns Berzelius im Jahre 1824 reineres amorphes Silizium zu erzeugen, da er die als Nebenprodukt entstandenen Fluorsilikate regelmäßig durch Waschen entfernte. 1854 gelang es schließlich dem französischen Chemiker und Metallurgen Saint-Claire Deville kristallines Silizium aus mit Säure gewaschenem SiO_2 -Sand und einem Lichtbogenofen zu gewinnen.

Silizium ist nach Sauerstoff das zweit häufigste Element auf der Erde mit einem geschätzten Vorkommen von 25,7% in der Erdkruste. In der Natur kommt es aber praktisch nie in seiner Reinform sondern als Oxid und Silikat in Mineralien wie zum Beispiel Quarz oder Feldspat vor. Es hat auch eine wichtige Bedeutung für lebende Organismen, unter anderem für die Knochenbildung beim Menschen [34].

Der Industrie und Wissenschaft wird hochreines monokristallines Silizium in Form von sogenannten Wafer (Englisch für Waffel) unter anderem für integrierte Schaltkreise und Photovoltaik-Anwendungen eingesetzt.

2.3.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften des Siliziums

Silizium ist das zweite Element der IV Hauptgruppe des Periodensystems mit der Ordnungszahl 14 und der relativen Atommasse 28.0855. Es zählt zu den Halbleitern, ist grau-bräunlich und formt Kristalle in der kubischen Diamantstruktur mit einem Gitterparameter von $a = 543.072\text{pm}$. Der Atomradius beträgt 111pm und die Dichte 2328kg/m^3 . Der Durchmesser der Zwischengitterstellen ist 235pm und der Durchmesser der Tunnel aus hexagonalen Zwischengitterstellen in [110]-Richtung beträgt 207pm.

Die Transmission für Infrarot-Strahlung im Bereich der Wellenlänge von 1.3 bis $6\mu\text{m}$ beträgt mehr als 95% und die Wärmeleitfähigkeit $124 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$, sodass es gut Wärmestrahlung aufnehmen und ableiten kann. Als Halbleiter kann bei der Herstellung von Si-Wafern mittels Dotierstoffen die Anzahl der freien Ladungsträger und somit die elektrische Leitfähigkeit des Siliziums über mehrere Größenordnungen eingestellt werden. Undotiert ist Silizium schlecht leitend. Chemisch gesehen ist Silizium durch die schützende Dioxid-Schicht (SiO_2), welche sich durch Oxidation mit dem Sauerstoff in der Atmosphäre bildet, nahezu inert. Das Oxid ist elektrisch gut isolierend. Es kann leicht mit gasförmigen Halogenen oder Flußsäure geätzt und strukturiert werden.

2.3.2 Lithium

2.3.2.1 Geschichte und Vorkommen

Lithium (Li) wurde nach dem griechischen Wort *lithos* benannt, welches zu Deutsch Stein bedeutet, da es aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit mit Wasser und Luft nur als Teil von Mineralien vorkommt. Li wurde das erste Mal 1817 vom schwedischen Mineralogen Arfvedson in einem Mineral entdeckt. Ein Jahr später 1818 erzeugten unabhängig voneinander der britische Chemiker Sir Humphry Davy und der französische Chemiker Brandé pures metallisches Li aus geschmolzenen Salzen. Zwar ist Lithium in der Erdkruste mit 60ppm relativ häufig vertreten (20mg/kg) jedoch selten als größeres Erzvorkommen. Die größten Vorkommen sind in Salzseen in Chile, der USA und China. Es gibt auch Versuche gelöstes Lithium aus dem Meerwasser zu gewinnen [35, 36].

2.3.2.2 Physikalische und chemische Eigenschaften von Lithium

Lithium, mit der Ordnungszahl 3 und einer relativen Atommasse von 6,941(2), befindet sich in der I Hauptgruppe des Periodensystems und zählt zu den Alkali-Metallen. Li besitzt wie die anderen Alkali-Metalle ein Elektron in der Valenzschale welches es sehr reaktionsfreudig macht. Reines Li ist silbrig und weich, vergleichbar mit Blei und besitzt eine Mohshärte von 0.6 was es zum Härtesten der Alkali-Metalle macht. Des weiteren ist Li das leichteste Metall und das Element mit der kleinsten Dichte im festen Aggregatzustand von $534\text{kg}/\text{m}^3$, in etwa die Hälfte von reinem Wasser.

Die Kristallstruktur von Li ($\beta - Li$) ist bei Temperaturen über -196°C kubisch raum zentriert (bcc), darunter liegt es in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung ($\alpha - Li$) vor. Als $\beta - Li$ besitzt es einen Gitterparameter von 350.89pm, der Atomradius beträgt 145pm.

Flüssiges Li ist stark korrodierend und greift Aluminium, Kupfer, Blei, Platin, Silizium, Silber und Zink an. Reines Li besitzt zwar eine silberne Farbe, läuft jedoch sofort aufgrund seiner hohen Reaktivität mit Sauerstoff, Stickstoff und Wasser gelblich an, da es an der Oberfläche eine Mischung aus $LiOH$, Li_2CO_3 und Li_3N bildet. Mit Wasser reagiert Li stark zu einer Wolke aus korrosiven Lithium Hydroxid ($LiOH$) Partikeln unter Ausstoßung von hoch entzündlichen Wasserstoff. Ab einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt ($180, 5^\circ\text{C}$) kommt es an Luft zu einer spontanen Selbstentzündung von Li. Schon bei Raumtemperatur reagiert Li mit Stickstoff N zu Li_3N einem rot-braunen Nitrid. Mit Sauerstoff reagiert Li erst ab einer Temperatur von 100°C zu Li_2O . Zur Aufbewahrung sollte es daher in einer mit Inert-Gas wie zum Beispiel Argon (Ar) gefüllte Kammer oder in Wasser und Luft abweisendes Paraffinöl gelagert werden.

Elektrochemisch betrachtet besitzt Li das höchste negative Standard-Elektroden-Potential ($-3,045\text{ V/SHE}$) und eine hohe Ladungsdichte von 3860 Ah/kg . Aufgrund der geringen spezifischen Dichte besitzt es eine hohe Energiedichte von 11kWh/kg und ist ein guter elektrischer Leiter was es zu einem interessanten Anoden-Material für Batterien macht. Der kleine Ionenradius von 60pm sorgt dafür das die Lithium-Ionen die eigene Passivierungsschicht passieren können.

2.3.3 Lithium-Silizium-Verbindungen

Schon Ende der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts begannen Untersuchungen [37] zu den möglichen Phasen die Lithium und Silizium bilden können. Bei der elektrochemischen Lithierung kristallisiert das Li-Si-System bei bestimmten Potentialen spontan zu den jeweiligen Li-Si-Phasen. So wurde bei 220mV die $Li_{13}Si_4$ -Phase [4], bei 50mV die $Li_{15}Si_4$ -Phase [9] bzw. bei 40mV die $Li_{22}Si_5$ -Phase [4] beim Lithieren sowie bei 350mV die $Li_{12}Si_7$ -Phase beim Delithieren identifiziert [4]. Der Siliziumkristall lagert Li-Ionen ein und amorphisiert bis das Verhältnis Si zu Li eine der Li-Si-Phasen zulässt. Diese formt sich spontan da sie energetisch bevorzugt ist. Dieser Vorgang lässt sich bis zu der lithiumreichsten $Li_{22}Si_5$ - bzw. $Li_{21}Si_5$ -Phase fortsetzen. In einer Halbzelle spiegelt sich der Li-Anteil in der Anode im Anoden-Potential wieder.

Als lithium-reichste Phase bei Raumtemperatur formt sich $Li_{15}Si_4$, ab $100^\circ C$ die Phase $Li_{21}Si_5$ (4008mAh/g)[15]. Diese weist jedoch schlechte Lithierungs-, -Delithierungs-Eigenschaften auf sodass die amorphe Si-Schicht nach dem Verlassen des Lithiums pulverisiert. Die lange Zeit als Phase mit höchsten Lithiumgehalt berechnete $Li_{22}Si_5$ -Phase wurde bei Temperaturen über $415^\circ C$ [28] beobachtet oder aus einer Schmelze gewonnen [29]. Des öfteren wurde es auch mit der $Li_{21}Si_5$ -Phase verwechselt da es das gleiche Röntgenbeugungsmuster wie $Li_{22}Si_5$ zeigt [38]. Kang et al. [4] fanden bei der Lithierung von NWs bei Raumtemperatur ebenfalls die $Li_{22}Si_5$ -Phase vor.

Die stabilen Phasen von Li und Si sind in der Tabelle 2.2 aufgelistet und in Abbildung 2.18 abgebildet.

Phase	Raumgruppe	Gitterparameter(Å)	Volumen(Å ³)	#Li/Si	x in Li_xSi
$\beta - Li$	Im3(229)	a=3,438	325,2	16/0	
Si	Cm(8)	a=5,457	4387,6	0/216	0
LiSi	I41/a(88)	a=9,353;c=5,753	31,5	8/8	1
$Li_{12}Si_7$	Pnma(62)	a=8,546;b=19,665;c=14,327	43,0	96/56	1,71
Li_7Si_3	C2/m(12)	a=4,3973;c=17,928; γ =120	50,0	40/16	2,33
$Li_{13}Si_4$	Pbam(55)	a=7,9195;b=15,1057;c=4,4423	66,4	26/8	3,25
$Li_{15}Si_4$	$I\bar{4}3d$ (220)	a=10,623	74,9	60/16	3,75
$Li_{21}Si_5$	$F\bar{4}3m$ (216)	a=18,710		84/20	4,2
$Li_{22}Si_5$	F23(196)	a=18,651	81,1	88/20	4,4

Tabelle 2.2: Übersicht der stabilen Li-Si-Phasen mit den entsprechenden Raumgruppen, Gitterparametern, Volumen und den Atomverhältnissen. (#Li/Si) ist das Atomverhältnis in einer Superzelle) Quelle: [1]

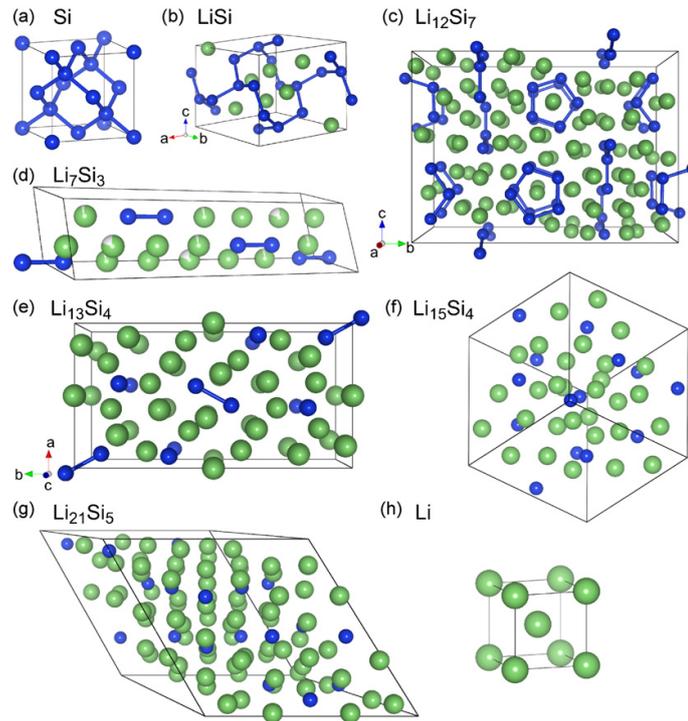


Abbildung 2.18: Darstellung der Einheitszellen der verschiedenen Li-Si-Phasen. Mit zunehmenden Lithiumgehalt der Phase reduzieren sich die Si-Si-Verbindungen. Ab der $Li_{15}Si_4$ -Phase treten die Si-Atome einzeln auf. Die Volumenvergrößerung durch die Lithierung ist anhand der einzelnen Phasen gut nachzuvollziehen. Quelle: [39]

Berechnungen zeigen das die stabilste kristalline Phase einen Li-Atom-Gehalt von 70% (70 ± 5 %) haben muss [1]. Bei einem Gehalt von 60-80% sind die kristallinen Phasen energetisch bevorzugt. Das Volumen der Li-Si-Verbindung steigt nahezu linear mit ihrem Li-Gehalt. So kommt es nach den Berechnungen bei der lithiumreichsten Phase $Li_{22}Si_5$ zu einer Volumsvergrößerung von 334%. Die durch Lithierung verursachte Fragilität der Struktur zeigt sich durch die verringerte Anzahl an Si-Bindungen. So verfügt kristallines LiSi noch über Si-Ketten und Ringe bestehend aus acht Si-Atomen. Kristallines $Li_{12}Si_7$ beinhaltet nur mehr Si_5 Ringe und Si_4 Sterne. In kristallinem $Li_{13}Si_4$ sind nur noch Si_2 Pärchen oder einzelne Atome erkennbar und in den kristallinen $Li_{15}Si_4$ und $Li_{22}Si_5$ Phasen nur einzelne Si-Atome ohne Si-Bindungspartnern auffindbar. In den amorphen Phasen tendieren ca. 30-40% der Si-Atome zumindest ein Si_2 -Paar zu bilden. Die Bandlücke der Li-Si-Verbindung verschwindet fortschreitend mit der Lithiumanreicherung so das lithiumreiche Si-Verbindungen einen vermehrt metallischen Charakter zeigt.

Der atomare Mechanismus der Lithiierung und die so einhergehende Umwandlung von Silizium in die Li-Si-Phasen besteht aus einem Li-Atom welches durch den direkten Diffusionsmechanismus auf eine hexagonale Zwischengitterstelle wandert. Diese besteht aus einem Ring mit sechs Si-Atomen (im amorphen Si meist mit acht Si-Atomen). In der hexagonalen Zwischengitterstelle bricht das Li-Ion die Bindungen des Si-Ringes auf so dass kleine Si-Strukturen wie Sterne und Ringe mit vier bis fünf Si-Atomen entstehen [10]. Diese Strukturen können durch weiter Li-Ionen in Si-Paare und schlussendlich in einzelne Si-Atome gespalten werden. Abbildung 2.19 zeigt den Vorgang in amorphen Si.

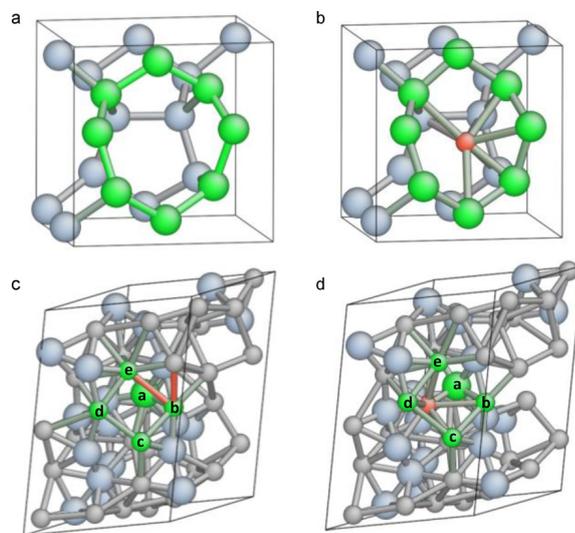


Abbildung 2.19: *Lithiierung von amorphen Silizium. Die größeren Atome symbolisieren das Si und die kleineren Li. In einen grün eingezeichneten Achter-Si-Ring (a) lagert sich ein Li-Atom ein baut Verbindungen mit dem Ring auf (b) welchen das Li-Atom darauf sprengt. In (c) und (d) werden kleinere Si-Strukturen gespalten da keine Achter-Ringe mehr vorhanden sind. Quelle: [10]*

Kapitel 3

Experimentelle Durchführung

3.1 Die Lithium-Aufdampfanlage

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente dienen zur Untersuchung der Lithium Diffusion in Silizium. Dazu wurde das metallische Lithium auf eine geeignete Teststruktur aufgedampft. Das Sputtern von Lithium von einem Target auf die Proben ist aufgrund der aufwendigen Lagerung von metallischen Lithium nur begrenzt möglich. Das Li-Target würde bei jedem Ein-Aus-Schleuse-Vorgang mit der einströmenden Luft reagieren und Oxide und Nitride bilden. Deshalb ist ein Aufdampfen von Li zu bevorzugen da nur ein einmaliger Kontakt vom Li mit der Atmosphäre beim Beladen der Aufdampfanlage stattfindet. Um die Beladung auch in einer inerten Gasatmosphäre möglich zu machen wurde eine kompakte Aufdampfanlage entwickelt welche zum Beladen in eine Glovebox eingeschleust werden kann und somit jeden Kontakt von Lithium mit der Atmosphäre verhindert.

Abbildung 3.1 zeigt die eigens für die Lithium-Verdampfung entwickelte Aufdampfanlage.

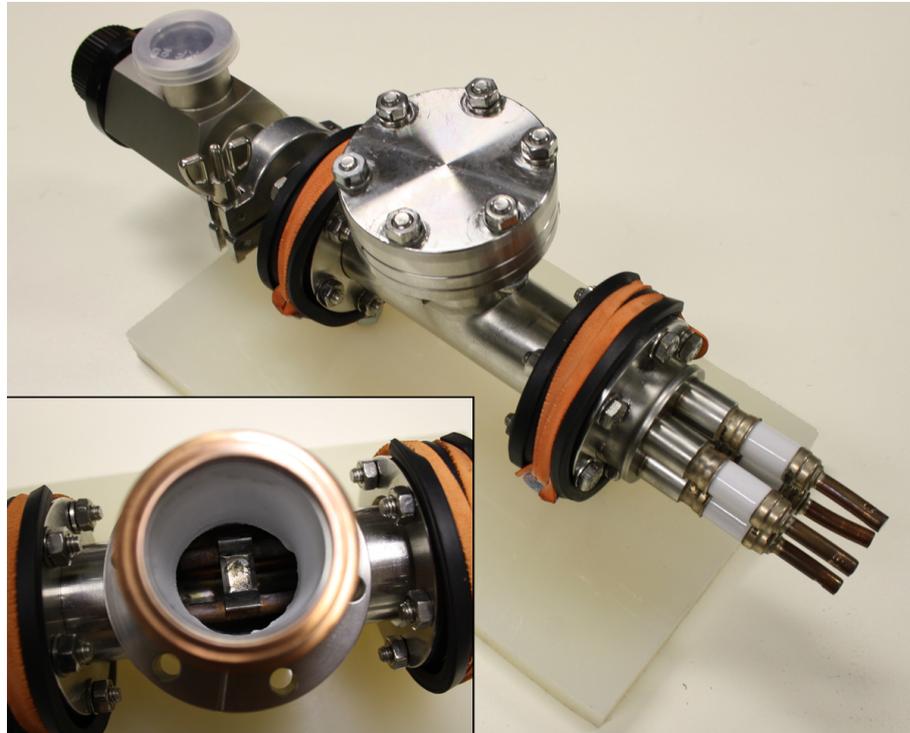


Abbildung 3.1: Die Lithium-Aufdampfanlage im Aufbau ohne Messvorrichtung. Auf der linken Seite befindet sich das Absperrventil und auf der rechten Seite die Vierfach-Kupferdurchführung für die Heizung des Verdampferschiffchen. Das Absperrventil ermöglicht den Transport der Aufdampfanlage zum Beladen mit Lithium bzw. der Probenentnahme in einer inerten Atmosphäre. Im Bildausschnitt links unten ist eine Aufsicht der Anlage mit dem Verdampferschiffchen und den Kupferstäben der Durchführung zu sehen.

In Abbildung 3.2 ist eine schematische Darstellung der Aufdampfanlage mit der Probe am Blindflansch dargestellt. Die Aufdampfanlage wurde aus CF (*Conflat*[®])- und KF (Kleinflansch)- Vakuum-Bauteilen aufgebaut. So ergibt sich ein modulares System welches beliebig verändert oder erweitert werden kann. Als Herzstück der Aufdampfanlage dient ein T-Stück mit fixierten Flanschen in DN 40 Ausführung. Am linken Flansch ist eine Vierfach-Stromdurchführung mit Kupferstäben montiert. Zwischen den oberen zwei Kupferstäben der Stromdurchführung wird ein Verdampferschiffchen aus Wolfram fixiert. Das Schiffchen wird durch einen Heizstrom stark erhitzt sodass darauf befindliches metallisches Lithium schmilzt und verdampft. Am rechten Flansch ist ein CF-KF-Reduzierstück DN40/DN25 montiert und an der KF-Seite ein Federbalg-Eckventil. Das Absperrventil trennt die Anlage

von einem mobilen Pfeiffer Vacuum-Turbomolekularpumpen-Pumpstand zum Evakuieren der Aufdampfanlage. Am oberen Flansch des CF-T-Stückes ist je nach Versuchsaufbau ein CF-Blindflansch oder ein CF-Wellenschlauch mit einer CF-Vierfach-Koaxial-Durchführung montiert. Die gesamte Anlage ist über zwei Rohrhalterungen auf eine Kunststoffplatte montiert.

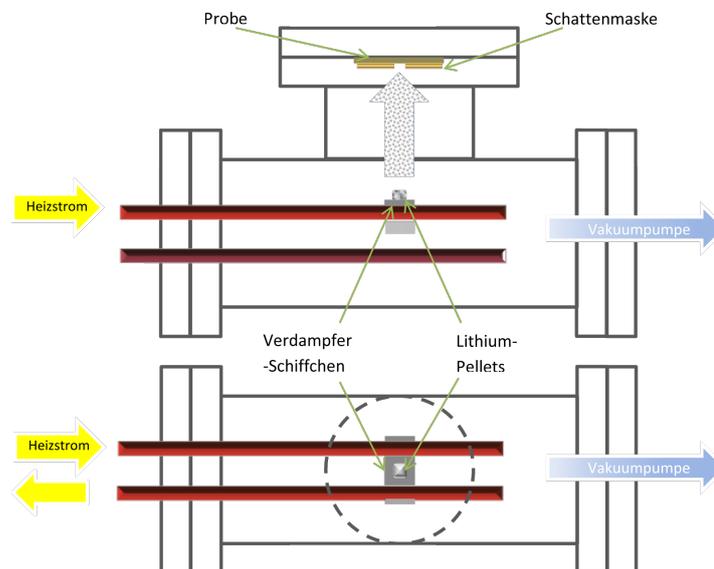


Abbildung 3.2: Schematische Skizze der Aufdampfanlage. Die über ein Ventil am rechten Flansch angeschlossene Turbomolekularpumpe erzeugt ein Hochvakuum innerhalb der Anlage. Das auf dem Verdampferschiffchen befindliche Lithium wird durch einen Heizstrom welcher über die Stromdurchführung am linken Flansch eingespeist wird zum Verdampfen gebracht. Die Probe und die Schattenmaske befindet sich auf der Innenseite des Blindflansches und liegt direkt über dem bei der Verdampfung aufsteigenden Lithium.

Um ein Verdampfen des Lithiums mit annehmbaren Aufdampfzeiten zu erreichen muss das Verdampferschiffchen einerseits eine ausreichend hohe Temperatur erreichen und andererseits ein ausreichend niedriger Druck in der Anlage vorherrschen. Die freie Weglänge, d.h. die Distanz die ein Lithiumatom zurück legen kann ohne mit anderen Atomen zusammen zustoßen, beträgt mehr als 10cm ab einem Vakuum $< 10^{-4}mbar$. Für die Versuche wurde die Anlage auf ein Vakuum $< 5 \cdot 10^{-5}mbar$ abgepumpt. Aus der Dampfdruckkurve von Lithium lässt sich eine benötigte Temperatur von $350^{\circ}C$ für das Verdampferschiffchen ablesen [40]. Durch einen Heizstrom von 31,5A bei 3V kann diese erreicht werden.

Bei den Aufdampfversuchen stieg der Druck in der Anlage kurzzeitig bis zu $4 \cdot 10^{-4}mbar$ was laut Berechnungen von Neumann [41] eine Lithium-Temperatur von 600K($327^{\circ}C$) und eine Abdampftrate von $10^{19}Atome/m^2s$ bedeutet. Beladen wird die Anlage durch das Öffnen des oberen Flansches und Einführen der Li-Pellets mit einer Stahlpinzette auf das Verdampferschiffchen. Die zu bedampfende Probe wird je nach Versuch mit einem Kohleklebepad auf die Unterseite des Blindflansches oder auf eine selbst gebaute Messvorrichtung (siehe Abschnitt 3.3.1.1) aufgeklebt welche in die Innenseite der Koaxial-Durchführung geschraubt werden kann.

3.2 Proben zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Lithium Diffusion in Silizium

3.2.1 Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial werden SOI-Wafer der Firma Ibis Technology¹ verwendet. SOI steht für Silicon On Isolator und bedeutet das der Wafer aus einem Schichtsystem $Si-SiO_2-Si$ besteht. Laut Hersteller beträgt die Dicke der oberen (100) orientierten Si-Schicht 200nm, das isolierende SiO_2 hat eine Dicke von 400nm. Die Orientierung der oberen Siliziumschicht ist $\langle 100 \rangle$. Mit Hilfe einer Vierpunktmessung konnte der Schichtwiderstand der oberen p-dotierten Schicht auf $40\Omega cm$ bestimmt werden. Für die weitere Bearbeitung wurde ein Wafer entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen in quadratische Stücke mit Seitenlängen zwischen 1cm und 2cm zerteilt.

3.2.2 Probendesign

3.2.2.1 Modul zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Lithium Diffusion in Silizium

In erster Linie soll die Richtungsabhängigkeit der Diffusion von Li in Si untersucht werden. Dazu bietet sich eine sternförmige Struktur an in welcher vom Mittelpunkt aus das Lithium durch Silizium-Bahnen nach außen diffundieren kann. Damit kann die Diffusion in unterschiedliche Kristallrichtungen gleichzeitig an einer Probe untersucht werden. Abbildung 3.3 zeigt das verwendete Layout mit einer schematischen Darstellung des Ergebnisses eines Diffusionsexperimentes. Die Silizium-Bahnen sind durch eine Siliziumdioxid-Schicht vom Bulk-Si isoliert. Vom aufgedampften braun dargestellten Lithiumkreis diffundiert das Lithium in den Bahnen nach außen. Aus der Diffusionslänge L des Lithiums in den Bahnen soll auch der Diffusionskoeffizient abgeschätzt werden. Aus Lithographie-technischen Gründen beträgt die Breite der Bahnen $1\mu m$. Die Höhe der Bahnen entspricht der Dicke der oberen Si-Schicht also 200nm. Die Bahnen gehen ab einer Entfernung von $300\mu m$ vom Mittelpunkt aus beginnend sternförmig mit einer Länge von 2,8mm nach außen. Als Winkelauflösung wurden 5° gewählt was somit 72 Richtungswerten für eine Probe entspricht. Zur Orientierung wurden die 0° -, die 90° -, die 180° - und die 270° -Positionen am Ende

¹Stellte 2004 die Produktion von SOI-Wafern ein.

der Bahnen markiert. Aufgrund der Kristallorientierung des Wafers kennzeichnen diese Markierungen die Bahnen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung laut Miller-Index während die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen bei 45° , 135° , 225° und 315° liegen.

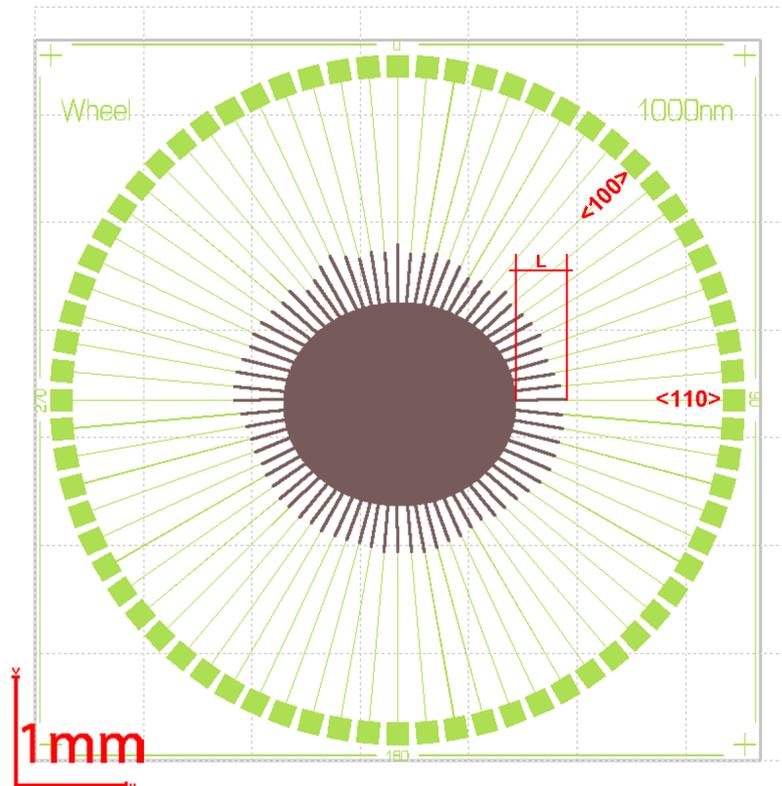


Abbildung 3.3: Lithographie-Layout des Moduls zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit mit schematischer Darstellung einer erfolgten Lithium Diffusion in Silizium. L ist die Diffusionslänge anhand deren der Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann. Die unterschiedlichen Diffusionslängen der verschiedenen Bahnen geben Auskunft über die Richtungsabhängigkeit der Diffusion.

3.2.2.2 Modul für die Elektrische Charakterisierung von lithiierten Silizium

Abbildung 3.4 zeigt das für die elektrische Charakterisierung verwendete Design, welche über eine Vierpunktmessung am Spitzenmessplatz erfolgte. Um die Messspitzen aufsetzen zu können muss die Struktur eine Mindestgröße von $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ besitzen. Deshalb wurden als Layout 3mm lange und $100\mu\text{m}$ breite Si-Streifen gewählt die wieder durch das Siliziumdioxid vom bulk-Si isoliert sind.

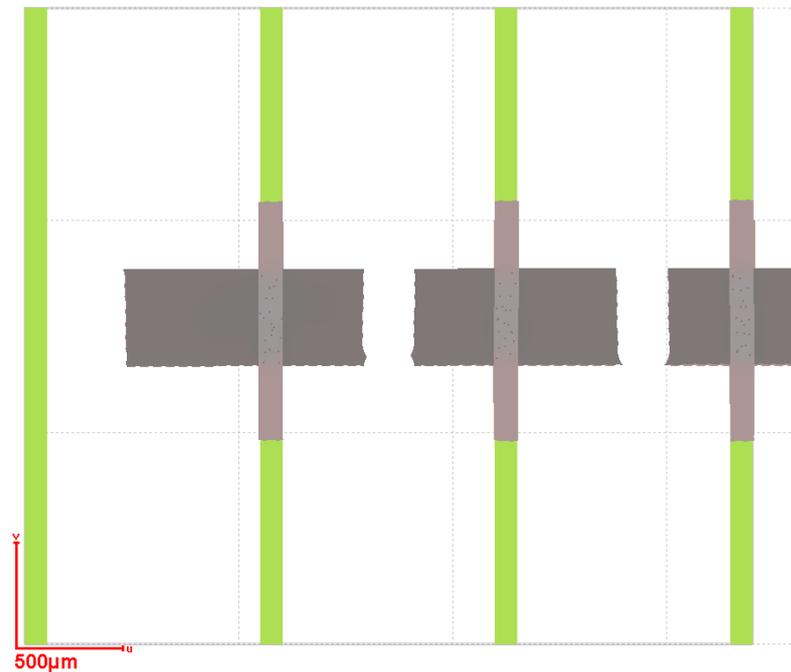


Abbildung 3.4: Layout für die Proben der elektrischen Charakterisierung mit angedeutetem diffundierten Lithium. Von der Mitte der Streifen soll das Lithium in Richtung der Enden diffundieren. Der diffundierte Bereich wird dann elektrisch charakterisiert. Die Breite von $100\mu\text{m}$ ermöglicht ein problemloses Aufsetzen der Messspitzen.

3.2.3 Prozessschritte zur Fertigung einer Probe

Da sich die zwei Probenotypen in ihrer Fertigung nur vom verwendeten Layout für die Lithographie unterscheiden sind die in diesem Abschnitt beschriebenen Prozessschritte für beide Probenotypen gleich.

Nach dem Teilen des Wafers in geeignet große Stücke werden diese in Aceton und Isopropanol unter Einwirkung von Ultraschall von organischen Verunreinigungen, Splitter und Staubpartikel gereinigt. Anschließend wird die Probe auf einer Heizplatte bei 120°C eine Minute erhitzt um das auf der Oberfläche befindliche Wasser abzukochen. Dies bewirkt eine bessere Lackhaftung am Silizium. Abbildung 3.5 zeigt schematisch die durchgeführten Prozessschritte zur Fertigung einer Probe. In der Tabelle 3.1 sind die Prozessschritte mit den jeweiligen Parametern aufgelistet. Die Probe wird mittels Spin-coating-Verfahren belackt. Als Fotolack wird der AZ 5214 Image-Reverse-Lack 1:1 verdünnt mit einem Fotolacklösungsmittel verwendet welcher mit den zuvor angegebenen Parametern eine Fotolackdicke von ca. 300nm ergibt. Durch Erhitzen auf einer Heizplatte für eine Minute bei 100°C wird der Lack durch das Ausdampfen der Lösungsmittel ausgehärtet.

Mit einem Laserwriter wird die Lackschicht entsprechend dem gewünschten Layout belichtet (Abb.: 3.5 b)). Die Fokussierung beim Schreiben der Proben zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Diffusion erfolgt pneumatisch. Dazu sind Waferstücke von ca. 2cm x 2cm nötig. Der pneumatische Fokus ermöglicht eine fehlerfreie Strukturierung von Dimensionen kleiner 1 μ m. Der 2mm Schreibkopf des Laserwriters mit einer Pixelgröße von 200nm zeigt das beste Ergebnis beim Schreiben der 1 μ m-Bahnen. Es sind trotzdem bei Bahnen welche nicht in Schreibrichtung liegen Stufen zu erkennen da der Schreibkopf aufgrund seiner Auflösung für Strukturen dieser geringen Größe an seine Grenzen stößt. Das Layout wurde per Software invertiert so dass der Laserwriter die Bereiche um die Strukturen innerhalb eines vorgegebenen Bereich belichtet welcher um ca. 300 μ m größer als die äußersten Ränder der Strukturen gewählt wurden. Dies ist wichtig wenn die Strukturen den äußersten Rand des Layouts bilden da diese dann mit der umliegenden Si-Schicht kurzgeschlossen würden. Die großen Strukturen der Proben für die elektrische Charakterisierung können ohne Probleme mit dem optischen Fokus und dem 4mm Schreibkopf mit einer Pixelgröße von 400nm geschrieben werden. Es wurde vor dem Schreibvorgang der Probe eine Belichtungsreihe mit verschiedenen Parametern durchgeführt um für das Design und den verwendeten Fotolack die optimalen Parameter zu ermitteln.

Die belichteten Lackregionen können anschließend mit einem Entwickler entfernt werden. Mit vorsichtigem Schwenken der Probe im Entwickler AZ726 für 25s erreicht

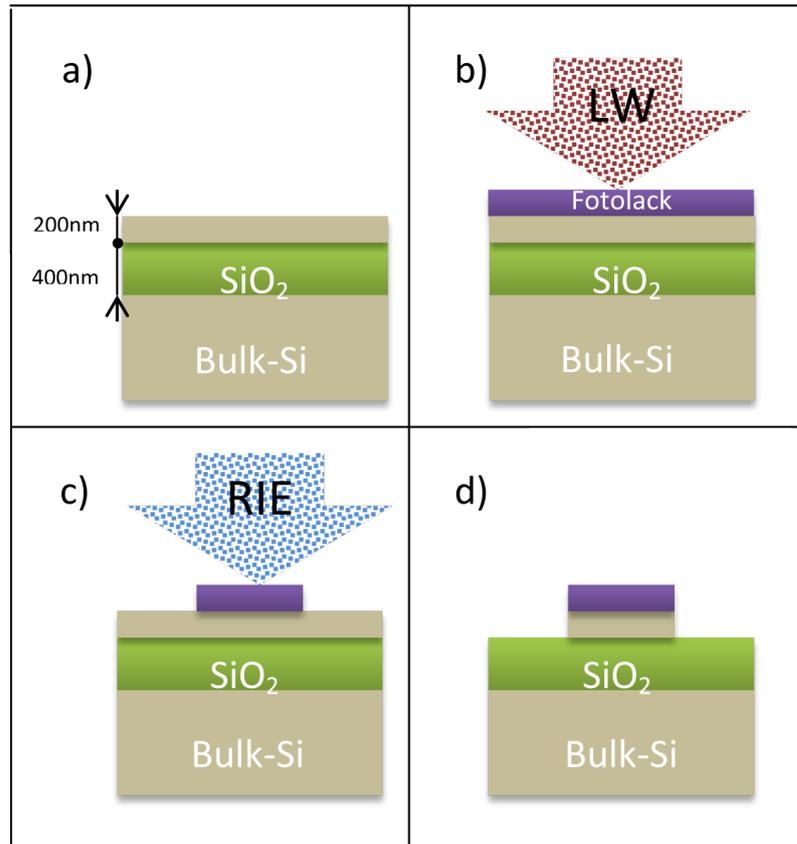


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Strukturierung einer Probe. a) zeigt den als Ausgangsmaterial verwendeten SOI-Wafer. In b) wird ein aufgespinnner Fotolack mit dem Laserwriter belichtet. Der entwickelte Lack dient in c) für den RIE-Prozess als Maske. Die oberste Si-Schicht des SOI-Wafers ist in d) strukturiert. Nach dem Entfernen der Lackmaske ist die Probenfertigung abgeschlossen.

man das beste Ergebnis. Das Layout ist als Lackstruktur auf die Probe mit ausreichender Kantenschärfe ohne feststellbarer Überentwicklung übertragen. Der bei der Entwicklerbank verfügbare Luftsprudel in den Entwickler- und Wasserbecken darf nicht verwendet werden da sich sonst gelegentlich die feinen Lackbahnen von der Siliziumschicht lösen.

Die oben erzeugte Lackstruktur dient als Maske für den RIE-Ätzschritt (Abb.: 3.5 c)). Die Plasma- und Ätzgase sind O_2 und SF_6 . Mit geeigneten Parametern wird die unmaskierte obere 200nm dicke Si-Schicht in zirka einer Minute weg geätzt (Abb.: 3.5 d)). Nach dem anschließenden Entfernen der Lackmaske mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad werden die Proben in die argongefüllte Glovebox eingeschleust.

Prozess	Parameter	Anmerkungen
Reinigung	1min @ 90% Ultraschall	Isopropanol und Aceton
Bake	1min @ 120°C	
Spin-coating	1/35s @ 9900U/min; AZ5214 (1:1)	Lackschichtdicke ca. 300nm
Bake	1min @ 100°C	
Belichten	Energie 35; 30%Filter; 1550 Defoc	Inverses Layout
Entwickeln	25s @ AZ726 MIF	
ICP-RIE	O ₂ 10sccm; SF ₆ 20sccm; strike 30mtorr;step 80mtorr; Temp. 50°C;ICP 220W; RF 50W	Dauer ca. 1min für 200nm
Lack entfernen	1min @ 90% Ultraschall	Isopropanol und Aceton

Tabelle 3.1: Übersicht der Prozessschritte

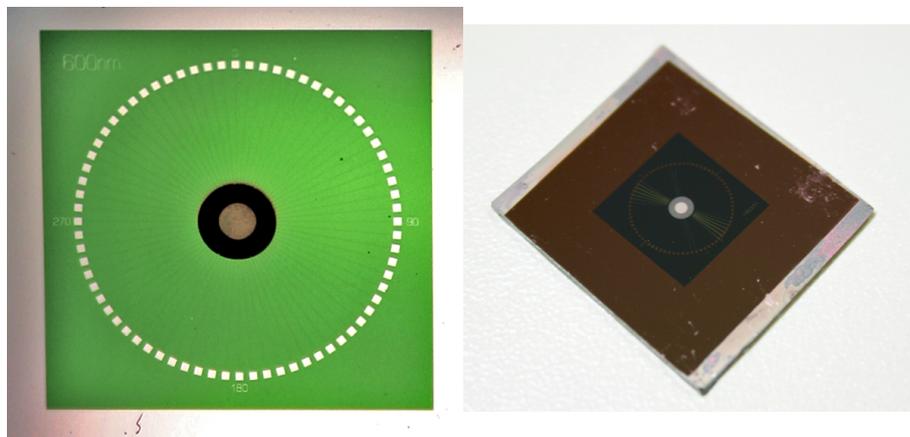


Abbildung 3.6: Zwei Photographien einer bedampften Probe. Im linken Bild ist der strukturierte Teil der Probe abgebildet, im rechten Bild die ganze Probe. Es ist der aufgedampfte Li-Kreis mit einem Durchmesser von 2mm gut zu erkennen. Die lithiierten Bahnen sind nur unter dem Mikroskop zu erkennen.

3.3 Experimente zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

Ziel der Experimente ist es in die Mitte der oben beschriebenen Proben Lithium aufzubringen und dieses in die Bahnen diffundieren zu lassen. Durch die große Menge an Lithium kommt es in den Bahnen zu einer Lithiierung, einer Umwandlung von Silizium in eine Li-Si-Phase welche eine beachtliche Volumenvergrößerung mit sich führt. Dadurch sind die lithiierten Bereiche der Bahnen, wie in Abbildung 3.7 zu erkennen, optisch deutlich von den nicht-lithiierten Bereichen unterscheidbar. Durch das Vermessen der Länge der lithiierten Bereiche kann mit Hilfe der Random-Walk Theorie (Abschnitt: 2.2.3) bei Kenntnis der Diffusionszeit und der Temperatur der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

Zur Maskierung der Lithium-freien Bereiche wurde auf eine Schattenmaske zurück gegriffen. Als Maske diente ein $500\mu\text{m}$ starkes Messing-Blech mit einer Bohrung im Durchmesser von 2mm in der Mitte. Mit doppelseitigen Klebeband-Streifen an den Randbereichen konnte die Maske mittig auf die Probe geklebt werden. Durch einfaches Abziehen der Maske nach dem Aufdampfen konnten nun die lithiierten Bereiche der Bahnen von der Schattenmaskengrenze aus gemessen werden.

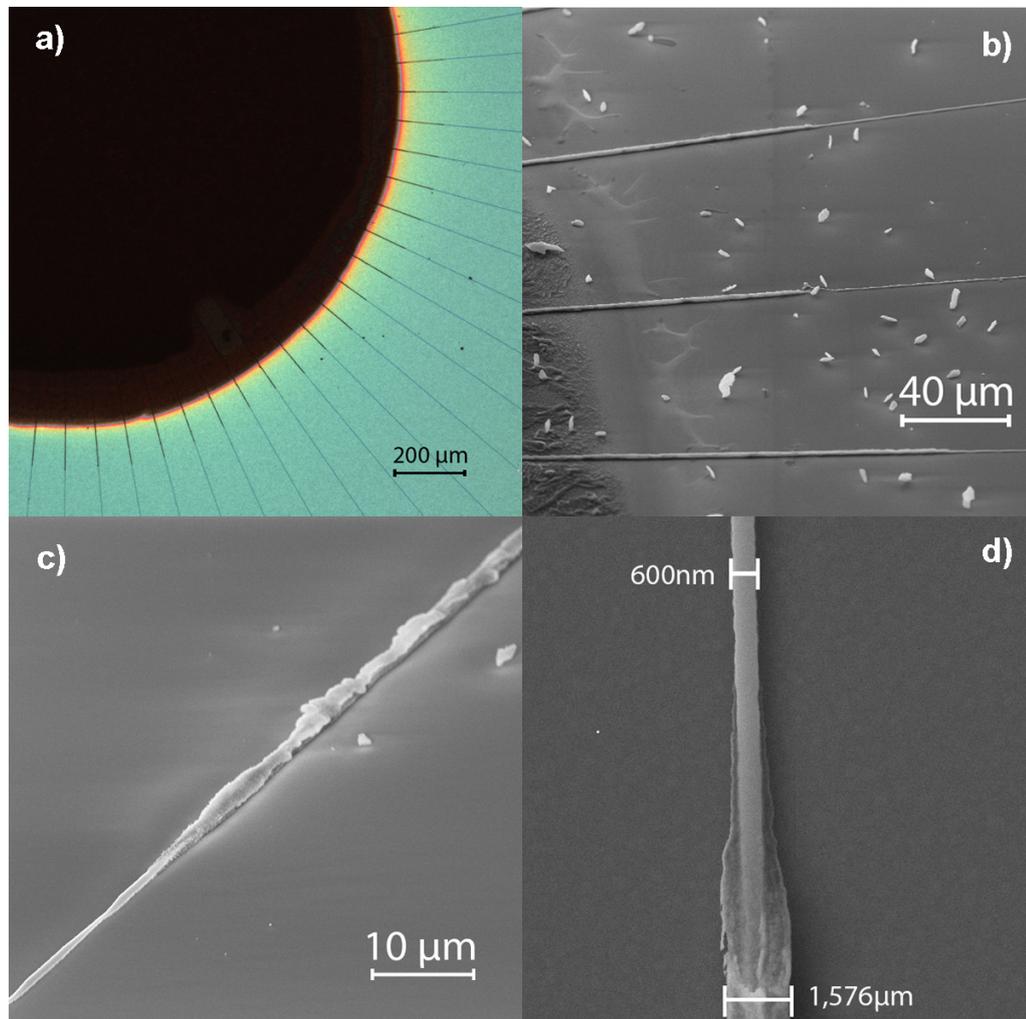


Abbildung 3.7: *a)* Mikroskopaufnahme einer bedampften Probe. Vom unmaskierten Bereich aus diffundiert das Lithium in die Bahnen und lithiiert diese. Die dabei entstehende Volumenvergrößerung dieser Bereiche ist unter dem Mikroskop deutlich durch ihre Verbreiterung und Braunfärbung zu erkennen. *b)* SEM Aufnahme von lithiierten Bahnen. Links im Bild ist der unmaskierte Bereich erkennbar. *c)+d)* SEM Aufnahmen einer Si-Bahn im Übergangsbereich $\text{Si}/\text{Li}_x\text{Si}$. Der lithiierte Bereich unterscheidet sich deutlich vom un-lithiierten Bereich.

3.3.1 Aktive und passive Kontrolle der Proben­temperatur

3.3.1.1 Messmodul

Für die Kontrolle der Proben­temperatur wurde der Aufbau mit dem CF-Wellschlauch und der Vierfach-Koaxialdurchführung am oberen Flansch der Aufdampf­anlage verwendet. In die Innenseite der Durchführung wurde eine Stange mit dem Messmodul montiert welche es erlaubt den Abstand der Probe zum Verdampferschiffchen zu variieren.

3.3.1.2 Bestimmung der Diffusionstemperatur bei Variation des Probenabstandes

Bei der Messreihe war es das Ziel die Temperatur an der Probe, die durch das Aufheizen des Verdampferschiffchens bei geringen Entfernungen zur Probe entsteht, während dem Aufdampfprozess zu bestimmen. Das Silizium absorbiert die Wärmestrahlung welche im Infrarot-Bereich liegt wodurch sich die Temperatur der Probe erhöht was den Diffusionskoeffizienten entscheidend beeinflusst (siehe Gleichung 2.17).

Für die Temperaturmessung wurde ein Thermo­element vom Typ-K verwendet. Dabei handelt es sich um einen Draht aus einer Nickel-Chrom-Legierung (99,9:0,1) und einen Draht aus einer Nickel-Aluminium-Legierung (95:5) die an einem Ende miteinander verbunden werden. Dieses Ende wird der zu messenden Temperatur ausgesetzt. Zwischen den nicht verbundenen Enden der Drähte entsteht durch den Seebeck-Effekt eine zur Temperatur proportionale Spannung die mittels spezieller Messschaltung oder geeignetem Messgerät gemessen werden kann. Laut Hersteller­datenblatt liegt der messbare Temperaturbereich zwischen -200°C und $+1300^{\circ}\text{C}$ [42]. Für den Bereich von -40°C bis $+333^{\circ}\text{C}$ wird eine Genauigkeit von $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ angegeben.

In Abbildung 3.8 ist eine Skizze der Aufdampf­anlage mit passiver Temperaturmessung dargestellt. Das Thermo­element wurde zwischen Probe und Schatten­maske fixiert, die freien Drahtenden wurden durch die Koaxial-Durchführung mit einem externen Messgerät verbunden. Als Messgerät wurde ein Keithley 871A Digital Thermometer verwendet welches eine interne Referenzmessung durchführt. Prinzipiell ist die durch den Seebeck-Effekt entstanden Temperaturspannung sofort messbar und auch mit der geringen Verzögerung durch das Thermometer kann eine Steilheit von mehr als 1°C/s angenommen werden. Kritisch bei dieser Messmethode ist der

thermische Kontakt zwischen der Probe und dem Thermoelement. Ist dieser nicht ausreichend gegeben kann sich die Messgeschwindigkeit und Genauigkeit drastisch reduzieren.

Die Proben wurden entlang der $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtung gebrochen, wie im Abschnitt 3.2 beschrieben ohne Si-Kreis im Zentrum gefertigt und vor dem Bedampfen mit HF-Säure von der nativen Oxidschicht befreit.

Eine Probe wurde auf die Messvorrichtung geklebt und die Anlage mit vier Li-Pellets beladen. Der Abstand vom Verdampferschiffchen zur Probe betrug ca. 5cm was in etwa dem Abstand im Blindflansch-Aufbau (Abb.: 3.2) gleich kommt. Mit Hilfe der mobilen Turbomolekularpumpe wurde ein Hochvakuum (HV) mit dem Druck von $1,7 \cdot 10^{-5} \text{mbar}$ erzeugt. Anschließend wurde das Schiffchen für 2min mit 31,5A bei ca. 3V beheizt. Nach 5min wurde die Anlage wieder geöffnet und die Längen der lithiierten Si-Bahnen der Probe nach dem Entfernen der Schattenmaske mit dem Mikroskop vermessen. Ein großer Teil der Li-Beladung war nicht verdampft und befand sich noch in geschmolzener Form auf dem Schiffchen. Die Probe war mit einem dünnen Lithiumfilm im unmaskierten Bereich bedeckt und eine Lithiierung der Bahnen war zu erkennen. Die Temperatur an der Probe erreichte einen Maximalwert von ca. 60°C bei 2min. Nach Abschalten des Heizstromes nahm die Temperatur stetig ab bis diese zum Zeitpunkt des Öffnens der Anlage ca. 40°C betrug.

Nach der Verkürzung der Stange der Messvorrichtung um 10cm betrug der Abstand der Probe zum Verdampferschiffchen 15cm. Die Anlage wurde nach der Reinigung des Schiffchens mit vier Li-Pellets beladen und die Probe auf der Messvorrichtung befestigt. Bei einem Basisdruck von $9 \cdot 10^{-7} \text{mbar}$ und einer gemessenen Starttemperatur von 21°C wurde das Schiffchen für 8min beheizt. Nach 10min wurde die Anlage geöffnet. Aufgrund der nun vergrößerten Entfernung der Probe zum Verdampferschiffchen konnte nur eine geringfügige Erwärmung der Probe um maximal 3°C fest gestellt werden.

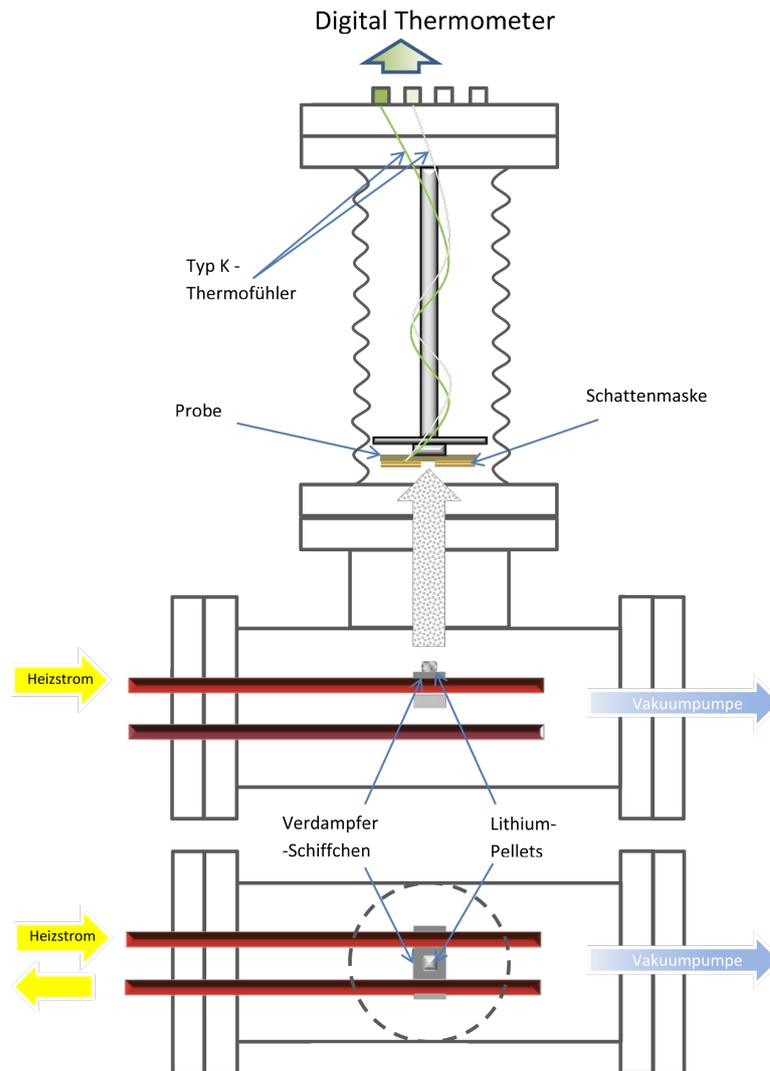


Abbildung 3.8: Schematischer Querschnitt (oben) und Aufsicht (unten) der Aufdampfanlage mit passiver Temperaturmessung. Die über ein Ventil am rechten Flansch angeschlossene Turbomolekularpumpe erzeugt ein Hochvakuum innerhalb der Anlage. Das auf dem Verdampferschiffchen befindliche Lithium wird durch einen Heizstrom zum Verdampfen gebracht. Der Heizstrom wird über die Stromdurchführung am linken Flansch eingespeist. Das Typ-K-Thermoelement ist zwischen der Schattenmaske und der Probe fixiert und misst die an der Probe vorherrschende Temperatur.

3.3.1.3 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei aktiver Variation der Temperatur

Ziel dieses Versuchsaufbaus ist es die Diffusion bei einer definierten Temperatur stattfinden zu lassen. Dazu darf die Wärmeentwicklung der Kupferstäbe und des Schiffchen keine signifikante Auswirkung auf die Probe haben. Des weiteren muss die Probe aktiv auf eine bestimmte Temperatur geheizt und auf dieser gehalten werden. Die für eine genaue Heizung notwendige exakte Temperaturmessung erfolgte in diesem Fall mit einem Pt100-Widerstand.

Der Pt100 ist ein Platin-Widerstandsthermometer welcher als Kaltleiter bei einer Temperaturerhöhung eine Widerstandserhöhung erfährt. Bei 0°C beträgt sein Widerstand R_0 100Ω . Die DIN IEC 751 legt den Widerstand für zwei Bereiche folgend fest.

Von -200°C bis 0°C :

$$R(T) = R_0(1 + AT + BT^2 + C(T - 100^{\circ}\text{C})T^3) \quad (3.1)$$

Von 0°C bis 850°C :

$$R(T) = R_0(1 + AT + BT^2) \quad (3.2)$$

Mit den Koeffizienten:

$$\begin{aligned} A &= +3,9083 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C} \\ B &= -5,775 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \\ C &= -4,183 \cdot 10^{-12}/^{\circ}\text{C} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Aus diesen Formeln kann bei Kenntnis des Widerstandes auf die Temperatur zurück gerechnet werden. Es gibt jedoch auch vorgefertigte Kennlinien und Tabellen mit den berechneten Widerständen für die jeweiligen Temperaturen auf die zurück gegriffen werden kann und ein schnelleres Bestimmen der Temperatur möglich macht.

Als Proben-Heizelement wurde ein flacher Keramik-Widerstand verwendet. Wird an dem Keramik-Widerstand eine Spannung angelegt fließt ein Strom welcher den Widerstand und somit die Probe erwärmt. Die Anschlüsse des Keramik-Widerstandes und des Pt100 wurden mit isolierten Drähten versehen und zur Koaxial-Durchführung geleitet. Von dieser wurden die Pt100-Leitungen über einen Koaxial-4mm Federstecker-Übergangsstück und Laborkabeln mit einem Fluke 83III Multimeter verbunden. Auf gleiche weise wurde der Keramik-Widerstand an ein Labor-Netzteil angeschlossen.

Da das Erwärmen und Abkühlen des Keramik-Widerstands träge verläuft muss mit der Spannung mehrmals nachgeregelt werden um die gewünschte Temperatur zu erreichen und konstant zu halten. Der Keramik-Widerstand selbst wurde auf die Messvorrichtung mit einen Abstand zum Verdampferschiffchen von 15cm aufgeklebt um eine zusätzliche Erwärmung der Probe durch das heiße Verdampferschiffchen zu verhindern. In Abbildung 3.9 ist eine Skizze der Aufdampfanlage mit aktiver Temperaturkontrolle dargestellt.

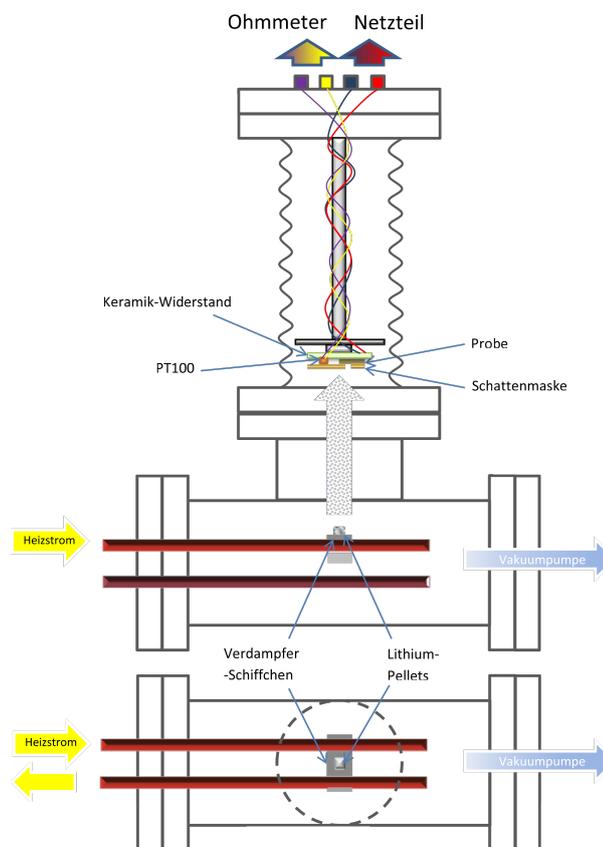


Abbildung 3.9: Schematischer Querschnitt (oben) und Aufsicht (unten) der Aufdampfanlage mit aktiver Temperaturkontrolle. Die über ein Ventil am rechten Flansch angeschlossene Turbomolekularpumpe erzeugt ein Hochvakuum innerhalb der Anlage. Das auf dem Verdampferschiffchen befindliche Lithium wird durch einen Heizstrom zum Verdampfen gebracht. Der Heizstrom wird über die Stromdurchführung am linken Flansch eingespeist. Sowohl die Probe als auch der PT100-Widerstandsthermometer sind auf einem Keramikwiderstand aufgeklebt welcher als aktive Probenheizung fungiert. Mit dem Pt100 wird die Temperatur der Probe kontrolliert.

Die Probe wurde nach einem HF-Dip zusammen mit der Schattenmaske auf den Keramikwiderstand der Messvorrichtung geklebt, die Anlage mit 2 Li-Pellets beladen und anschließend auf einen Basisdruck von $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ abgepumpt. Danach wurde an den Keramikwiderstand eine Spannung von 14V angelegt. Dabei floss eine Strom mit ca. 60mA durch den Widerstand. Gleichzeitig wurde der Widerstand des Pt100 gemessen. Als dieser $138,5\Omega$ erreichte, was einer Temperatur von 100°C entspricht wurde der Heizstrom eingeschaltet. Die Probe wurde 5min beheizt, nach 10min wurde die Schiffchenbeheizung beendet und nach 12min die Anlage geöffnet.

In der Abbildung 3.10 ist der vom Widerstandswert des Pt100s berechnete Temperaturverlauf und der Druckverlauf während des Bedampfungsprozesses dargestellt. Die Temperatur der Probe stieg bis 110°C an sank mit Beendigung der Probenbeheizung auf bis zu 50°C . Im Druckverlauf sind drei kurzfristige Druckanstiege zu erkennen. Der erste konnte auf das Verdampfen des Wassers, welches sich durch die Luftfeuchtigkeit an den Stäben der Stromdurchführung und dem Verdampferschiffchen anlegt, zurück geführt werden. Beim zweiten Anstieg wurde der Schmelzpunkt des Lithiums erreicht. Nach 5min kam es nochmals zu einen kurzfristigen Druckanstieg welcher auf das nahezu vollständige Verdampfen des Lithiums hinweist. Es zeigte sich das nach 2min ausreichend viel Lithium für die Lithiierung der Bahnen zur Verfügung stand sodass die Diffusionsdauer 10min betrug. Nach dem Öffnen der Anlage befand sich nur noch ein dünner Lithiumfilm an vereinzelt stellen des Verdampferschiffchens. Der größte Teil des Lithiums war verdampft.

Dieses Experiment wurde nochmals für 100°C und zwei mal für 50°C wiederholt. Der für die 50°C analoge Widerstandswert des PT50 beträgt $119,4\Omega$. Dieser wurde mit 8,8V und ca. 40mA am Keramikwiderstand erreicht.

Nach dem Öffnen der Anlage wurden die Proben unter einem optischen Mikroskop fotografiert und die Bilder anschließend mit einem Bildbearbeitungsprogramm vermessen und die Diffusionslängen bestimmt. Es wurde das digitale Stereo-Mikroskop Leica DM 6000 M mit dem zugehörigen Bildverwaltungsprogramm IM 500 verwendet da hier das Mikroskop die Information über die realen Abmessungen des Fotos in der Bilddatei speichert und das Programm beim Vermessen des Bildes auf die Information zurückgreifen kann. So sind Messungen der Diffusionslängen mit einer Genauigkeit von ca. $1\mu\text{m}$ möglich.

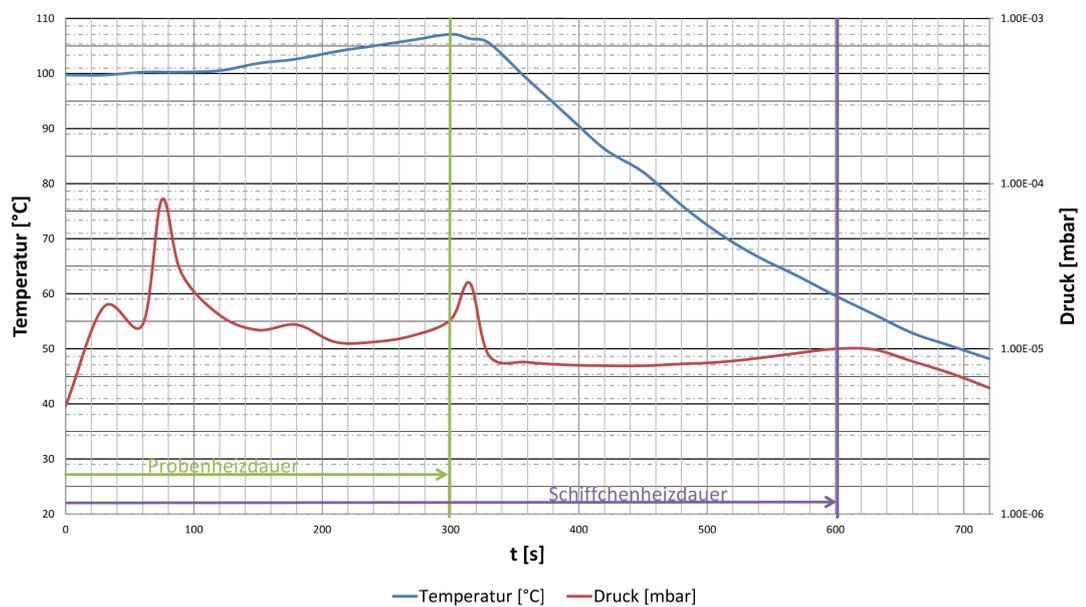


Abbildung 3.10: Der Temperatur und Druckverlauf des Aufdampfprozesses einer Probe im Aufdampfanlagen-Aufbau mit aktiver Temperaturkontrolle. Im Druckverlauf sind drei typische Anstiege zu erkennen. Der Erste wird durch das Abdampfen des sich in der Anlage befindlichen Wassers verursacht. Beim Zweiten beginnt das Lithium zu schmelzen. Nach dem dritten Druckanstieg ist das Lithium nahezu vollständig verdampft.

3.4 Experimente zur Bestimmung der Anisotropie der Lithium Diffusion in Silizium

Die obere Siliziumschicht des verwendeten SOI-Wafers weist eine (100)-Orientierung auf und der Wafer wurde entlang der $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtung in kleine Probenstücke geteilt. Abbildung 3.11 zeigt die somit auf der Probe vorhandenen Kristallrichtungen in $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$.

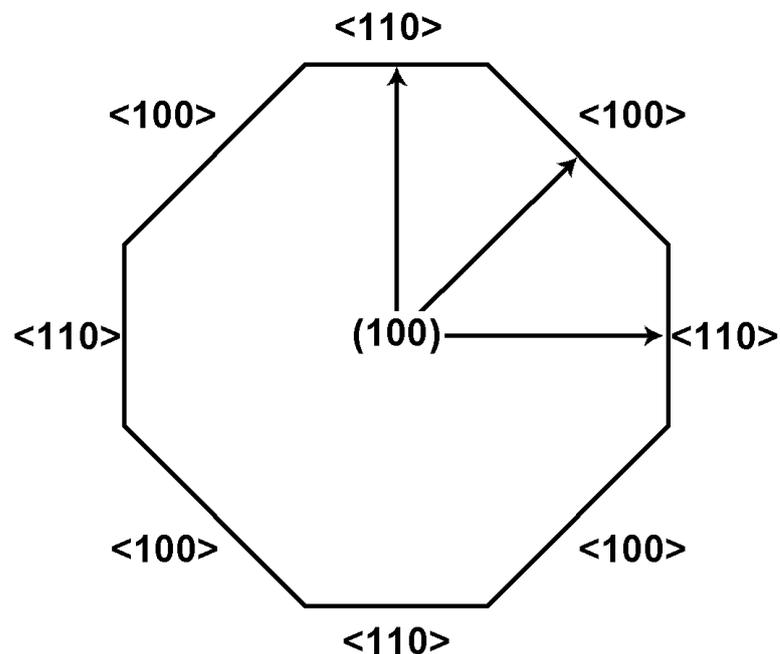


Abbildung 3.11: Bei einer (100) Orientierung des Wafers befinden sich die $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtungen um 45° versetzt zu den $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtungen. Bei den verwendeten Proben sind die Kanten in $\langle 110 \rangle$ orientiert.

Die in Abschnitt 3.2.2.1 beschriebene Probenstruktur ermöglicht mit Hilfe der Siliziumbahnen einzelne Kristallrichtungen auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit für Lithium zu untersuchen. Die Anordnung der Bahnen mit der zentralen Lithiumquelle in der Mitte gewährleistet die simultane Messung der lithiierten Si-Bahnbereiche. Abbildung 3.12 zeigt die unterschiedlichen Diffusionslängen einer Probe im Bereich um die $\langle 100 \rangle$ -Richtung.

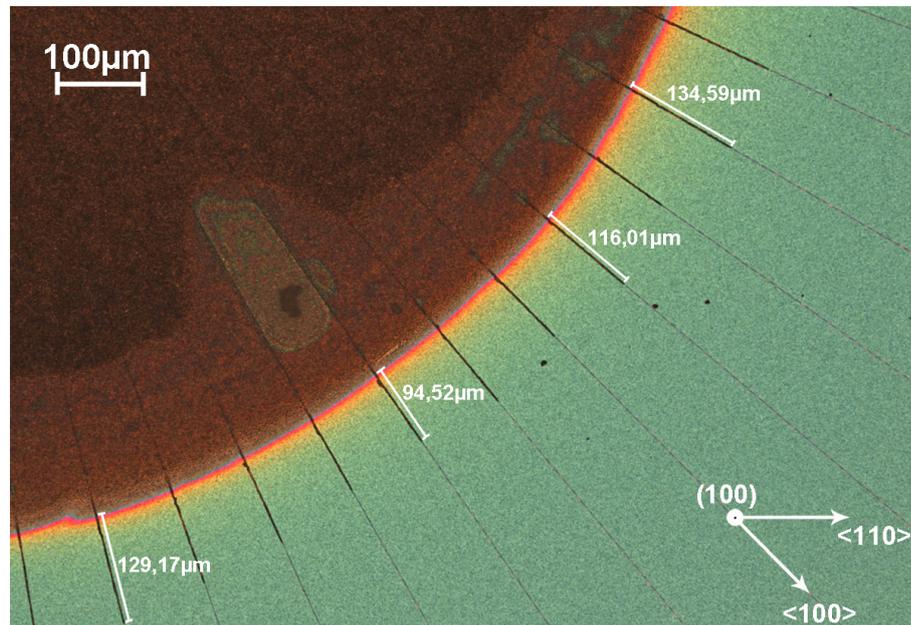


Abbildung 3.12: *Mikroskopaufnahme eines Teilabschnittes einer lithiierten Probe zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Lithium Diffusion in Silizium. Das Bild zeigt die lithiierten Bahnen mit den Winkeln von 110° bis 165° . In 135° liegt die $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtung von Silizium. Es sind deutlich die unterschiedlichen Diffusionslängen der verschiedenen Bahnen zu erkennen.*

Trägt man die Diffusionslängen der einzelnen Bahnen in einem Polardiagramm über die Winkel der jeweiligen Bahnen auf, so ist eine mögliche Anisotropie der Diffusion von Lithium in der strukturierten Si-Schicht erkennbar.

3.5 Elektrische Charakterisierung

Ziel des Experimentes ist die Bestimmung des elektrischen Widerstandes von lithiiertem Silizium. Abbildung 3.4 zeigt das verwendete Probenlayout. Das Lithium soll ausgehend vom mittleren Teil der Si-Streifen eindiffundieren und diesen in Richtung der beiden Enden des Streifens lithiieren. Danach soll eine Vierpunkt-Messung am Spitzenmessplatz vorgenommen werden.

Die Vierpunkt-Messung benötigt wie ihr Name sagt vier Messspitzen die mit Hilfe eines Analysator Ströme bzw. Potentiale in die Probe einprägen und/oder messen können. Abbildung 3.13 zeigt eine Skizze der Messanordnung. Die zwei äußeren Messspitzen liegen jeweils auf den beiden nicht-lithiierten Enden des Si-Streifens. Sie dienen zum Einprägen des Stroms welcher bei einer Messspitze schrittweise erhöht wird während die Zweite auf 0V gehalten wird. Die inneren beiden Messspitzen liegen im lithiierten Bereich des Streifens. Der Strom an ihnen wird konstant auf Null gehalten wodurch keine Spannung an diesen Messspitzen abfällt. Die Potentialdifferenz welche sich zwischen den inneren Messspitzen einstellt kann durch den eingepprägten Strom dividiert werden um den elektrischen Widerstand zwischen den Messspitzen zu berechnen. Die Kontaktwiderstände werden separiert und fließen nicht in die Messung ein.

Der p-dotierte Si-Streifen ist in der Mitte durch die Lithiierung stark n-dotiert und bildet mit der SiO_2 -Schicht und dem Bulk-Silizium als Gate, einen überdimensionalen Metall-Oxid-Feldeffekttransistor. Um einen Body- bzw. Back-Gate-Effekt zu vermeiden wird die untere Schicht des SOI-Wafers auf 0V gehalten. Durch ein Potential an dieser Schicht könnte sie als Gate die Ladungsträger im Si-Streifen beeinflussen und somit dessen Widerstand verändern. Deshalb wurde der metallische Probenteller auf dem die Probe aufliegt mit der äußeren Messspitze deren Potential auf 0V gehalten wird verbunden.

Die zu maskierenden Bereiche der Probe werden mit Klebestreifen abgeschattet. Nach dem Bedampfungsprozess werden die Klebestreifen wieder abgezogen um ein Kontaktieren mit den Messspitzen möglich zu machen. Frühere Experimente zeigten das die Klebestreifen als Barriere für das aufgedampfte Lithium dienen jedoch eine Diffusion und Lithiierung unter den Klebestreifen ungehindert statt finden kann und die lithiierten Silizium-Bereiche durch das Abziehen der Streifen nicht beschädigt werden.

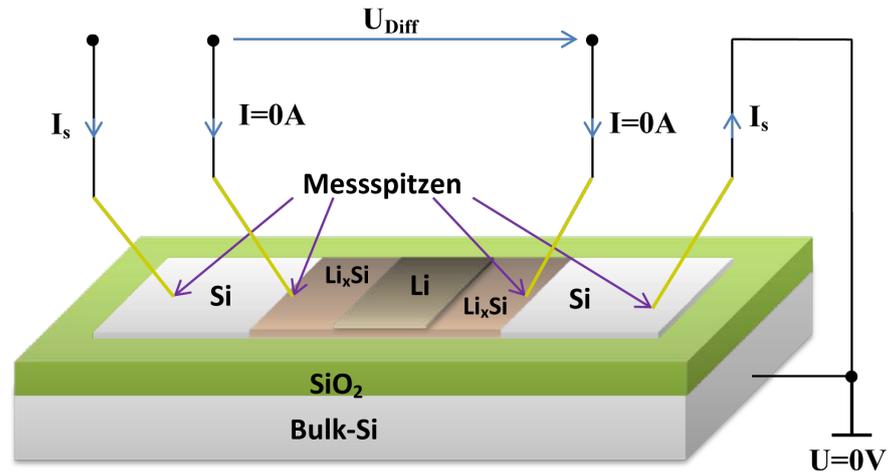


Abbildung 3.13: Schematische Skizze der Vierpunkt-Messung an einem lithiierten Si-Streifen. Über die linke äußere Messspitze wird ein Strom I_s in den linken nicht-lithiierten Bereich des Siliziumstreifens eingeprägt welcher über den lithiierten Bereich des Streifens zur rechten äußeren Messspitze fließt. Diese liegt am rechten nicht lithiierten Ende des Streifens auf und wird auf ein Potential von 0V gehalten. Die inneren beiden Messspitzen liegen bei den lithiierten Bereichen auf. Zwischen ihnen wird die für die Widerstandsbeurteilung notwendige Potentialdifferenz U_{Diff} gemessen. Um einen Spannungsabfall an den inneren Messspitzen zu verhindern werden sie stromfrei gehalten. Zur Vermeidung eines Back-Gate-Effekts wird das Bulk-Silizium auf ein Potential von 0V gelegt.

Nach einem HF-Dip wurde ein Si-Streifen für Referenzmessungen komplett mit einem Klebestreifen abgeschattet. In der Mitte der drei restlichen Si-Streifen wurde ein ca. $500\mu m$ breiter Bereich von den Klebestreifen frei gelassen. Die Aufdampfanlage wurde mit zwei Lithium-Pellets beladen und die Probe auf die Innenseite des Blindflansches geklebt. Anschließend wurde die Anlage geschlossen und mit der Vakuumpumpe auf $1,6 \cdot 10^{-5} mbar$ abgepumpt. Das Verdampferschiffchen wurde für 10min beheizt und die Anlage anschließend geöffnet. Nach dem Bedampfen befand sich auf der Probe ein dichter silbriger Lithiumfilm und nach Abziehen der Klebestreifen konnten unter dem Mikroskop, vom unmaskierten Bereich ausgehend, $170\mu m$ lange lithiierte Zonen beobachtet werden (Abb.: 3.14). Die Längenbestimmung erfolgte erst nach den elektrischen Messungen.

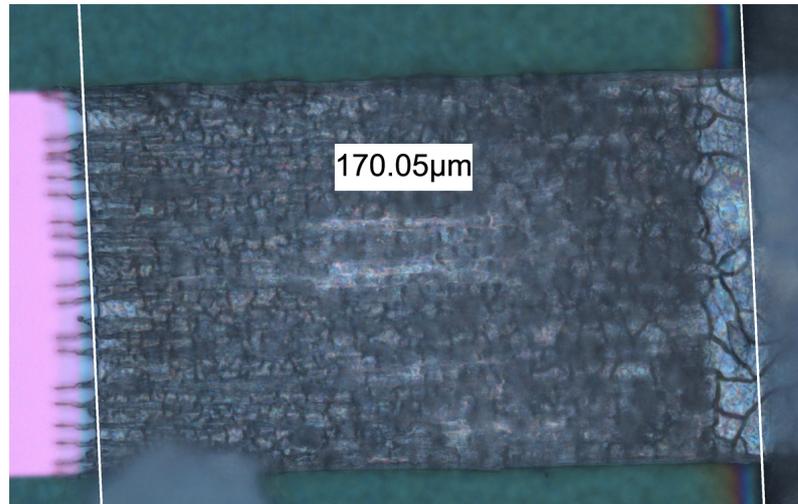


Abbildung 3.14: *Der unter die Schattenmaske diffundierte Bereich eines lithiierten Si-Streifens für die elektrische Charakterisierung des Lithiumsilicids. In diesem Bereich wurden die inneren Messspitzen für die Vier-Punkt-Messung aufgesetzt.*

Bei der Charakterisierung wurde ein Strom von $-10\mu A$ bis $+10\mu A$ in $200nA$ Schritten mit einer der äußeren Messspitzen in den Si-Streifen eingepreßt. Durch Absenken des Probenhalters und darauf folgenden Anheben mit dem benachbarten lithiierten Si-Streifen bzw. Referenzstreifen unter den Messspitzen konnten weitere Messungen oder Referenzmessungen am nicht bedampften Si-Streifen mit den gleichen Abständen zwischen den Messspitzen durchgeführt werden.

3.6 Lithium Diffusion in VLS gewachsenen Nanowires

Abbildung 3.15 zeigt den skizzierten Versuchsablauf der Lithium Diffusion in VLS gewachsenen Si-Nanowires. Ein unmaskierter Bereich der Probe wird mit Lithium bedampft von dem es dann über das Substrat in den maskierten Bereich der Probe diffundiert und die darauf befindlichen NWs lithiiert. Der Abstand der Probe zum Verdampferschiffchen beträgt 5cm damit die beim Aufdampfprozess entstehende Wärme die Diffusion des Lithiums ins Silizium beschleunigt. Anschließend werden die lithiierten NWs im SEM untersucht.

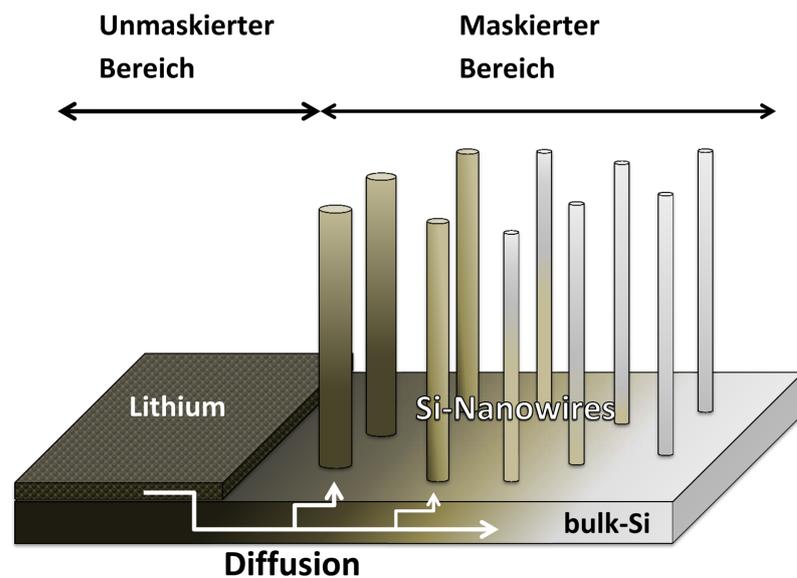


Abbildung 3.15: Schematische Skizze des Versuchsablaufs der Lithium Diffusion in VLS gewachsenen Si-Nanowires. Mit Hilfe einer Schattenmaske wird ein Teil der mit NWs bewachsenen Si-Probe mit Lithium bedampft. Von dort diffundiert das Lithium über das Si-Substrat in die NWs und lithiiert diese.

3.6.1 Vorbereitung der Probe und Bedampfung mit Lithium

Als Probe diente ein Stück eines Silizium-Wafers auf welchem per VLS-Verfahren monokristalline Si-Nanowires gewachsen wurden. Als Katalysatoren dienten 80nm große Goldpartikel welche in einer 1:50 Isopropanol-Verdünnung gelöst sind und auf die Probe aufgetropft werden. Die Probe wurden im NW-Ofen unter einer Helium-Atmosphäre bei 15mbar auf 530°C aufgeheizt. Anschließend wurden die NWs 30 Minuten bei 530°C, 10sccm H_2 und 100sccm SiH_4 bei 15mbar gewachsen. Die NWs zeigten einen Durchmesser zwischen 50nm und 120nm (Abb.: 3.16).

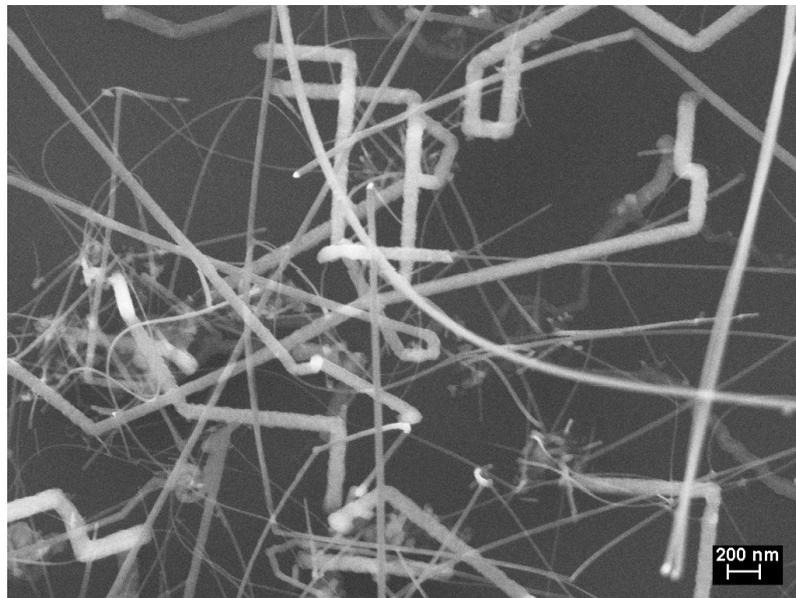


Abbildung 3.16: SEM Aufnahme von VLS gewachsenen Si-Nanowires. Als Katalysator wurden 80nm Goldkolloide und als Substrat p-dotiertes Silizium verwendet. Die NWs zeigen einen Durchmesser zwischen 50nm und 120nm.

Als Schattenmaske wurde eine Aluminiumfolie verwendet welche mit einem Skalpell zurecht geschnitten und über einen Teil der Probe gefaltet. Um eine möglichst dünne Lithiumschicht zu erzeugen wurde die Anlage mit nur einem Li-Pellet beladen. Der Bedampfungsprozess fand bei einem Druck von $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ statt. Nach einer Minute war der größte Teil und nach 5min der Rest des Lithiums verdampft. Nach 10min wurde der Heizstrom gestoppt und die Anlage geöffnet. Anschließend wurde die Schattenmaske entfernt und die Probe im SEM untersucht.

Kapitel 4

Resultate & Diskussion

4.1 Ergebnisse der Messungen zur Lithium Diffusion in Silizium

4.1.1 Grundlegende Effekte bei der Lithium Diffusion in Silizium

Nach der Bedampfung einer Probe zeigt diese eine silbrig glänzende Lithiumschicht. An der Atmosphäre färbt sich diese innerhalb einer Minute schwarz und verblasst zunehmend mit einer Färbung ins Weiße was auf die Reaktion des Li mit der Atmosphäre zurückzuführen ist (siehe Abschnitt: 2.3.2.2). In Vorversuchen konnte gezeigt werden das sobald die Probe der Atmosphäre ausgesetzt ist, die Diffusion sofort zum Erliegen kommt.

Abbildung 4.1 zeigt SEM-Aufnahmen des Querschnitts einer lithiierten Si-Bahn. Es fand eine vom Substrat weg gehende Expansion des Volumens der Bahn statt. Die Struktur der Bahn erscheint schwammartig mit einem dichten Kern in Form eines Dreiecks. Da die Probe in Kontakt mit der Atmosphäre war kann von einer Oxidation bzw. Nitridierung der lithiierten Bahn ausgegangen werden. Bei der Reaktion von Lithium mit Wasser aus der Luftfeuchtigkeit wird Wasserstoff frei gesetzt das die pilzartige Ausformung der Bahn verursacht haben könnte. Es konnte nicht bestimmt

werden ob in den Kern kein Lithium diffundierte oder ob der Oxidationsprozess nicht bis in den Kern vordringen konnte. Der größte Teil der Bahn wurde auf jeden Fall lithiiert.

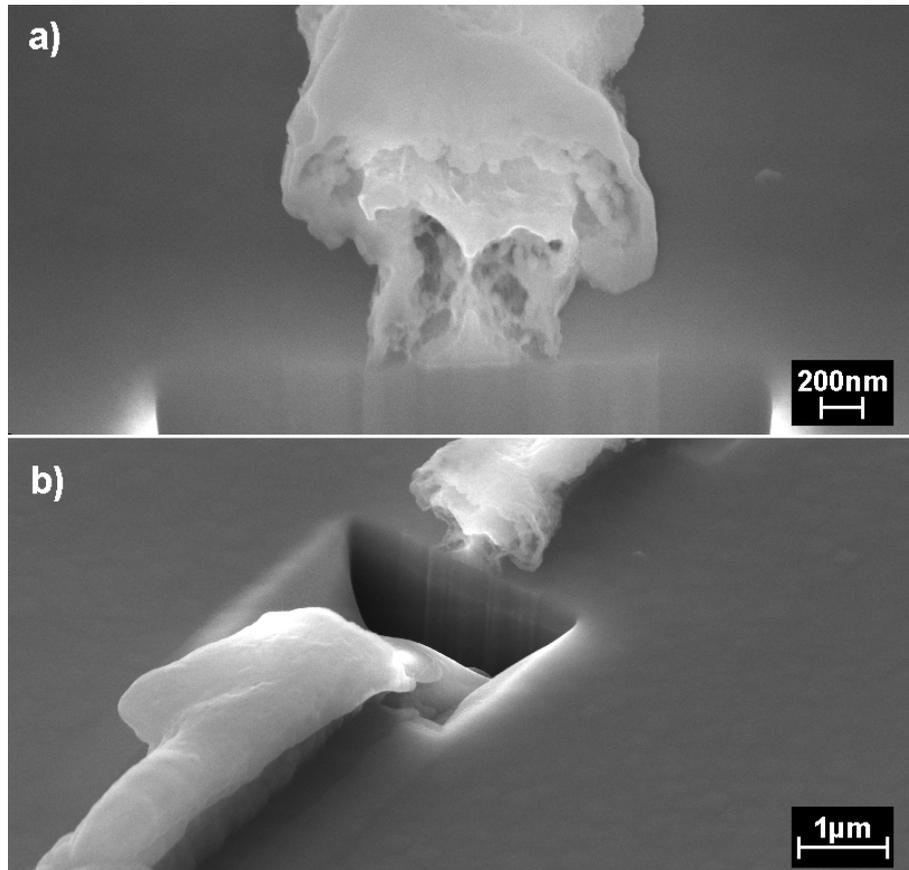


Abbildung 4.1: SEM Aufnahme des Querschnittes einer lithiierten Si-Bahn.
a) Der Querschnitt der lithiierten Bahn zeigt eine starke Volumenvergrößerung mit schwammartiger Struktur und einen dichten dreieckigen Kern.
b) Die lithiierte Bahn an welcher der Einschnitt vorgenommen wurde. Der Querschnitt wurde durch FIB-cross-sectioning hergestellt.

4.1.1.1 Bestimmung der Diffusionslänge

Zur Bestimmung der Diffusionslänge muss die Länge der lithiierten Si-Bahn genau bestimmt werden. In Abbildung 4.2 wird anhand eines Beispiels die Bestimmung der Diffusionslänge gezeigt. Als Diffusionslänge wurde die Grenze zwischen lithiierten und nicht lithiierten Bereich der Bahn bis zu einer charakteristischen Grenze gewählt. Diese charakteristische Grenze ergibt sich durch die Lichtbrechung in unterschiedlichen Farben je nach Schichtdicke des aufgedampften Lithiums. Am Übergang vom maskierten Bereich zum unmaskierten Bereich bildet sich eine regenbogenartig gefärbte Zone da der Lithiumdampf auch unter die Schattenmaske wandert wenn diese nicht vollständig an der Probenoberfläche aufliegt. Die Dicke der aufgedampften Lithiumschicht nimmt, je weiter sie unter der Schattenmaske liegt, stetig ab. Als charakteristische Messgrenze kann nun eine Farblinie oder ein Übergang zwischen zwei Farblinien gewählt werden. In der Abbildung 4.2 wurde die grüne Farblinie als charakteristische Grenze gewählt.

Durch diese Messmethode kann ein potentieller Fehler bei der Bestimmung der absoluten Diffusionslänge entstehen. Die maximale Diffusionslänge der Li-Ionen kann weiter als die lithiierten Bereiche der Bahnen sein. Dieser Fehler ist für alle Bahnen einer Probe identisch wodurch sich dieser nicht auf die Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Diffusion auswirkt. Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten gewährleistet diese Messmethode eine einheitliche minimale Diffusionslänge welche der für die Lithium-Ionen-Batterie relevanten Lithiierung des Siliziums gleich kommt.

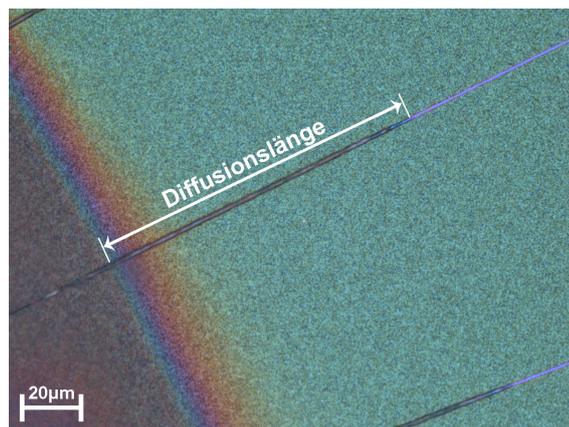


Abbildung 4.2: Mikroskopaufnahme einer teilweise lithiierten Si-Bahn ausgehend vom aufgedampften Lithium Bereich. Als charakteristische Messgrenze wurde die grüne Farblinie gewählt. Die zweite Grenze ist der Übergang vom lithiierten zum nicht lithiierten Bereich der Bahn.

4.1.1.2 Verarmung der Lithiumschicht im Bereich der Silizium-Bahnen

Bei längeren Diffusionszeiten ist wie in Abbildung 4.3 ersichtlich eine Verarmung des Lithiums im Bereich um die Bahnen zu erkennen. Besonders am Rand des aufgedampften Lithiumbereichs wo die Bahnen heraus ragen ist die Verarmung gut zu erkennen. Das in die Bahnen diffundierende Lithium wird aus der Lithiumschicht in der Umgebung der Bahnen bezogen. Durch die geringere Schichtdicke erscheint die verarmte Lithiumschicht heller als die restliche Lithiumschicht.

In Abbildung 4.4 wurde zur Verifikation dieser Erkenntnis ein Teil einer Probe mit einer Fotolackschicht überzogen. Diese diente nach dem darauf folgenden Bedampfen der Probe als Diffusionsbarriere für das Lithium. Nur aus dem unmaskeierten (Fotolack freien) Bereich gelangte das Lithium in die Bahnen. Die Diffusion führte schließlich zu der Verarmung der Lithiumschicht um die Bahnen im unmaskeierten Bereich.

Je nach Bedampfungszeit und der verwendeten Anzahl an Li-Pellets ist diese Verarmung unter dem Mikroskop besser oder schlechter zu erkennen. Eine zu geringe aufgedampfte Menge an Lithium neigt zu einer starken Verarmung. Der Übergang von den unter dem Mikroskop dunkelbraun erscheinenden dickeren Li-Schichten zu den hellbraunen dünneren Schichten kann ebenfalls als charakteristische Grenze zur Vermessung der Diffusionslänge für die Bestimmung der Anisotropie der Diffusion verwendet werden wenn sie für die ganze Probe einheitlich verläuft. Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist sie jedoch nicht geeignet da sie im bedampften Bereich der Probe liegt und somit überhöhte Werte für die Diffusionslängen vorliegen.

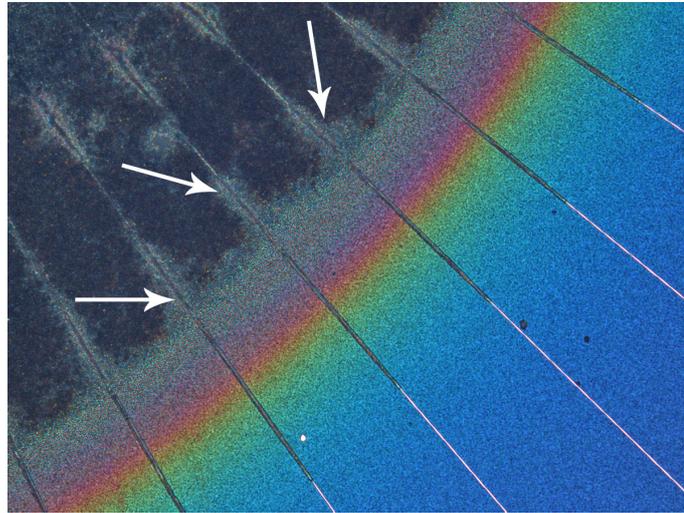


Abbildung 4.3: Mikroskopaufnahme einer bedampften Probe zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Lithium Diffusion in Silizium. Am Rand des unmaskierten Bereiches, im Besonderen um die Bahnen, kommt es zu einer Verarmung des Lithiums. Diese ist je nach Schichtdicke des Lithiums besser oder schlechter zu erkennen. Bei kurzen Aufdampfzeiten oder langen Diffusionszeiten sind die verarmten Bereiche besonders ausgeprägt.

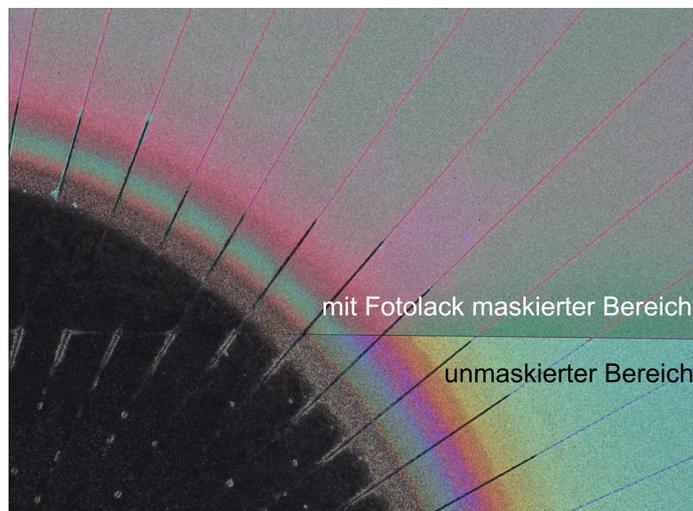


Abbildung 4.4: Mikroskopaufnahme einer bedampften Probe zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Lithium Diffusion in Silizium. Die Probe wurde vor dem Bedampfen im oberen Bereich mit Fotolack beschichtet. Das für den Diffusionsprozess benötigte Lithium diffundiert vom nicht maskierten Teil aus in die Probe was an der Verarmung der Lithiumschicht an den Bahnen im unmaskierten Bereich zu erkennen ist.

4.1.1.3 Auswirkung der Bedampfungsdauer auf die Diffusion ohne aktive Probenheizung

Die Abbildung 4.5 zeigt das Polardiagramm für die Lithium Diffusion als Funktion der Aufdampfzeit. Die Versuche zeigten das für die Diffusionslängen die Heizdauer des Verdampferschiffchens von entscheidender Bedeutung ist. Die dabei entstehende Temperatur beeinflusst die Diffusion maßgeblich. Die Diffusionslänge hängt bekanntlich einerseits von dem Diffusionskoeffizienten ab, in welchem die Temperatur mit eingeht, und andererseits von der Diffusionszeit. Da nur während des Aufdampfens eine erhöhte Temperatur auf die Probe wirkt kann die Zeit während das Verdampferschiffchen beheizt wird als Diffusionszeit betrachtet werden. Die Zeitdauer welche sich die Probe nach dem Bedampfen noch im Vakuum der Anlage befand hatte keinen messbaren Einfluss auf die Diffusionslängen. Abbildung 4.6 zeigt das sowohl eine dreißig minütige als auch eine dreitägige Verweildauer bei Raumtemperatur die nahezu gleichen Diffusionslängen über $100\mu m$ aufweist. Daraus lässt sich ableiten das bei Raumtemperatur eine Diffusion von Lithium in Silizium sehr langsam messbar stattfindet.

Einmal im Kontakt mit der Atmosphäre scheint die Diffusion des Lithiums im Silizium gestoppt zu sein. Ein nachträgliches Erhitzen der Proben auf $200^{\circ}C$ für 10min auf einer Heizplatte zeigte keine nachträgliche Verlängerung der Diffusionslängen.

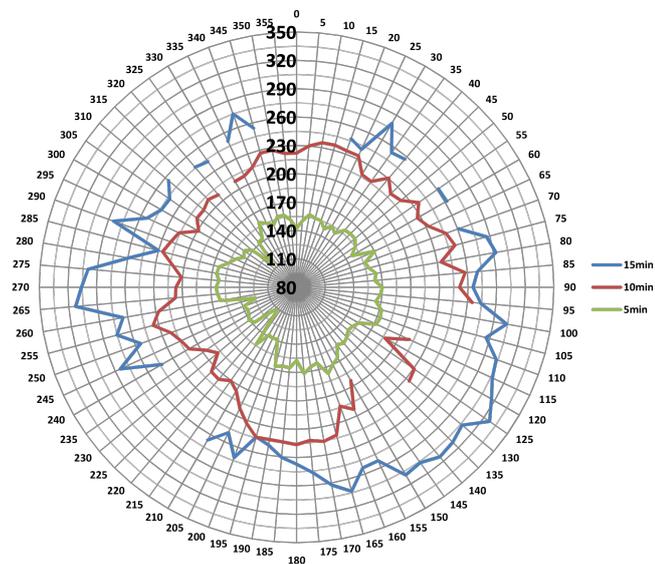


Abbildung 4.5: Polardiagramm dreier Proben mit unterschiedlich langen Bedampfungszeiten. Als charakteristische Grenze wurde für alle drei Proben der Übergang von der dunkelbraunen zur hellbraunen Li-Schicht verwendet. Die Diffusionslängen sind in μm angegeben.

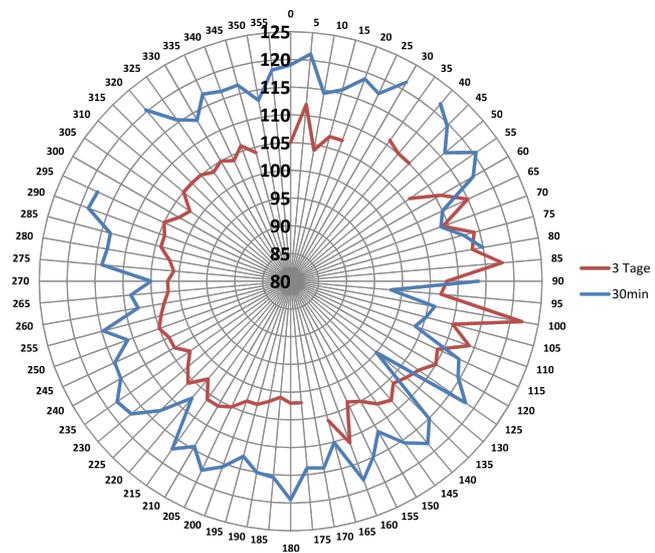


Abbildung 4.6: Polardiagramm zweier Proben mit unterschiedlichen Verweilzeiten in der evakuierten Aufdampfanlage. Beide Proben wurden für ca. 5min mit Lithium bedampft. Eine Probe nach dem Bedampfen 30min im Vakuum der Aufdampfanlage gelassen. Die andere Probe wurde 3 Tage in der Anlage gelassen. Zur Diffusionslängenbestimmung wurde bei beiden Proben die grüne Linie als charakteristische Grenze verwendet. Die Diffusionslängen sind in μm angegeben.

4.1.1.4 Vergleich der Diffusionslängen von Lithium in zwei- und dreidimensionalen Silizium Nanostrukturen

Bei einem Aufdampfversuch wurde zusätzlich zu einer Probe für die Bestimmung der Richtungsabhängigkeit ein Stück SOI-Wafer mit einer Lackmaske als Referenzprobe in die Li-Aufdampfanlage eingeschleust. Dieses Stück war bis auf eine $100\mu\text{m}$ breite Linie vollkommen mit Fotolack überzogen. Während auf der eigentlichen Probe eine maximale Diffusionslänge von $175\mu\text{m}$ gemessen wurde zeigte die Referenzprobe eine Anhebung des Lackes auf einer Länge von ca. $46\mu\text{m}$, ausgehend vom unmaskierten Bereich (Abb.: 4.7). Die Anhebung des Lackes erfolgte durch die Li-Diffusion in die Siliziumschicht und damit verbundene Volumenvergrößerung des Lithiumsilicids. Bei gleicher Diffusionszeit zeigte die Probe zur Bestimmung der Anisotropie eine um den Faktor vier größere Diffusionslänge als die Referenzprobe.

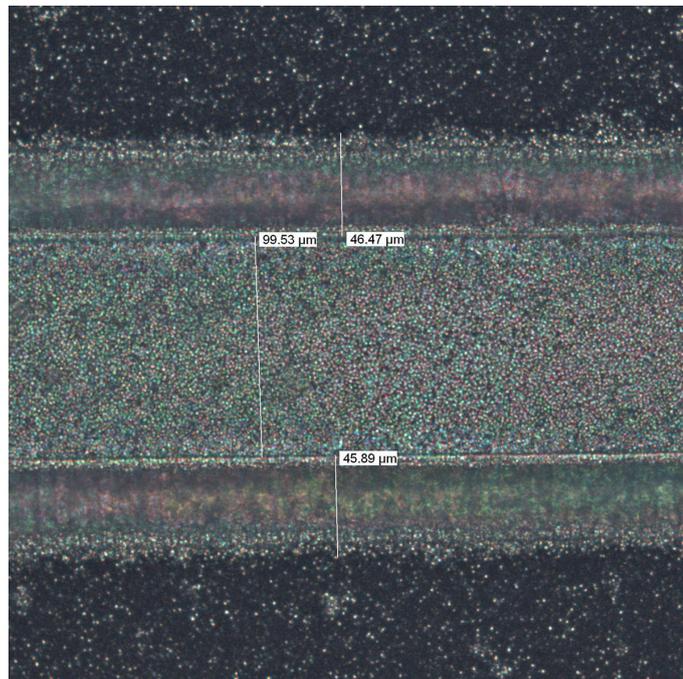


Abbildung 4.7: Ein SOI-Wafer mit Lackmaske und einer $100\mu\text{m}$ unmaskierten Linie. Das Lithium diffundiert unter dem Lack und hebt durch die Volumsvergrößerung die Lack-schicht an.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Lithium in Silizium

Um den Effekt der Wärmeentwicklung von den Heizelementen der Aufdampfanlage auf die Diffusion des Lithiums in der Probe zu minimieren wurde ein Versuchsaufbau, wie in Abschnitt 3.3.1.3 beschrieben verwendet. Der Proben-Verdampferschiffchen-Abstand betrug 15cm und die Probe wurde aktiv beheizt.

Zur genauen Bestimmung des Diffusionskoeffizienten sind entsprechend den Gleichungen 2.17 und 2.14 die exakte Temperatur während der Diffusion, die exakte Diffusionslänge und mehrere Materialparameter notwendig. Eine Abschätzung des Diffusionskoeffizienten ist mit Hilfe der Random-Walk-Theorie durchaus möglich und wird in diesen Abschnitt durchgeführt.

Aus dem Temperatur- und Druckverlauf der Proben bei ca. 100°C (siehe Abb.: 3.10) kann von einer Diffusionszeit von 10min ausgegangen werden. Die maximale gemessene Diffusionslänge betrug auf beiden Proben 200 μ m. Rechnet man mit der Diffusionszeit von 10min so erhält man für 200 μ m einen Diffusionskoeffizienten von $D = 6,667 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s} = L^2/t = (0,02\text{cm})^2/600\text{s}$ für die Temperatur rund um die 100°C.

Für die Proben bei ca. 50°C können als Diffusionszeit wieder 10min angenommen werden. Mit der maximalen gemessenen Diffusionslänge von 130 μ m bei beiden Proben erhält man einen Diffusionskoeffizienten von $D = 2,817 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s} = L^2/t = (0,013\text{cm})^2/600\text{s}$ bei ca. 50°C.

4.1.3 Ergebnisse zur Anisotropie der Lithium-Diffusion in Silizium

In Abbildung 4.8 ist ein Polardiagramm und eine Mikroskopaufnahme einer Probe zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Lithium Diffusion in Silizium dargestellt. Die Bedampfung wurde bei 60°C für ca. 8min vorgenommen. Die Bahnen sind im unmaskierten Bereich der Probe durch die Lithiumschicht vollkommen verdeckt. Am Rand des maskierten Bereiches ist eine geringfügige Verarmung der Lithiumschicht erkennbar. Die Längen der durch die Lithiierung verdickten Bereiche sind im Bereich von 85-140 μm wobei als charakteristische Grenze die gelbe Farblinie gewählt wurde. Die Bahnen zeigten im Bereich der $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtungen eine nahezu konstante Diffusionslänge zwischen 130 und 140 μm und eine Verringerung der Diffusionslängen auf 85 bis 100 μm bei 35°, 125°-150°, 230° sowie 315°, alle in Nähe der $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtungen von Silizium. Somit ergab sich eine Erhöhung der Diffusionslängen um 50% in $\langle 110 \rangle$ im Gegensatz zur $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtung.

Sowohl lange Diffusionszeiten als auch das Aufdampfen einer zu dünnen Schicht begünstigen die starke Verarmung der Lithiumschicht. Auch eine dezentrale Platzierung der Schattenmaske auf der Probe kann das Polardiagramm beeinflussen da manchen Bahnen mehr Lithium für die Diffusion zur Verfügung steht als anderen.

Abbildung 4.9 zeigt das Polardiagramm der Diffusionslängen und eine Mikroskopaufnahme einer weiteren Probe. Die Probe weist zwar eine starke Anisotropie auf, es sind jedoch die Unterschiede zwischen den Diffusionslängen in verschiedenen Kristallrichtungen weniger stark ausgeprägt. Die Mikroskopaufnahme der Probe zeigt eine starke Verarmung der für 10min bei 100°C aufgedampften Lithiumschicht. Durch die Lithium Mangelerscheinungen an einzelnen Bahnen und der somit beeinträchtigten Diffusion an diesen kommt es zu einer Verzerrung des Polardiagrammes. Die größten Diffusionslängen wurden bei den Bahnen zwischen 210° und 235° gemessen. Nach dem Polardiagramm in Abbildung 4.8 würden hier kurze Diffusionslängen erwartet werden. Anscheinend wurde in diesem Bereich, im Gegensatz zu den Anderen, die Diffusion besonders stark begünstigt. Die sich bei 225° befindliche Bahn in $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtung weist jedoch wieder eine Verkürzung zu ihren Nachbarbahnen auf was sich mit dem vorigen Ergebnis der Anisotropie deckt.

Läuft die Diffusion des Lithiums in alle Si-Bahnen unter gleichen Voraussetzungen ab so ist die Anisotropie der Diffusion eindeutig zu erkennen. Lithium diffundiert in die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen schneller als in die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen von Silizium. Die Bahnen welche genau in die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen zeigen weisen besonders kurze Diffusionslängen auf.

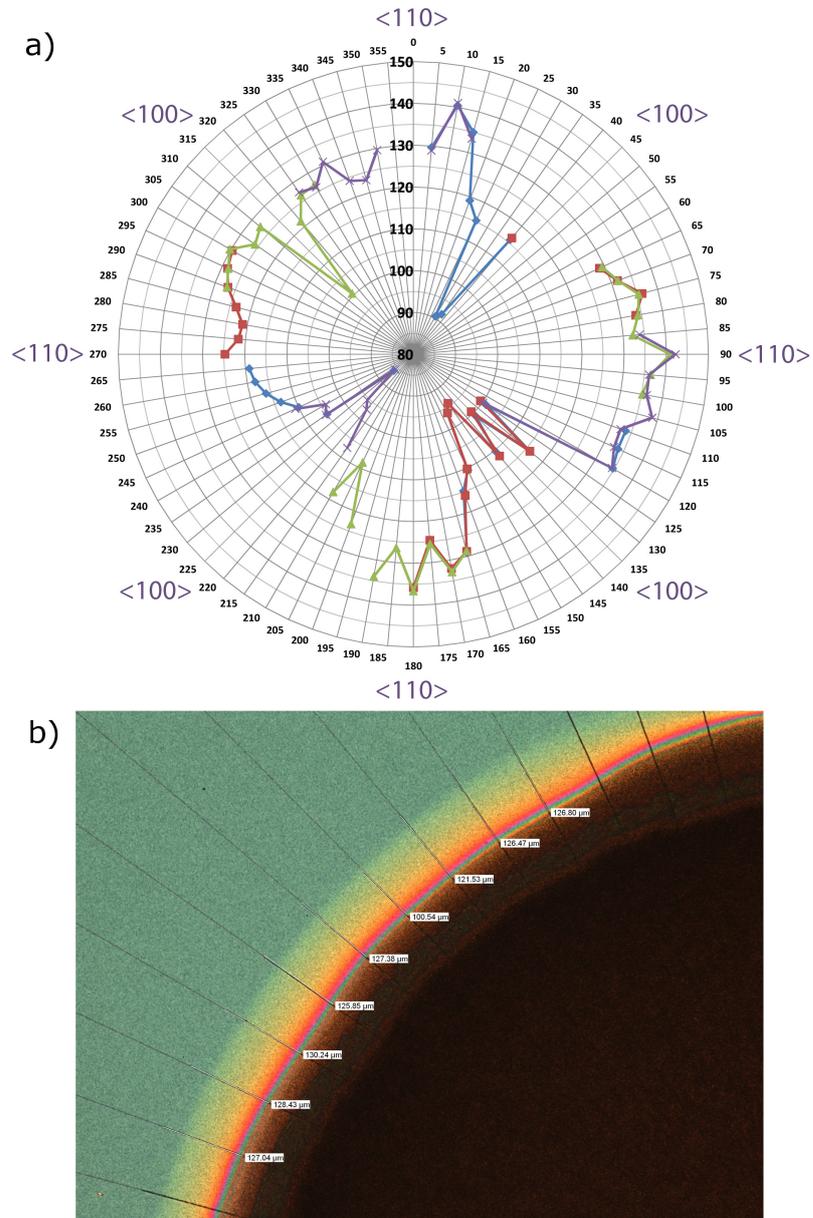


Abbildung 4.8: a): Polardiagramm einer Probe zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Lithium Diffusion in Silizium mit den Diffusionslängen in μm . Die Kristallrichtungen $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ sind bei auftretenden Winkeln gekennzeichnet. Im Bereich der $\langle 110 \rangle$ Kristallrichtungen betragen die Diffusionslängen $130\text{-}140\mu\text{m}$ während im Bereich der $\langle 100 \rangle$ Richtungen $85\text{-}100\mu\text{m}$ gemessen wurden.

b): Mikroskopaufnahme der bei 60°C bedampften Probe. Im Bildausschnitt sind die vermessenen lithiierten Bahnbereiche zu erkennen. Als charakteristische Grenze wurde die gelbe Linie gewählt.

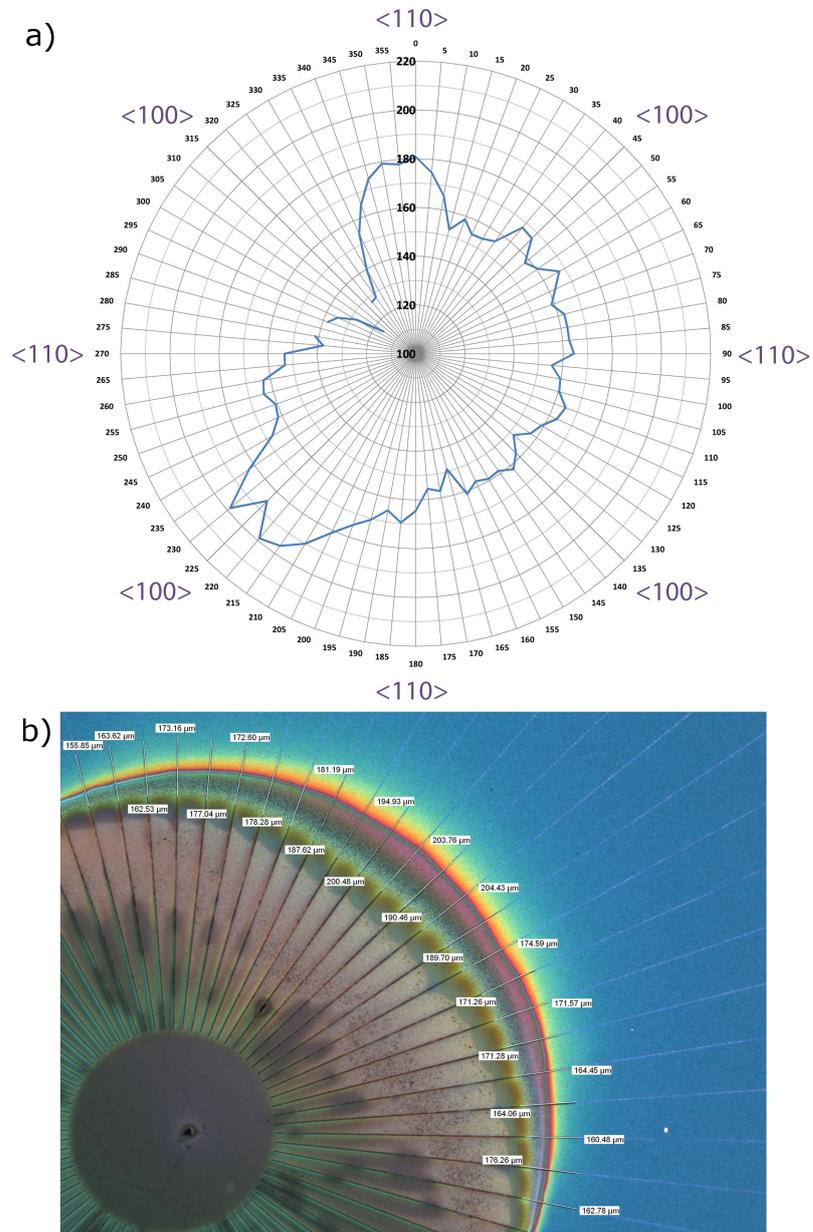


Abbildung 4.9: a): Polardiagramm einer Probe zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Lithium Diffusion in Silizium mit den Diffusionslängen in μm . Die Kristallrichtungen $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ sind bei auftretenden Winkeln gekennzeichnet. Die Verarmung der aufgedampften Lithiumschicht beeinflusst das Polardiagramm maßgeblich.
 b): Die Mikroskopaufnahme der bei 100°C bedampften Probe zeigt eine starke Verarmung der Lithiumschicht um die Bahnen.

4.2 Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung

Die Probe für die elektrische Charakterisierung wurde nach dem Öffnen der Aufdampfanlage schnellstmöglich zum Spitzenmessplatz gebracht und wie in Abschnitt 3.5 beschrieben vermessen. Abbildung 4.10 zeigt den eingprägten Strom über die an der äußeren Messspitze gemessene Spannung. Es ist der Verlauf zweier gegenpolter Dioden erkennbar, welcher bei Schottky-Kontakten auftritt. Die Differenz der Potentiale der inneren Messspitzen dividiert durch den eingprägten Strom sollte jedoch den elektrischen Widerstand zwischen den inneren Messspitzen ohne Einfluss der Kontaktwiderstände bzw. Dioden liefern, da über diese keine Ströme fließen und demnach keine Spannungen abfallen.

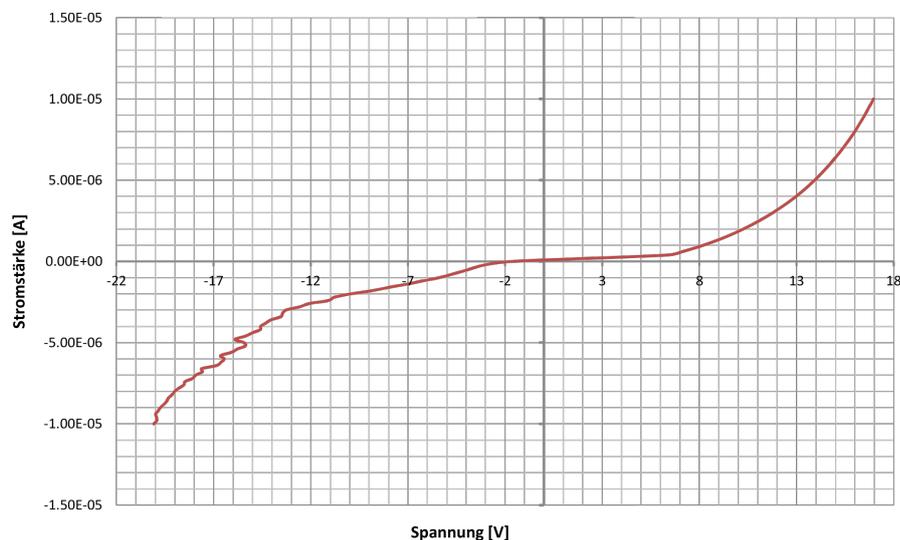


Abbildung 4.10: *U/I Kennlinie der 2-Pol-Messung eines teillithiierten Si-Streifens. Die sich durch den Kontakt der Metallspitzen und dem Silizium ausbildenden Schottky-Dioden sind gut erkennbar.*

Es wurden Widerstandsmessungen des ersten lithiierten und des nicht bedampften Si-Streifens bei mittlerer Integrationszeit durchgeführt. Für das reine Silizium wurde ein Widerstand zwischen $200k\Omega$ und $500k\Omega$ gemessen. Das lithiierte Silizium zeigte hingegen einen Widerstand zwischen $40k\Omega$ und $2,5k\Omega$.

In Abbildung 4.11 wurde die Messung mit langer Integrationszeit des Analysators wiederholt. Die Kennlinie für den reinen Si-Streifen ist identisch zu der vorhergehenden Messung. Der lithiierte Streifen zeigte einen Widerstand zwischen $40k\Omega$ und $7k\Omega$ und begann im Laufe der Messung zu steigen bis am Ende der Messung $1M\Omega$ erreicht wurde. Dieser Widerstandsanstieg ist auf die fortschreitende Oxidation bzw.

Nitridierung des Lithiumsilicids, verbunden mit der Materialbelastung durch den Messstrom, zurück zu führen.

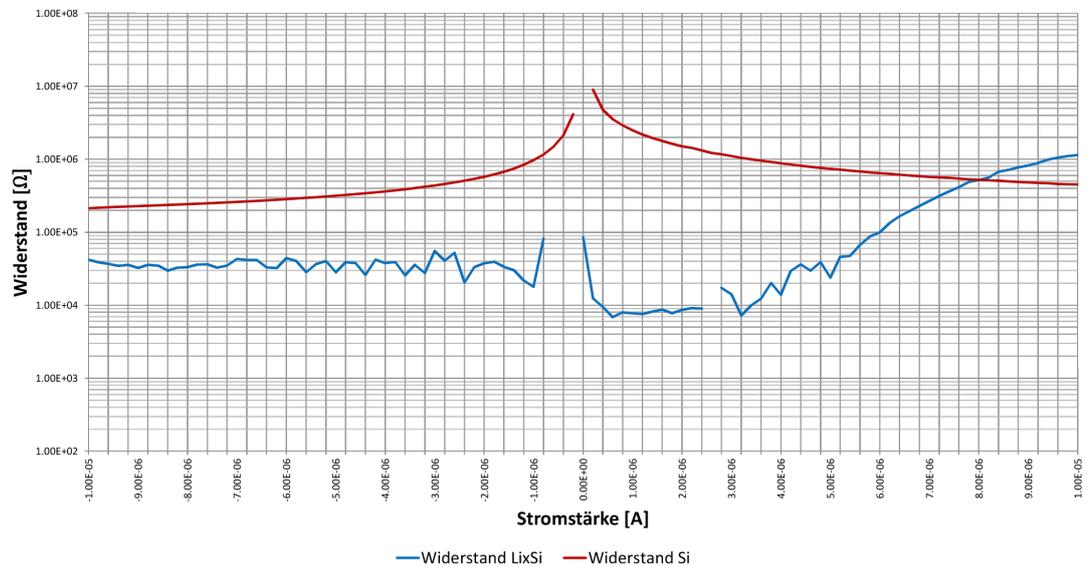


Abbildung 4.11: Gegenüberstellung des elektrischen Widerstandes von lithiierten zu reinem Silizium bei langer Integrationszeit des Analysators. Die Werte wurden mit einer Vierpunktmessung bei gleicher Geometrie gemessen. Der Widerstandsanstieg am Ende der Messung ist auf die Oxidation des Lithiumsilicids zurückzuführen.

Alle weiteren Messungen an lithiierten Streifen zeigten keine Leitfähigkeit des Lithiumsilicids. Die Oxidation des Lithiumsilicids durch die Luftfeuchtigkeit der Atmosphäre war zu weit fortgeschritten. Somit ergab sich ein Messfenster von ca. 15min zwischen Öffnen der Aufdampfanlage und vollständiger Oxidation der lithiierten Si-Streifen. Die aufgedampfte Lithiumschicht hatte keinen Einfluss auf die Messung da diese schon vor der Messung vollkommen oxidiert bzw. nitridiert und deshalb nicht elektrisch leitfähig war.

4.3 Ergebnis der Lithium Diffusion in VLS gewachsenen Nanowires

Zur Untersuchung der Lithium Diffusion in VLS gewachsenen NWs wurde eine Probe, wie im Abschnitt 3.6 beschrieben, gefertigt und bedampft. Betrachtet man in Abbildung 4.12 den Übergang zwischen maskierten und unmaskierten Bereich der NW-Probe, so kann dieser in vier Zonen unterteilt werden.

Die Zone A ist der unmaskierte Bereich der NW-Probe. Das Lithium konnte ungehindert auf die Probe aufdampfen. In dieser Zone sind die Nanowires und das Si-Substrat mit einer Lithiumschicht bedeckt welche teilweise ins Substrat diffundierte und stellenweise kubische Kristalle an der Oberfläche bildete. Die NWs zeigen eine deutliche Volumenzunahme welche einerseits durch die Lithiierung und andererseits durch die Bedeckung mit einer Lithiumschicht hervor gerufen wurde. Auch an der NW-Oberfläche bildeten sich die Kristalle.

Die Zone B zeigt den Bereich in der das Lithium unter die Schattenmaske wandern konnte. In dieser Zone diffundierte die dünnere Lithiumschicht vollständig ins Si-Substrat sodass es auf der Oberfläche zu keiner Reaktion des Lithiums mit der Atmosphäre kommen konnte. Durch die Lithiierung weist das Substrat Risse auf da die schnelle Volumenänderung des Lithiumsilicids strukturelle Defekte verursachte. Die NWs zeigen wieder eine enorme Volumenvergrößerung mit einem Durchmesser bis zu 400nm. Im Gegensatz zur Zone A weisen die NWs keine Lithiumschicht oder Kristalle an der Oberfläche auf. Es kann angenommen werden, dass sämtliches Lithium, welches sich auf den NWs befand, in diese eindiffundiert ist.

Als Zone C wurde jener Bereich bezeichnet in dem das Lithium ausschließlich durch Diffusion ins Substrat gelangte. In diese Zone gelangte kein Lithium über den Bedampfungsprozess auf das Substrat. Während in der Nähe der Zone B starke Veränderungen der Oberfläche durch die Lithiierung beobachtet werden konnten, nahmen diese mit fortlaufender Entfernung zur Zone B ab. Dem entsprechend sind auch die vollkommen lithiierten NWs in der Nähe der Zone B zu finden. Ab der Hälfte der Zone C reicht das ins Substrat diffundierte Lithium nicht mehr aus um die Nanowires in ihrer Form durch Lithiierung zu verändern.

Die Zone D ist der Bereich in dem kein Lithium mehr im Substrat vorhanden ist. Die NWs sind unverändert und dienen als optischer Vergleich zu den NWs der anderen Zonen.

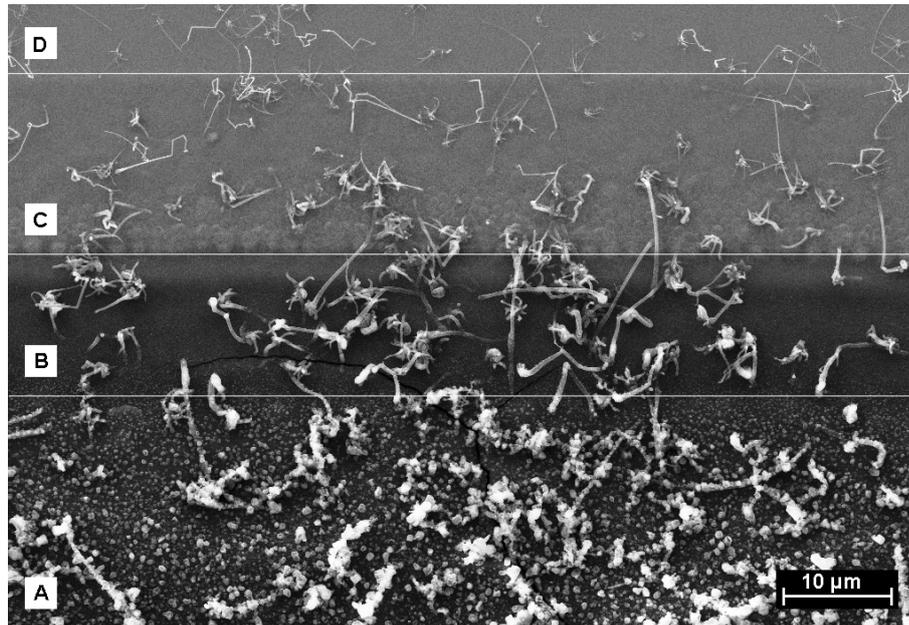


Abbildung 4.12: Die vier Zonen des Überganges zwischen maskierten und unmaskierten Bereich der bedampften NW-Probe.

A: Zone mit direkt aufgedampften Lithium; B: Zone mit aufgedampften Lithium unter der Schattenmaske; C: Zone mit nur im Substrat diffundierten Lithium; D: Lithium freie Zone

Abbildung 4.13 zeigt nochmals die vier Zonen in einer um 45° verkippten SEM-Aufnahme mit der Zone A ganz rechts. Das Bild rechts oben mit der Nummer 1 ist der gekennzeichnete Ausschnitt aus dem unteren Bild. Das linke Bild ist wieder ein Ausschnitt aus dem rechten Bild und zeigt lithiierte Nanowires beim Übergang zwischen Zone B und C. Die NWs zeigen einen Kern mit einer amorph wirkenden Hülle.

Es stellte sich jedoch heraus das die oben beschriebene Hülle sehr instabil ist und sich unter dem Elektronenstrahl des SEMs bei einer starken Vergrößerung zersetzt. Nach ca. 2min Elektronenbeschuss mit dem SEM konnte der Kern freigelegt werden (Abb.: 4.14). Mit der Hülle betrug der Durchmesser des NWs 340nm, der Kern hat einen Durchmesser von 144nm. Da der Kerndurchmesser größer als der Durchmesser der nicht lithiierten NWs ist und die Oberfläche des Kerns Unregelmäßigkeiten im Gegensatz zu unveränderten NWs aufweist, könnte dieser aus Lithiumsilicid bestehen. Die Hülle wäre demnach das Oxidationsprodukt des Lithiumsilicids. Der bei der Lithium-Oxidation mit Wasser frei werdende Wasserstoff könnte die Aufblähung der schwammartig wirkenden möglichen Lithiumsilicid-Oxid-Hülle bewirkt haben.

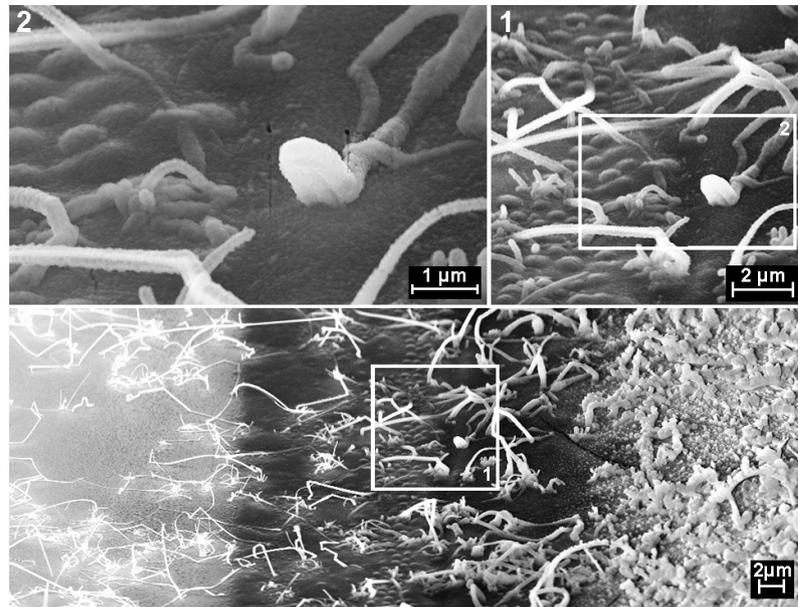


Abbildung 4.13: Eine um 45° verkippte SEM-Aufnahme der bedampften NW-Probe. Der linke Teil der Aufnahme war mit einer Schattenmaske bedeckt. Die NWs zeigen eine Volumenzunahme durch die Lithiierung.

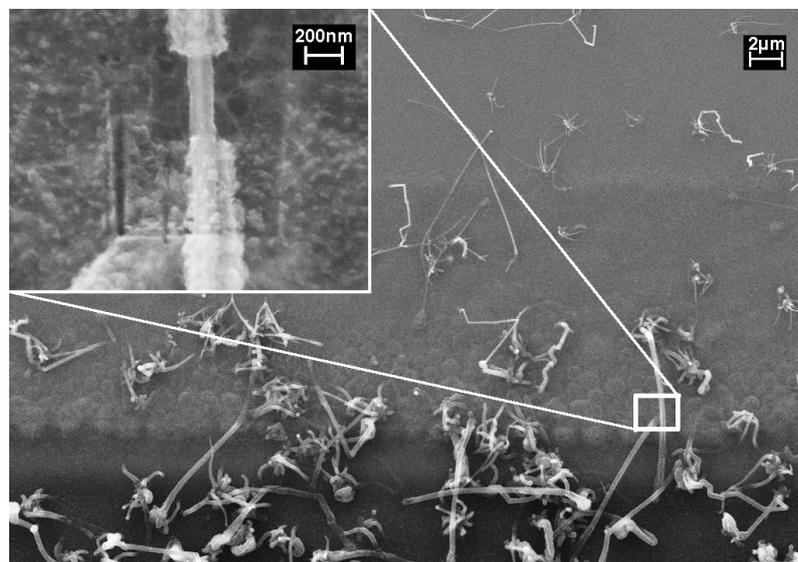


Abbildung 4.14: SEM Aufnahme eines lithiierten Si-NWs. Durch den Elektronenbeschuss in hoher Vergrößerung kann die Hülle des lithiierten Nanowires zersetzt werden. Der Kern bleibt unter dem Elektronenstrahl stabil.

4.4 Diskussion der Ergebnisse

4.4.1 Der Diffusionskoeffizient

Die Diffusion von Lithium in Silizium-Nanostrukturen ergab einen Diffusionskoeffizienten von $D = 6,667 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtung und $D = 4,445 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 100 \rangle$ -Richtung bei 100°C . Bei 50°C wurden $D = 2,817 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ für die $\langle 110 \rangle$ -Richtung und $D = 1,878 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ für die $\langle 100 \rangle$ -Richtung bestimmt.

Vergleichbare Werte konnten bei bulk-Silizium in der Literatur nur bei Temperaturen jenseits der 400°C gemessen werden (siehe Abschnitt 2.1). Die Diffusion in Dünnschichten und NWs zeigt Koeffizienten im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-12} . Diese fanden jedoch durch elektrochemische Lithiierung bei Raumtemperatur statt. Es kann davon ausgegangen werden dass die schnelle Diffusion durch die kleinen Si-Strukturen hervorgerufen wird. In Abschnitt 4.1.1.4 wurde die Diffusionslänge von Lithium in die dreidimensionalen Si-Bahnen mit der Diffusionslänge in eine Dünnschicht verglichen. Die Verdoppelung des Diffusionskoeffizienten bei den Bahnen der Probe gegenüber der Dünnschicht des SOI-Waferstückes kann auf die energetisch bevorzugte Oberflächendiffusion zurückgeführt werden [43]. Die dreidimensionalen Bahnen besitzen auf ihr Volumen bezogen eine größere Oberfläche als die zweidimensionale Dünnschicht. Im Vergleich zu den bulk-Diffusionslängen aus der Literatur zeigte schon die Referenzprobe ein Vielfaches dieser Längen.

4.4.2 Die Anisotropie der Lithium-Diffusion in Silizium

Abbildung 4.15 das Kristallgitter von Silizium in $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Das Ergebnis der Anisotropie der Lithium-Diffusion in Silizium scheint geometrisch bedingt zu sein. Lithium diffundiert über den interstitiellen Mechanismus, also über die Zwischengitterstellen im Siliziumkristall. In der $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegen die hexagonalen Zwischengitterstellen hinter einander und bilden Kanäle sodass eine Diffusion in diese Richtung auf direktem Weg stattfinden kann. Auch die Lithiierung von Silizium setzt an diesen Stellen an. Durch den großen Durchmesser der hexagonalen Zwischengitterstellen (207pm) im Vergleich zum Li-Ionenradius (60pm) ist die Diffusion auf diesen Pfaden energetisch begünstigt. Hingegen bildet Silizium in der $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtung ein enges regelmäßiges Gitter. Der Diffusionspfad von einer Zwischengitterstelle zur nächsten ist in dieser Richtung nicht auf direktem Weg mög-

lich. Die Ionen haben mehrere Richtungsmöglichkeiten im Gitter die sie einschlagen können welche alle eine höhere Gibbs freie Energie für die Migration G^M benötigen. In zwei kürzlich publizierten Artikeln wurde bei der elektrochemischen Lithiierung von Nanowires [16] bzw. Nanosäulen [44] eine anisotrope Volumenvergrößerung mit dem Maximum in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung entdeckt. Die Ergebnisse decken sich mit dem Ergebnis dieser Arbeit. Eine Simulation zeigte ebenfalls das Lithium-Ionen die Insertion in Si-NWs mit $\langle 110 \rangle$ -Wachstumsrichtungen gegenüber anderen Richtungen aufgrund der größeren Lithium-Bindungsenergie bevorzugen [43].

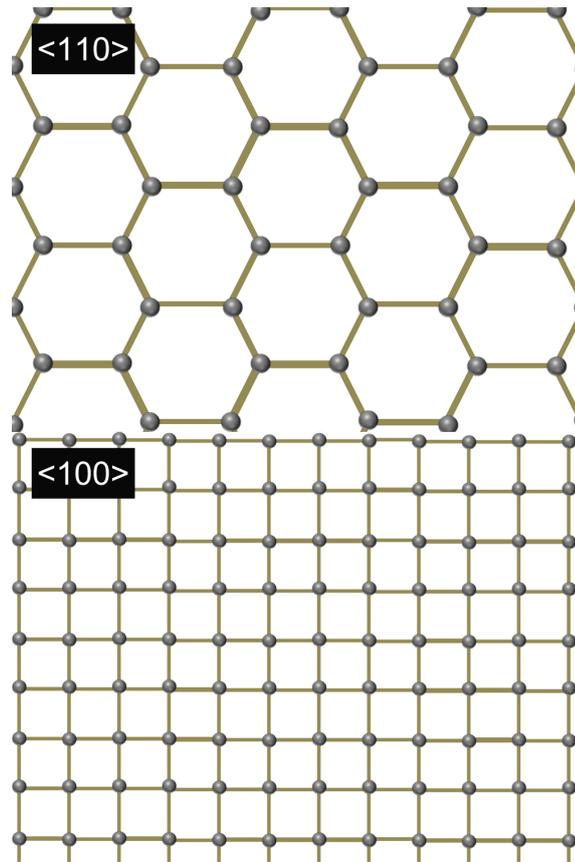


Abbildung 4.15: *Oben: Das Silizium-Kristallgitter betrachtet in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung mit seinen hexagonalen Zwischengitterstellen. Diese Zwischengitterstellen bilden direkte Tunnels durch den Kristall in denen die Li-Ionen interstitiell diffundieren. Unten: Das Silizium-Kristallgitter in $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Diese Richtung weist keinen direkten Diffusionspfad für Lithium durch den Kristall auf.*

4.4.3 Der spezifische Widerstand

Es ist ein deutlicher Abfall des Widerstandes durch die Lithiierung von Silizium zu erkennen. Durch die Lithiierung wird dem Silizium immer mehr Ladungsträger zugefügt wodurch sich die Bandlücke immer mehr verkleinert und das Lithiumsilicid langsam metallischen Charakter annimmt. Dadurch wird auch die Leitfähigkeit erhöht was eine Verkleinerung des Widerstandes bedeutet. Die Lithiierung führte zu einer Verkleinerung des Widerstandes um den Faktor 10 im Gegensatz zum unbehandelten Silizium.

Der elektrische Widerstand einer quader-förmigen Struktur kann mit folgender Gleichung berechnet werden.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (4.1)$$

Der Widerstandswert R wurde zuvor gemessen. Als Länge l kann annähernd der in Abbildung 4.16 gezeigte Abstand zwischen der beiden inneren Messspitzen genommen werden welcher in etwa $774\mu m$ betrug. Unter der Annahme das sich der Strom über die ganze Breite des Si-Streifens verteilt kann die Querschnittsfläche A als Streifenbreite ($100\mu m$) mal der Streifendicke ($200nm$) betrachtet werden. Durch Umformung der oberen Gleichung kann ein Abschätzung für den spezifischen Widerstand ρ des Lithiumsilicids gemacht werden. Für den Si-Streifen erhält man einen spezifischen Widerstand zwischen $0,5 - 1,3 \cdot 10^3 \Omega \cdot mm^2/m$ und für das Lithiumsilicid $6 - 10^5 \Omega \cdot mm^2/m$. Zum Vergleich besitzt metallisches Lithium einen spezifischen Widerstand von $94,7 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot mm^2/m$ und intrinsisches Silizium $6,4 \cdot 10^8 \Omega \cdot mm^2/m$.

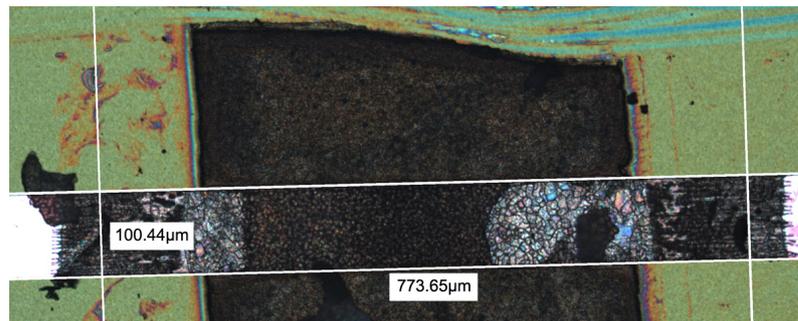


Abbildung 4.16: Mikroskopaufnahme eines lithiierten Si-Streifens zur elektrischen Charakterisierung nach den Messungen. Der Abstand der inneren Messspitzen bei der Vierpunktmessung des lithiierten Si-Streifens wird für die Berechnung des spezifischen Widerstandes benötigt.

Kapitel 5

Zusammenfassung & Ausblick

Nach der Erarbeitung eines für die Versuche optimalen Proben-Designs und dem Aufbau einer Lithium-Aufdampfanlage war es möglich gezielte Experimente zur Untersuchung der Diffusion von Lithium in Silizium durchzuführen. Die Versuche dieser Arbeit zeigten drei wesentliche Ergebnisse zur Diffusion von Lithium in kristallines Silizium.

- Diffusion der Lithium-Ionen in kristallinen Silizium läuft anisotrop ab. Die Auswertung einzelner gezielten Experimente zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Diffusion sowie die statistische Auswertung mehrere dieser Experimente zeigten eine bevorzugte Diffusion von Lithium-Ionen in die $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtungen. Die Anisotropie wurde kürzlich in anderen Arbeiten theoretisch [43] und experimentell [16, 44] bestätigt. Ein Blick auf die Diamantstruktur von Silizium in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung zeigt direkte Kanäle durch den Kristall bestehend aus den hexagonalen Zwischengitterstellen. Da die Lithium-Ionen auf diesen Zwischengitterstellen durch das Silizium diffundieren (interstitielle Diffusion) bietet die $\langle 110 \rangle$ -Richtung den energetisch effizientesten und direktesten Weg.

- Durch die optische Vermessung der Diffusionslängen, Bestimmung der Diffusionszeiten und Messung der Temperatur konnten die Diffusionskoeffizienten nach der Random-Walk-Theorie für 50°C und 100°C abgeschätzt werden. Mit $D = 2,817 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 110 \rangle$ und $D = 1,878 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 100 \rangle$ für 50°C und $D = 6,67 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 110 \rangle$ und $D = 4,445 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ in $\langle 100 \rangle$ für 100°C wurden besonders große Diffusionskoeffizienten gefunden welche mit keinen in der Literatur vorkommenden Koeffizienten vergleichbar sind. Annähernd so große Diffusionskoeffizienten traten nur bei der elektrochemischen Diffusion in Nanostrukturen auf. Bei höheren Temperaturen könnten sich die elektrochemischen Werte mit den Werten dieser Arbeit decken. Als möglicher Grund für die schnelle Diffusion in diesen Nanostrukturen kann die wesentlich schnellere Oberflächendiffusion angenommen werden. Da auch in dieser Arbeit Strukturen mit Abmessungen kleiner einem Mikrometer verwendet wurden und somit ein größeres Verhältnis Oberfläche zu Volumen als bei Experimenten im bulk-Silizium vorherrschte kann auch hier von starken Oberflächendiffusionseffekten aus gegangen werden.
- Elektrische Messungen zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes von lithiierten Silizium zeigten eine Widerstands-Abnahme um den Faktor 10 gegenüber nicht lithiierten Silizium. Das durch die Lithiierung entstandene Lithiumsilicid weist vermehrt metallischen Charakter auf. Der gemessene spezifische Widerstand vom Lithiumsilicid liegt mit $6 - 105 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ zwischen den Werten von metallischen Lithium und dem nicht lithiierten leicht p-dotierten Silizium des verwendeten Wafers.

Die Ergebnisse der Versuche ergaben vielversprechende Erkenntnisse welche einer weiteren Untersuchung, besonders im Hinblick auf Lithium-Ionen-Batterien, bedürfen. Der nächste Schritt muss die praxis-nähere elektrochemische Lithium-Ionen-Diffusion einer Probe im Elektrolyten sein. Zeigen die Proben wieder die schnellen Diffusionskoeffizienten und die Diffusionsrichtcharakteristik mit bevorzugter $\langle 110 \rangle$ -Richtung können die erworbenen Erkenntnisse für Si-NW-Anoden der Lithium-Ionen-Batterie angewendet werden. Dazu müssen per VLS-Verfahren Nanowires in $\langle 110 \rangle$ -Richtung auf ein Kollektor-Material wie z.B.: rostfreier Stahl gewachsen werden. Diese Anode muss in einer Halbzelle verbaut werden und die Speicherkapazität über mehrere Lade-Entlade-Zyklen bei verschiedenen Stromraten gemessen werden. Erst danach kann eine mögliche Verbesserung der auf Silizium basierenden Lithium-Ionen-Batterie-Anode durch diffusionsoptimierte Si-NWs bestätigt werden.

Abkürzungsverzeichnis

BHF	Buffered Hydrofluoric Acid (zu Deutsch: gepufferte Fluorwasserstoffsäure)
Li	Lithium
NW	Nanowire (zu Deutsch: Nano-Draht)
RIE	Reactive Ion Etching (zu Deutsch: Reaktives Ionen Ätzen)
sccm	Standard Cubic Centimeters pro Minute
SEI	Solid Electrolyte Interphase (zu Deutsch: Festkörper-Elektrolyt-Zwischenphase)
SEM	Scanning Electron Microscopy (zu Deutsch: Rasterelektronenmikroskopie)
SHE	Standard Hydrogen Electrode (zu Deutsch: Standard Wasserstoffpotential)
Si	Silizium
SiO_2	Siliziumdioxid
VLS	Vapor-Liquid-Solid

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kim, C. Chou, J. G. Ekerdt, and G. S. Hwang. Structure and properties of li-si alloys: A first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5):2514–2521, 2011. doi: 10.1021/jp1083899. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1083899>.
- [2] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat Nano*, 3(1):31 – 35, 2008. doi: 10.1038/nnano.2007.411. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.
- [3] R. Huang and J. Zhu. Silicon nanowire array films as advanced anode materials for lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 121(3): 519 – 522, 2010. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.02.017. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058410000982>.
- [4] K. Kang, H. Lee, D. Han, G. Kim, D. Lee, G. Lee, Y. Kang, and M. Jo. Maximum li storage in si nanowires for the high capacity three-dimensional li-ion battery. *Appl. Phys. Lett.*, 96:053110, 2010. URL <http://link.aip.org/link/APPLAB/v96/i5/p053110/s1&Agg=doi>.
- [5] H. Chen, Z. Dong, Y. Fu, and Y. Yang. Silicon nanowires with and without carbon coating as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14:1829–1834, 2010. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-009-1001-4>. 10.1007/s10008-009-1001-4.
- [6] L. Chen, J. Xie, H. Yu, and T. Wang. An amorphous si thin film anode with high capacity and long cycling life for lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39:1157–1162, 2009. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-008-9774-1>. 10.1007/s10800-008-9774-1.
- [7] Y. Zhou, W. Li, H. Chen, C. Liu, L. Zhang, and Z. Fu. Nanostructured nisi thin films as a new anode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 13(6):546 – 549, 2011. doi: 10.1016/j.elecom.

- 2011.03.006. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138824811100107X>.
- [8] W. Zhang. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(1):13 – 24, 2011. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310011699>.
- [9] M. N. Obrovac and L. Christensen. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(5):A93–A96, 2004. doi: 10.1149/1.1652421. URL <http://link.aip.org/link/?ESL/7/A93/1>.
- [10] S. Huang and T. Zhu. Atomistic mechanisms of lithium insertion in amorphous silicon. *Journal of Power Sources*, 196(7):3664 – 3668, 2011. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.155. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-51MDSDD-9/2/3ff32d249b8d0f3eb1743c072eac18b8>.
- [11] B. Kang and G. Ceder. Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature*, 458(2):190 – 193, 2009. doi: 10.1038/nature07853. URL http://www.nature.com/nature/journal/v458/n7235/supinfo/nature07853_S1.html.
- [12] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5):89–90, 1964. doi: 10.1063/1.1753975. URL <http://link.aip.org/link/?APL/4/89/1>.
- [13] C.A. Vincent and B. Scrosati. *Modern batteries: an introduction to electrochemical power sources*. Arnold, 1997. ISBN 9780340662786. URL <http://books.google.at/books?id=aB0C6zDGHy8C>.
- [14] M. Wakihara and O. Yamamoto. *Lithium ion batteries: fundamentals and performance*. Kodansha, 1998. ISBN 9783527295692. URL <http://books.google.at/books?id=W-BSAAAAMAAJ>.
- [15] J. Y. Kwon, J. H. Ryu, and S. M. Oh. Performance of electrochemically generated Li_2Si_5 phase for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(27):8051 – 8055, 2010. doi: 10.1016/j.electacta.2010.01.054. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGO-4Y7P4R6-1/2/7ea66050fb78560463c4af2202d0a36f>.
- [16] X. H. Liu, H. Zheng, L. Zhong, and J. Y. Huang. Anisotropic swelling and fracture of silicon nanowires during lithiation. *Nano Letters*, 11(8):3312–3318, 2011. doi: 10.1021/nl201684d. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl201684d>.

- [17] W. Wang and P. N. Kumta. Nanostructured hybrid silicon/carbon nanotube heterostructures: Reversible high-capacity lithium-ion anodes. *ACS Nano*, 4(4): 2233–2241, 2010. doi: 10.1021/nn901632g. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn901632g>. PMID: 20364846.
- [18] G.E. Murch and A.S. Nowick. *Diffusion in crystalline solids*. Materials science and technology. Academic Press, 1984. ISBN 9780125226622. URL <http://books.google.at/books?id=dKXvAAAAMAAJ>.
- [19] H. Mehrer. *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Springer series in solid-state sciences. Springer, 2007. ISBN 9783540714866. URL <http://books.google.at/books?id=IUZVffQLFKQC>.
- [20] K. Weiser. Theory of diffusion and equilibrium position of interstitial impurities in the diamond lattice. *Phys. Rev.*, 126(4):1427–1436, May 1962. doi: 10.1103/PhysRev.126.1427.
- [21] U M Goesele. Fast diffusion in semiconductors. *Annual Review of Materials Science*, 18(1):257–282, 1988. doi: 10.1146/annurev.ms.18.080188.001353. URL <http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.ms.18.080188.001353>.
- [22] C. S. Fuller and J. A. Ditzenberger. Diffusion of lithium into germanium and silicon. *Phys. Rev.*, 91(1):193, Jul 1953. doi: 10.1103/PhysRev.91.193.
- [23] C. S. Fuller. Diffusion of donor and acceptor elements into germanium. *Phys. Rev.*, 86(1):136–137, Apr 1952. doi: 10.1103/PhysRev.86.136.
- [24] K. B. McAfee, W. Shockley, and M. Sparks. Measurement of diffusion in semiconductors by a capacitance method. *Phys. Rev.*, 86(1):137–138, Apr 1952. doi: 10.1103/PhysRev.86.137.
- [25] J. P. Maita. Ion pairing in silicon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(1-2):68 – 70, 1958. doi: 10.1016/0022-3697(58)90195-1. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXR-46RVH7P-78/2/1329d71be99d125e1e564347c956b951>.
- [26] E. M. Pell. Diffusion rate of li in si at low temperatures. *Phys. Rev.*, 119(4): 1222–1225, Aug 1960. doi: 10.1103/PhysRev.119.1222.
- [27] A. Keffous, T. Hadjersi, A. Cheriet, K. Bourenane, N. Gabouze, Y. Boukennous, F. Kezzoula, M. Zitouni, and H. Menari. Lithium diffusion profile onto highly resistive p-type silicon. *Vacuum*, 81(4):417 – 421, 2006. doi: 10.1016/j.vacuum.2006.06.008. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X06002004>.

- [28] J.C. Wen and R. A. Huggins. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system. *Journal of Solid State Chemistry*, 37(3):271 – 278, 1981. doi: 10.1016/0022-4596(81)90487-4. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WM2-4M4KF8D-2/2/443b657bfe8edd18f9b8cd3b1ab71e9a>.
- [29] H. Okamoto. Li-si (lithium-silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30:118–119, 2009. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11669-008-9431-8>. 10.1007/s11669-008-9431-8.
- [30] R. Ruffo, S. S. Hong, C. K. Chan, R. A. Huggins, and Y. Cui. Impedance analysis of silicon nanowire lithium ion battery anodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(26):11390–11398, 2009. doi: 10.1021/jp901594g. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp901594g>.
- [31] B. Pratt and F. Friedman. Diffusion of lithium into ge and si. *Journal of Applied Physics*, 37(4):1893 –1896, mar 1966. doi: 10.1063/1.1708620.
- [32] N. Ding, J. Xu, Y.X. Yao, G. Wegner, X. Fang, C.H. Chen, and I. Lieberwirth. Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-si. *Solid State Ionics*, 180(2-3):222 – 225, 2009. doi: 10.1016/j.ssi.2008.12.015. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273808007273>.
- [33] F. Cardarelli. *Materials handbook: a concise desktop reference*. Springer, 2000. ISBN 9781852331689. URL <http://books.google.at/books?id=zn1UAAAAMAAJ>.
- [34] E. M. Carlisle. The nutritional essentiality of silicon. *Nutrition Reviews*, 40(7):193–198, 1982. doi: 10.1111/j.1753-4887.1982.tb05307.x. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1753-4887.1982.tb05307.x>.
- [35] R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, and K. Ooi. Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent (h1.6mn1.6o4) derived from li1.6mn1.6o4. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(9):2054–2058, 2001. doi: 10.1021/ie000911h. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie000911h>.
- [36] K. Chung, J. Lee, W. Kim, S. Kim, and K. Cho. Inorganic adsorbent containing polymeric membrane reservoir for the recovery of lithium from seawater. *Journal of Membrane Science*, 325(2):503 – 508, 2008. doi: 10.1016/j.memsci.2008.09.041. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T GK-4TJTX6J-3/2/953ee4d32278343f8883826e9e7308da>.
- [37] R. Sharma and R. N. Seefurth. Thermodynamic properties of the lithium-silicon system. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(12):1763–1768, 1976. doi: 10.1149/1.2132692. URL <http://link.aip.org/link/?JES/123/1763/1>.

- [38] R. Nesper and von Schnering H. G. Li₂₁Si₅, a zintl phase as well as a hume-rothery phase. *Journal of Solid State Chemistry*, 70(1):48 – 57, 1987. doi: 10.1016/0022-4596(87)90176-9. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WM2-4JS28F6-8/2/26fdbb85e579338b4f0dd0810a767931>.
- [39] V.L. Chevrier, J.W. Zwanziger, and J.R. Dahn. First principles study of li-si crystalline phases: Charge transfer, electronic structure, and lattice vibrations. *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1-2):25 – 36, 2010. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.142. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810001969>.
- [40] W. T. Hicks. Evaluation of vapor-pressure data for mercury, lithium, sodium, and potassium. *The Journal of Chemical Physics*, 38(8):1873–1880, 1963. doi: 10.1063/1.1733889. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/38/1873/1>.
- [41] M.J. Neumann. *Lithium sputtering, deposition and evaporation: controlled thin film engineering*. VDM Verlag, 2008. ISBN 9783639041897. URL <http://books.google.at/books?id=kXLLNwAACAAJ>.
- [42] *Thermocouples*. RS Components, 2005. URL <http://docs-europe.electrocomponents.com/webdocs/001b/0900766b8001ba88.pdf>. Datasheet.
- [43] Q. Zhang, W. Zhang, W. Wan, Y. Cui, and E. Wang. Lithium insertion in silicon nanowires: An ab initio study. *Nano Letters*, 10(9):3243–3249, 2010. doi: 10.1021/nl904132v. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl904132v>.
- [44] S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi, and Y. Cui. Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation. *Nano Letters*, 11(7):3034–3039, 2011. doi: 10.1021/nl201787r. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl201787r>.