

**Mikrostruktur
von
Lithium-Mangan-Oxid**

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm ProPhys
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Johannes Maier

aus Witzenhausen

Göttingen, 2016

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Cynthia A. Volkert
Institut für Materialphysik,
Georg-August-Universität Göttingen

Dr. Carsten Nowak
Institut für Materialphysik,
Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission:

Referentin: Prof. Dr. Cynthia A. Volkert
Institut für Materialphysik,
Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Uwe Schröder
Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie,
Technischen Universität Braunschweig

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Hans Hofsäss
II. Physikalisches Institut,
Georg-August-Universität Göttingen

apl. Prof. Dr. Astrid Pundt
Institut für Materialphysik,
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Claus Ropers
IV. Physikalisches Institut,
Georg-August-Universität Göttingen

apl. Prof. Dr. Michael Seibt
IV. Physikalisches Institut,
Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2016

Mikrostruktur von Lithium-Mangan-Oxid

Johannes Maier

Abstract

Local ion-transport processes in active materials of lithium-ion batteries like lithium manganese oxide are essential influenced by the microstructure but is not yet well characterised. Atom probe tomography, a method combining sub-nanometer spatial resolution with sub-parts-per-thousand chemical resolution, is routinely used for the characterisation of microstructures and has the advantage of element independent detection efficiencies of lithium and manganese. For the characterisation of lithium-manganese-oxide (LMO) an in house constructed laser-assisted atom probe was installed and is described in this thesis. Herein, results of structural and chemical defects such as foreign phases, twins and local variation of the lithium content are presented and their influences on the local transport properties are discussed. Due to the high mobility of lithium ions in lithium manganese oxide the influence of the measurement itself on the spatial distribution was verified by a parameter study. In defect free regions lattice planes of lithium manganese oxide are reconstructed for the first time, demonstrating the high spatial resolution of the method. Thus, the results demonstrate the necessity of local analysis for understanding local processes and atom probe tomography provides a key access to the 3D microstructural characterisation.

Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Mikrostruktur von Lithium-Mangan-Oxid

Johannes Maier

Kurzfassung

Die Transporteigenschaften des lokalen ionischen Transports in Aktivmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien, wie Lithium-Mangan-Oxid, sind entscheidend durch die Mikrostruktur des Materials beeinflusst. Die 3D-Charakterisierung dieser Mikrostruktur stellt eine hohe Anforderung an die Nachweisbarkeit von Lithium. Dafür eignet sich besonders die Atomsondentomographie: Eine Methode mit sub-Nanometer räumlicher Auflösung bei gleichzeitiger chemischer Auflösung im sub-Promillebereich und einer elementunabhängigen Nachweisbarkeit für Lithium und Mangan. Für die Analyse des Lithium-Mangan-Oxids wurde eine Laser-unterstützte Atomsonde aufgebaut, deren charakteristische Eigenschaften in dieser Arbeit beschrieben sind. Durch eine Parameterstudie wurde gezeigt, dass insbesondere die räumliche Verteilung des Lithium im statischen Zustand mit dieser Methode analysiert werden kann. Lokale strukturelle und chemische Defekte, wie Fremdphasen, Zwillinge und lokale Variationen im Lithiumanteil wurden nachgewiesen und deren Einfluss auf die Transporteigenschaften diskutiert. Durch die erstmalige Rekonstruktion von Netzebenen des Lithium-Mangan-Oxid in defektfreien Bereichen wird die hohe Ortsauflösung der Methode demonstriert. Die Ergebnisse demonstrieren die Notwendigkeit der lokalen Analyse zum Verständnis der lokalen Prozesse, wobei die Atomsondentomographie einen entscheidenden Beitrag zur 3D-Charakterisierung der Mikrostruktur liefert.

Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Lithium-Mangan-Oxid	5
2.1.1	Phasendiagramm	5
2.1.2	Kristallstruktur	7
2.2	(De)Interkalation von Li in Batterie-Elektroden	8
2.2.1	Ionischer Transport in Festkörpern	8
2.2.2	Defekte im LMO und deren Einfluss auf den Li-Transport	9
2.2.3	Einfluss der Partikel und deren Ensemble auf die (De)Interkalation	10
2.2.4	Zyklisierung von LMO	12
2.2.5	Einfluss der Dotierung auf die Zyklenstabilität	16
2.3	Feldverdampfung	17
2.3.1	Post-Ionisation	20
2.3.2	Feldverdampfung von Oxiden	21
2.3.3	Fluss der Feldverdampfung	22
2.3.4	Idealer Fluss der Feldverdampfung für die Analyse	24
2.4	Chemische Information der Atomsondentomographie	25
2.4.1	Zeitunabhängiges Rauschen im Massenspektrum	26
2.4.2	Bestimmung der Zusammensetzung	27
2.5	Rekonstruktion	29
3	Materialien und Methoden	31
3.1	Lithium-(Nickel-)Mangan-Oxid	31
3.2	Zyklierte Kathoden	31
3.2.1	Kathodenproduktion	32
3.2.2	Zyklisierung in Testzellen	32
3.3	Röntgenbeugung	32
3.4	Probenpräparation	33
3.4.1	Substratpräparation	33
3.4.2	Präparation mit dem fokussierten Ionenstrahl	34
3.5	Atomsondentomographie	36
3.6	Pre- und Postcharakterisierung mit Transmissionselektronenmikroskopie	38

4	Lasert-unterstützte Atomsondentomographie in Göttingen	41
4.1	Aufbau	41
4.1.1	Messaufbau in der Hauptkammer	44
4.1.2	Messsoftware	47
4.1.3	Lasersystem und Strahlengang	47
4.1.3.1	Fokussierung	53
4.2	Datenauswertung	56
4.2.1	Massenspektrum	56
4.2.2	Rekonstruktion und lokale Analyse	60
4.2.3	Feldverdampfungskarten	61
4.2.4	Analyse der Homogenität und Keimbildung	62
4.2.5	Analyse von rekonstruierten Kristallebenen	63
4.3	Systemcharakterisierung mit Wolfram	65
5	Experimentelle Ergebnisse	71
5.1	Analyseparameter für LMO	71
5.1.1	Temperatur	71
5.1.2	Transport von Lithium bei 30 K	74
5.1.3	Wellenlänge	76
5.1.4	Pulsenergie	77
5.2	Chemische Charakterisierung von LMO	82
5.3	Kristallstruktur von LMO	86
5.4	Defekte in LMO	91
5.4.1	Fremdphase in LNMO	91
5.4.2	Zwillinge in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$	94
5.4.3	Dotierung	96
5.4.4	Lamellen mit reduziertem Lithiumanteil	97
5.5	Zykliertes LMO	100
5.5.1	Ergebnisse der Röntgenbeugung	100
5.5.2	Ergebnisse der Atomsondentomographie	102
6	Diskussion	111
6.1	Transport von Lithium bei 30 K	111
6.2	Einfluss der Pulsenergie	115
6.3	Chemische Charakterisierung	123
6.4	Kristallstruktur	127
6.5	Defekte in LMO	132
6.5.1	Fremdphase im LNMO	132
6.5.2	Zwillinge in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$	135
6.5.3	Dotierung	136

6.5.4 Lamellen mit reduziertem Lithiumanteil	137
6.6 Zyklisiertes LMO	140
6.6.1 Röntgenbeugung	141
6.6.2 Ergebnisse der Atomsondentomographie	142
6.7 Abschließende Diskussion	148
7 Zusammenfassung	151
A Massenspektren	155
A.1 Massenspektrum von LMO	155
A.2 Massenspektrum von LNMO	157
B Zusätzliche Grafiken	159
B.1 Li-arme Lamellen	159
B.2 Pulsenergien	160
B.3 Strahlparameter	162
Literaturverzeichnis	165

1 Einleitung

Bedingt durch die Elektromobilität und den angestrebten Wechsel von fossilen Energieträgern hin zu erneuerbaren Energien, erleben der Batteriemarkt und auch die Batterieforschung derzeit einen starken Aufschwung. Parallel zur Suche nach neuen Materialien für zukünftige Batterien werden auch bestehende Systeme erforscht und verbessert. Bei der Verbesserung der Leistungsfähigkeit spielen alle Größenskalen einer Batterie eine entscheidende Rolle und die verwendeten Materialien und Komponenten müssen genauestens aufeinander abgestimmt sein. Dabei sind neben dem Aktivmaterial und dessen Struktur auch die Beschaffenheit der Kompositelektroden und der Zusammenschluss aller Komponenten zu einer funktionsfähigen Zelle oder Batterie wichtig. Die Erforschung der einzelnen Lithium-Ionen-Batterieelemente und deren Kombination erfolgt seit 2012 auch im *Graduiertenkolleg Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen* (GEENI). In diesem Graduiertenkolleg werden experimentelle Projekte aus den Naturwissenschaften, wie der Physik und Chemie und den Ingenieurwissenschaften, wie zum Beispiel der Elektrotechnik und Elektroden- und Zellfertigung, mit theoretischen Simulationen zu den oben beschriebenen verschiedenen Größenskalen miteinander kombiniert.

Im Aktivmaterial ist es essentiell die fundamentalen Mechanismen der elektrochemischen Reaktion zu verstehen. Dabei hat die Mikrostruktur entscheidenden Einfluss auf die Reaktion und deren Verlauf. So können etwa inhomogene Reaktionsverläufe auftreten die hohe lokale Stromdichten, Überspannungen, heterogene Wärmeentwicklung und mechanischen Spannungen verursachen können und damit die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer einer Batterie erheblich beeinflussen.

Bis heute ist die Forschung in diesem Bereich hauptsächlich darauf fokussiert, die gesamte Batterie, die Elektrode oder große Partikelzusammenschlüsse zu untersuchen. So liefern Untersuchungen gemittelte strukturelle sowie spektroskopische Informationen über das Aktivmaterial. Beispiele hierfür sind Röntgenbeugungsexperimente zur strukturellen Veränderung von Lithium-Mangan-Oxid (LMO) durch die (De)Interkalation von Li [1–5] und der dabei vorhandene Einfluss von Dotierelementen auf die Leistungsfähigkeit der Lithium-Ionen-Batterie [6, 7]. Diese Ergebnisse werden durch Erkenntnisse zum Prozess der Li-Interkalation aus Untersuchungen mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie ergänzt, woraus ein atomistisches Modell für die Li-Interkalation entwickelt wurde [8]. Demnach erfolgt zunächst eine Durchtrittsreaktion von Li^+ aus

dem Elektrolyt durch eine Oberflächenschicht zum eigentlichen Aktivmaterial. Durch den Leitzusatz gelangt das zugehörige Elektron zu dem Punkt, wo der Leitzusatz mit dem aktiven Partikel in Kontakt steht und migriert dann durch den Partikel zur Interkalationstelle des Li^+ -Ions. Dort kommt es zum Ladungsaustausch und Li diffundiert weiter in das Aktivmaterial hinein [8]. In diesem Modell ist der Einfluss der Mikrostruktur des Aktivmaterials nicht weiter berücksichtigt.

Die Charakterisierung der Mikrostruktur benötigt eine hohe räumliche Auflösung im Bereich von sub-nm, idealerweise in Kombination mit elementspezifischer chemischer Auflösung, sodass inhomogene Elementverteilungen nachgewiesen werden können. Insbesondere für Lithium-Ionen-Batterien besteht dabei noch die Herausforderung, dass Li nur schwer mit hoher Ortsauflösung nachweisbar ist. Eine Methode mit atomistischer räumlicher Auflösung ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Auf deren Basis wurden unter anderem in-situ Beobachtungen von strukturellen Änderungen bei der (De)Interkalation von LMO-Nanodrähten gemacht [9, 10]. Dabei wurde einerseits eine lokale Phasenumwandlung in die tetragonale Phase $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ [9] nachgewiesen und andererseits zwei Bereiche mit unterschiedlichem Li-Anteil, getrennt durch einen Übergangsbereich [10], beobachtet. Für partikelbasiertes LMO wurde mit TEM-Untersuchungen die Mikrostruktur bei der (De)Interkalation analysiert [11]. Die Mikrostruktur von LMO-Partikeln verändert sich stark mit der elektrochemischen Zyklierung, falls zusätzliche Redoxstufen bei 3,3 V und 4,5 V im Spannungsverlauf auftreten. Durch Abgleiten von $\{111\}$ -Ebenen bildet sich eine neue Phase, deren Li-Anteil x für den vorgeschlagenen Mechanismus kleiner als 0,5 für $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ sein muss [11].

Neben der strukturellen Charakterisierung ist es im TEM durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: electron energy loss spectroscopy, EELS) möglich, chemische Informationen zu erlangen und auch Li nachzuweisen. Bei Graphit konnte damit die Verteilung des interkalierten Li gezeigt werden [12]. Für LMO ist eine quantitative Analyse mit EELS eine große Herausforderung, da die Absorptionsenergien der Mn-M-Kante und der Li-K-Kante sehr nah beieinander liegen und so eine Entfaltung der beiden Signale deutlich erschwert ist [13].

Atomsondentomographie (engl.: Atom Probe Tomography, APT) ist eine Methode mit elementunabhängiger Detektionseffizienz für Li und Mn und daher besonders geeignet für die Charakterisierung von LMO. Die Ergebnisse der APT sind dreidimensionale chemische Informationen von Festkörpern mit sub-nm räumlicher Auflösung durch die Kombination von hochauflösender Mikroskopie mit Flugzeit-Massenspektroskopie einzelner Atome oder Moleküle. Der fundamentale Prozess der APT ist die Feldverdampfung von Oberflächenatomen von einer nanoskopischen, spitzenförmigen Probe.

Studien mit APT wurden für batterierelevante Materialien, wie LiCoO_2 [14], LiFePO_4 [15], $\text{Li}_{0,26}\text{Ni}_{0,19}\text{Co}_{0,04}\text{Al}_{0,01}\text{Mg}_{0,01}\text{O}_{0,49}$ [16] und geschichtetes $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ [17]

durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen die Eignung und die Vorteile der APT zur Charakterisierung dieser Materialien, aber eine Interpretation und Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf Lithium-Ionen-Batterien und den Einfluss der Mikrostruktur erfolgt nur in Ansätzen.

Das einzige Ergebnis zur Mikrostruktur von partikelbasiertem LMO wurde mit TEM-Untersuchungen erlangt und bezieht sich auf kleine Partikel von wenigen nm Durchmesser [11]. Das Ausgangsmaterial war dabei defektfrei und erst durch die Zyklisierung entstanden planare Defekte. Aufgrund der wenigen publizierten Ergebnisse gibt es weder für die Mikrostruktur noch für die lokale chemische Zusammensetzung von LMO ein klares Bild.

Ziel dieser Arbeit ist es grundlegende Informationen zur Mikrostruktur von LMO zu erlangen, damit das Verständnis des Einflusses der Mikrostruktur auf die batterie-relevanten Prozesse und die atomistischen Transportvorgänge verbessert wird.

Aufgrund der Einbettung in das Graduiertenkolleg werden in dieser Arbeit industriell hergestellte LMO-Partikel untersucht. Dabei wurde zur Charakterisierung der Mikrostruktur von dotiertem LiMn_2O_4 und $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ die Methode der Laserunterstützten Atomsondentomographie am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität in Göttingen aufgebaut und etabliert. Die Analysebedingungen für LMO mit APT werden aufgeklärt und deren Einflüsse auf die Ergebnisse untersucht. Mit TEM-Untersuchungen und sorgfältiger Analyse mit APT wird die Kristallstruktur von LMO untersucht und so die räumliche Auflösung der APT ermittelt. Lokale Untersuchungen des Li-Anteils werden für die Analyse von Fremdphasen und Inhomogenitäten in der Li-Verteilung genutzt. Mit der Kombination aus TEM und APT werden Defekte im Material strukturell und chemisch charakterisiert. Darüberhinaus werden auch zyklisierte LMO-Proben aus Batterie-Kathoden hinsichtlich der Heterogenität innerhalb der Partikel, wie auch zwischen den Partikeln analysiert und charakterisiert. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die Li-Mobilität und den Einfluss für Li-Ionen-Batterien diskutiert.

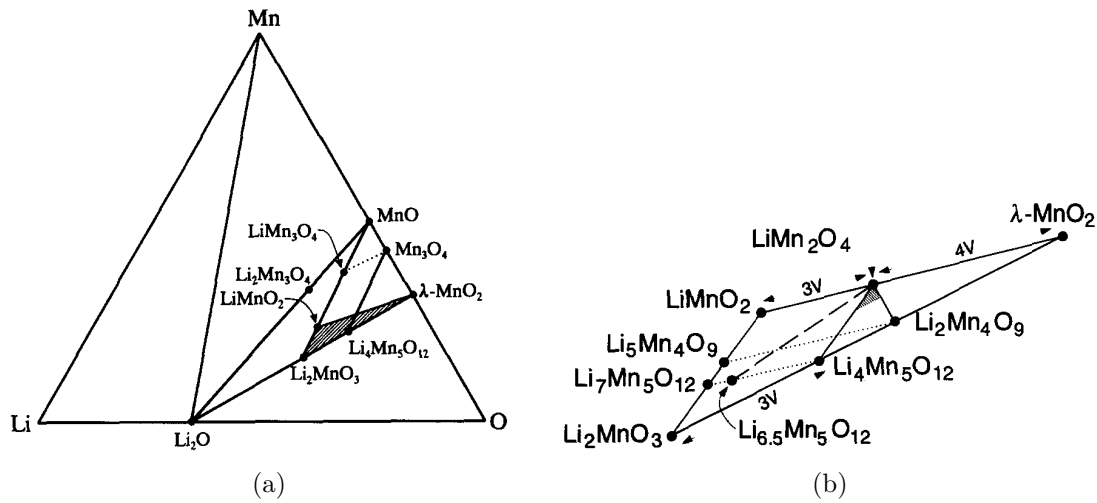
2 Theorie

2.1 Lithium-Mangan-Oxid

Die folgenden Abschnitte stellen das Materialsystem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) vor. Zunächst werden das ternäre Phasendiagramm, das pseudo-binäre Phasendiagramm für MnO_2 - LiMn_2O_4 erläutert, sowie die zugehörigen Kristallstrukturen vorgestellt. Anschließend wird der Stand des Wissens zur Li-(De)Interkalation in Batterie-Elektroden dargestellt. Dabei wird einzeln auf den ionischen Transport im Festkörper, den Einfluss von Defekten auf die Transporteigenschaften, sowie den Einfluss der Partikel und des Partikelensembles auf die (De)Interkalation eingegangen. Zum Abschluss wird die Zyklierung von LiMn_2O_4 im Hinblick auf die strukturellen Veränderungen vorgestellt.

2.1.1 Phasendiagramm

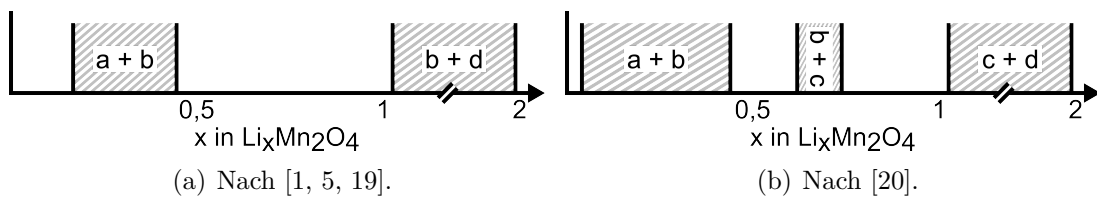
Das ternäre Phasendiagramm von Li, Mn und O hat bei Raumtemperatur eine Vielzahl an möglichen und stabilen Strukturen, wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist. Diese große Anzahl liegt in der Ambivalenz des Oxidationszustands von Mn begründet. Für die Batterieanwendung ist der Bereich des Phasendiagramms um LiMn_2O_4 relevant. Neben den beiden gewünschten Phasen von LiMn_2O_4 und $\lambda\text{-MnO}_2$ finden sich in Batterien auch weitere Phasen aus Li, Mn und O, wie zum Beispiel LiMnO_2 . Diese Phasen entstehen durch ungewollte Nebenreaktion, besonders bei hoher Beanspruchung der Batterie, beispielsweise durch hohe Lade- und Entladeraten [3]. In kommerziellen Batterien wird die Deinterkalation von Li aus LiMn_2O_4 und die Interkalation von Li in $\lambda\text{-MnO}_2$ genutzt. Eine weitere Interkalation von Li in LiMn_2O_4 führt zu strukturellen Problemen in der Elektrode und wird deshalb vermieden (vgl. Abschn. 2.2.4). Aus dem ternären Phasendiagramm ist demnach die Verbindungslinie zwischen LiMnO_2 - LiMn_2O_4 - $\lambda\text{-MnO}_2$ von besonderem Interesse. Es gibt mehrere Studien, die Ergebnisse zu $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ für den Bereich $1 \leq x \leq 2$ publiziert haben [1, 2, 4, 5, 19, 20]. Dabei wurden die Proben sowohl chemisch als auch elektrochemisch (de)interkaliert, was eine Beurteilung der Ergebnisse in Hinblick auf den Einfluss der Kinetik erschwert. Die Ergebnisse sind zum Teil sehr unterschiedlich, was in einer starken Abhängigkeit vom experimentellen Vorgehen begründet liegt, wie in Abschnitt 2.2.4 detaillierter dargestellt ist. Aus den Ergebnissen

**Abbildung 2.1**

Isotherme Darstellung des (a) ternären Phasendiagramms von Li-Mn-O bei einer Temperatur von 25 °C. (b) Vergrößerte Darstellung des Teildreiecks Li_2MnO_3 - LiMnO_2 - $\lambda\text{-MnO}_2$ aus dem ternären Phasendiagramm. Abbildung reproduziert aus [18] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

lassen sich zwei pseudo-binäre Phasendiagramme ableiten, wie sie in Abbildung 2.2 gezeigt sind. Die Unterschiede zeigen, dass die Phasendiagramme nur als qualitative und als Näherung des Gleichgewichts angesehen werden können. Für das zusätzliche Zweiphasengebiet im Bereich $0,5 \leq x \leq 1$ in Abbildung 2.2(b) wird an anderer Stelle explizit von zwei Phasen im Nichtgleichgewicht berichtet, die nach einer Zeit von sieben Tagen in eine gemeinsame Phase übergehen [4]. Eine detaillierte Beschreibung zu den publizierten Ergebnissen im Bereich $0 \leq x \leq 1$ wird im Abschnitt zur Zyklierung von LMO gegeben (Abschn. 2.2.4).

Eine theoretische Untersuchung zeigt ein berechnetes Phasendiagramm, das zu dem in

**Abbildung 2.2**

Darstellung des binären Phasendiagramms für $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, zusammengestellt aus Literaturdaten. Die Ergebnisse stammen aus chemischen und elektrochemischen (De)Interkalationsexperimenten bei denen der Li-Anteil bekannt war. Für die in der Literatur beschriebenen Phasen wurden die Synonyme a,b,c und d verwendet. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich im Text und in Abschnitt 2.2.4.

Abbildung 2.2(b) passt. Auf Basis der Interaktion der Li-Atome untereinander und mit der Mn_2O_4 -Hoststruktur zeigt sich für $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ eine Mischungslücke zwischen $x = 1$ und $x = 2$ [21]. Bei $x = 1/2$ soll eine Ordnungsphase vorliegen, bei der die Li-Ionen nur jeden zweiten Platz besetzen und es soll zwei Mischungslücken zwischen $x = 0$ und $x = 1$ geben. Zu höheren Temperaturen verändert sich das berechnete Verhalten im Bereich $0 \leq x \leq 1$, was mit dem gezeigten Phasendiagramm aber nicht verstanden werden kann [21].

Der Einfluss der Partikelgröße auf das Phasendiagramm wurde für den gesamten Bereich von $0 \leq x \leq 2$ untersucht. Dabei wurden große Partikel („bulk“) sowie Partikel aus dem Bereich von 15 nm bis 200 nm untersucht. Insbesondere bei großen Partikeln ist die Interkalation von Li in LiMn_2O_4 kinetisch gehemmt, sodass die Zusammensetzung $x = 2$ nicht erreichbar ist. Ein ähnliches Verhalten wird für die Grenze $x \rightarrow 0$ beschrieben. Bei großen und sehr kleinen Partikeln (≤ 40 nm) verschiebt sich die Grenze maximaler Deinterkalation zu größeren x . Dabei wurde der Bereich der Partikelgrößen zwischen großen Partikeln („bulk“) und 200 nm nicht untersucht [22].

2.1.2 Kristallstruktur

MnO_2 , LiMn_2O_4 und LiMnO_2 sind die wichtigen Randphasen, die bei der (De)Interkalation von Li vorkommen. Die Phase LiMnO_2 ist ein tetragonaler Kristall der Raumgruppe $I4_1/amd$. Für LiMn_2O_4 ist der kubische Spinell mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Abb. 2.3) die stabile Form. MnO_2 liegt bei der Deinterkalation von Li aus LiMn_2O_4 als $\lambda\text{-MnO}_2$ vor. Dies ist eine metastabile Phase und hat die gleiche Raumgruppe wie LiMn_2O_4 , aber mit einer geringeren Gitterkonstanten von $8,03 \text{ \AA}$ [23]. Im Spinell der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ bilden O-Atome auf den 32e-Plätzen eine kubisch dichtest gepackte Struktur. In diesem Grundgerüst sind die Oktaederlücken 16d und 16c sowie die Tetraederlücken 8a, 8b und

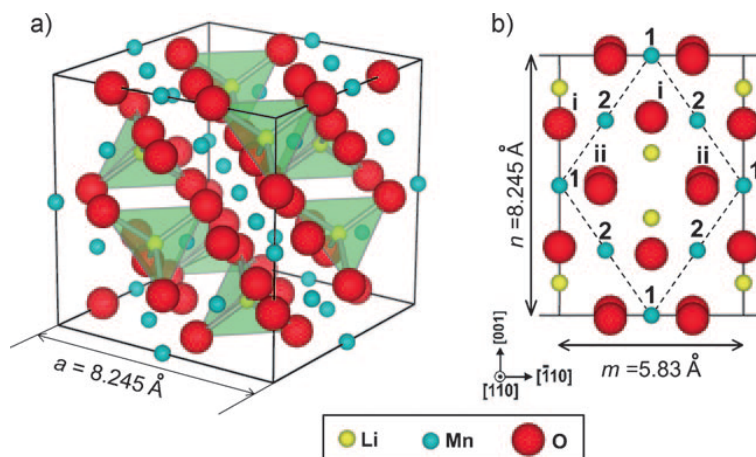


Abbildung 2.3

Zur Struktur von LiMn_2O_4 : a) zeigt die Einheitszelle und b) die Projektion entlang $[110]$. Abbildung reproduziert aus [13] mit freundlicher Genehmigung von *John Wiley and Sons*.

48f vorhanden. Das Mn befindet sich in den Oktaederlücken auf den 16d-Plätzen. In den Tetraederlücken auf den 8a-Plätzen sitzt das Li [24]. Die 8a-Plätze sind die am weitesten entfernten von den 16d-Plätzen [25, S. 9] und deshalb energetisch bevorzugt gegenüber den anderen Tetraederlücken (8b und 48f), sowie den Oktaederlücken 16c. Jede Fläche der Tetraeder um die 8a-Plätze grenzt an eine Fläche der Oktaeder um die unbesetzten 16c-Plätze. Die 8a- und 16c-Plätze bilden eine dreidimensionale, diamantähnliche Struktur im LMO [24]. Publierte Werte für die Gitterkonstante von LiMn_2O_4 liegen in dem Bereich von 8,24 Å bis 8,25 Å [1, 3–7, 26].

2.2 (De)Interkalation von Li in Batterie-Elektroden

Bei der (De)Interkalation einer Kompositelektrode, bestehend aus mehreren Partikeln des Aktivmaterials, gibt es verschiedene Einflussfaktoren, die berücksichtigt werden müssen. Einerseits hat der Li-Ionen-Transport im Elektrolyt einen Einfluss auf die (De)Interkalation der Elektrode. Darüber hinaus haben die Partikel selber, sowie deren Konnektivität, untereinander Einfluss auf den Vorgang der (De)Interkalation mit Li. Diese Einflüsse werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert. Neben dem ionischen Transport ist auch der Transport von Elektronen entscheidend, um den notwendigen Ladungsausgleich zu ermöglichen. Wie in Abschnitt 2.2.3 an einem Beispiel gezeigt, können dadurch auch Limitierungen bei der (De)Interkalation entstehen.

2.2.1 Ionischer Transport in Festkörpern

Wie in Abschnitt 2.1.2 dargestellt, bilden die 8a-Plätze mit den 16c-Plätzen eine dreidimensionale Struktur im LMO. Li bewegt sich über diese Struktur durch das Material. Der Zustand von Li auf einem 16c-Platz ist metastabil und der Energieunterschied zwischen dem 8a-Platz und dem 16c-Platz wird als Aktivierungsenergie E_A angenommen [27, 28]. Entlang eines Pfades 8a - 16c - 8a - 16c - 8a ... gibt es somit eine Aneinanderreihung von Zuständen niedriger Energie (8a-Plätze) und Zuständen höherer Energie (16c-Plätze). Unter einem elektrischen Feld F wird diese Potentiallandschaft verbogen, wie sie in Abbildung 2.4 skizziert ist. Der Fluss der Li-Diffusion über die Barriere kann bei einem Hüpfprozess [27, 28] über die Bilanz aus dem Fluss für Vorwärts- J_v und Rückwärtsbewegung J_r über die Gleichung [29]

$$J_{Li} = J_v - J_r = \theta_v \nu \exp\left(-\frac{E_A - edF/2}{k_B T}\right) - \theta_r \nu \exp\left(-\frac{E_A + edF/2}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Hierbei sind θ_v und θ_r die Konzentrationen der Li-Ionen pro m^2 für einen Vorwärts- und Rückwärtssprung, ν ist die Anklopfrequenz, k_B die Boltzmann-

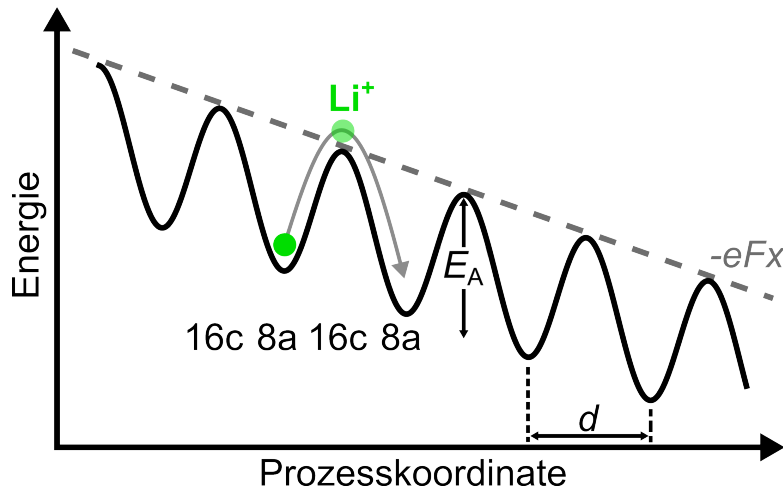


Abbildung 2.4
Skizze der Potentiallandschaft für die Li^+ -Diffusion in LMO entlang des Pfades 8a - 16c - 8a. Der Abstand zwischen einem 8a-Platz und einem 16c-Platz entspricht $d/2$.

Konstante, T die Temperatur, e die Elementarladung und d die Sprungweite, wie sie in Abbildung 2.4 eingezeichnet ist. Für einen Vorwärtssprung ist die Energiebarriere im elektrische Feld F um den Beitrag $edF/2$ abgesenkt und für einen Rückwärtssprung entsprechend erhöht.

Im Fall dass $\theta_v = \theta_r = \theta_{\text{Li}}$ ist, kann Gleichung 2.1 zu

$$J_{\text{Li}} = 2\theta_{\text{Li}}\nu \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \cdot \sinh\left(\frac{edF}{2k_B T}\right) \quad (2.2)$$

vereinfacht werden. Gleichung 2.2 ist für LMO im Ausgangszustand korrekt, da in diesem Fall kein Konzentrationsgradient vorhanden ist. Kommt es zum Transport von Li oder zur (De)Interkalation so entsteht ein Konzentrationsgradient. Somit muss für eine korrekte Beschreibung des resultierenden Flusses Gleichung 2.1 verwendet werden. Für die Abschätzung in dieser Arbeit wird stets der Fall ohne Konzentrationsgradient betrachtet und folglich Gleichung 2.2 verwendet.

2.2.2 Defekte im LMO und deren Einfluss auf den Li-Transport

Die Mikrostruktur eines Materials hat einen entscheidenden Einfluss auf die Transporteigenschaften, da durch sie die Transportwege im Material vorgegeben werden. Die Kristallstruktur definiert die Dimensionalität des Ionentransports im defektfreien Material. Hierbei kommen eindimensionale Kanäle, wie bei LiFePO_4 [30], Transport in zweidimensionalen Ebenen, zum Beispiel bei LiCoO_2 [31, S. 10] oder ein dreidimensionales Netzwerk aus möglichen Transportkanälen, wie im LMO vor.

Defekte im Material stören die Symmetrie, indem sie eine strukturelle Diskontinuität im Gitter darstellen. Nicht nur die Kristallstruktur ist durch die Defekte gestört, sondern

auch die elektronische Struktur. An den Grenzflächen entstehen Raumladungszonen, die so einen lokalen Potentialgradienten im Material erzeugen. Der Einfluss kann sich dabei bei gemischten Leitern zwischen dem ionischen und elektronischen Transport unterscheiden [32]. Grenzflächen, wie Korngrenzen, können daher auch als eine Art heterogene Dotierung des Materials angesehen werden [32]. Bedingt durch die Diskontinuität können Defekte Transportkanäle unterbrechen und so den langreichweitigen Transport behindern. Im Falle von eindimensionalen Transportkanälen reicht ein einzelner Substitutionsdefekt auf einem Li-Platz für die Blockade aus. Durch diesen Defekt ist der langreichweitige Transport in diesem Kanal blockiert, solange er nicht selbst mobil ist [30]. Grenzflächen können so eine entscheidende Anzahl an Transportkanälen, auch bei mehrdimensionalen Transportnetzwerken, blockieren und den Transport senkrecht zur Grenzfläche behindern.

Neben dem negativen Einfluss von Defekten auf den Transport gibt es auch den gegensätzlichen, positiven Effekt. Transport entlang von Defekten, wie zum Beispiel Korngrenzen, kann gegenüber dem defektfreien Kristall verstärkt sein oder der Transport wird erst durch die Existenz von Defekten, wie Leerstellen, überhaupt ermöglicht.

Eine gründliche Suche ergab für LMO nur eine Publikation, die sich mit der Mikrostruktur des Materials beschäftigt, wobei darin nicht auf den Li-Ionen-Transport eingegangen wird [11]. Abhängig von der Synthese des Materials zeigen manche Pulver von LMO im Spannungsverlauf der Zyklierung zusätzliche Redoxstufen bei 3,3 V und 4,5 V. In der Mikrostruktur zeigen sich bei TEM-Untersuchungen Stapelfehler entlang von {111}-Ebenen, die sich bei der Deinterkalation bilden. Diese Stapelfehler sind der Beginn der Phasennukleation einer doppelt hexagonalen Struktur, die sich nur bilden kann, wenn die lokale Zusammensetzung $x \leq 0,5$ für $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ist. Diese Phasentransformation ist bis auf wenige verbleibende Stapelfehler reversibel.

2.2.3 Einfluss der Partikel und deren Ensemble auf die (De)Interkalation

Die Partikelgröße hat einen Einfluss auf den (De)Interkalationsprozess und die Phasenumwandlung, wie in Abschnitt 2.1 für LMO schon beschrieben wurde. Der Einfluss auf die Reaktion kann dazu führen, dass kleine Partikel von wenigen nm-Durchmesser einphasig und größere Partikel zweiphasig sind, wie es zum Beispiel für TiO_2 mit Partikelgrößen von 7 nm bis 120 nm gezeigt wurde [33]. In einer Elektrode liegen die Partikel nicht in einer bestimmten Größe vor, sondern die Größen unterliegen einer breiteren Verteilung. So kann es bei der (De)Interkalation zu kinetischen Unterschieden zwischen den Partikeln kommen. Kleine Partikel können zuerst (de)interkaliert werden, aufgrund des größeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen. Ein solches Verhalten wurde für LiFePO_4 gezeigt [34]. Dieser Einfluss der Partikelgröße auf die (De)Interkalation ist in für

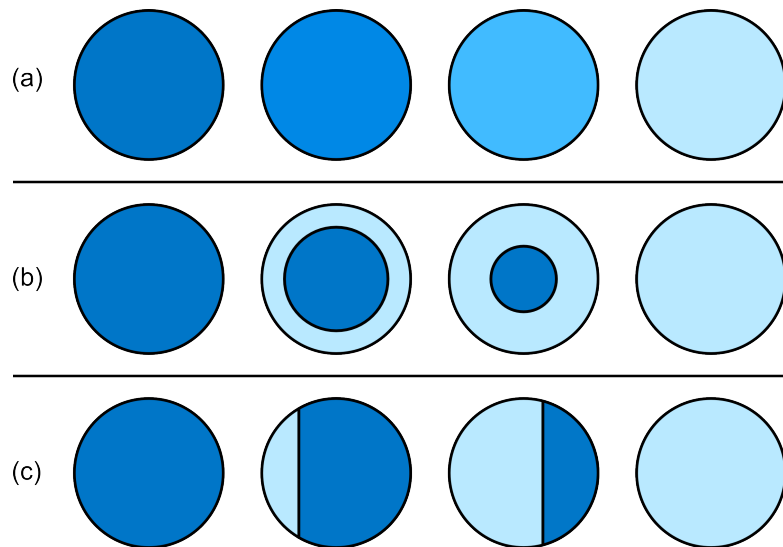
Batterien relevanten Elektroden zum Teil unterdrückt. Wie für LiFePO_4 nachgewiesen wurde, kann die bevorzugte Reaktion kleiner Partikel zum Teil unterdrückt werden, indem der Leitzusatz in der Kompositelektrode auf für Batterien typische Werte verringert wird [34]. Durch den geringen Leitzusatz ist nur ein Teil aller Partikel des Aktivmaterials über diesen direkt mit dem Stromsammeler verbunden. Diese Partikel reagieren in diesem Fall zuerst und so bestimmt der elektronische Transport in der Elektrode das (De)Interkalationsverhalten. Unter allen Partikeln, die direkt mit dem Stromsammeler verbunden sind, reagieren wiederum die kleinen Partikel zuerst. Bei der Betrachtung der gesamten Elektrode zeigt sich im Fall eines geringen Anteils des Leitzusatzes jedoch keine signifikante Abhängigkeit von der Partikelgröße [34].

Neben der Reihenfolge der Partikel bei der (De)Interkalation ist es auch wichtig wie groß der Anteil an den Partikel ist, die gerade reagieren. Für LiFePO_4 wurde gezeigt, dass nur ein geringer Anteil der Partikel zu einem gegebenen Zeitpunkt (de)interkaliert wird und der Großteil im deinterkalierten oder interkalierten Zustand vorliegen [35]. Der geringe Anteil an aktiven Partikeln bei der (De)Interkalation führt zu einer hohen Stromdichte an diesen aktiven Partikeln. Es kommt zu einer deutlich höheren Belastung der Partikel als durch den Vergleich der Stromstärke mit der Gesamtkapazität der Elektrode abgeschätzt wird [35, 36]. Der Anteil aktiver Partikel lässt sich durch eine höhere (Ent)Laderate steigern. Für die Interkalation von Li sogar bis zum Übergang zu einer gleichzeitigen Reaktion aller Partikel [36].

Bei der (De)Interkalation der einzelnen Partikel sind mehrere Mechanismen denkbar. Es ist in vielen Fällen wahrscheinlich, dass die Reaktionsfront von der Oberfläche des Partikels ausgeht, was jedoch nicht notwendigerweise der Fall sein muss. Es kann auch durch Defekte und die Kristallographie des Materials zu einer heterogenen Nukleation im Material kommen [11]. Abbildung 2.5 zeigt drei Szenarien, wie sich die Partikel bei homogener Reaktion sowie bei Nukleation an der Oberfläche bei der (De)Interkalation transformieren könnten. Welche dieser Möglichkeiten auftritt, wird unter anderem durch die Transporteigenschaften der Li-Ionen und der Elektronen in den Phasen entlang der Grenzflächen über diese hinweg sowie durch die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Partikel beeinflusst. Eine strikte Trennung der Reaktionspfade ist dabei nicht immer möglich und sie können auch in gemischter Form auftreten. In NiO-Elektroden wurde nachgewiesen, dass zunächst die Oberfläche der Partikel reagiert und sich so eine Li-reiche Hülle um den Partikel bildet [37]. Diese Hülle wächst anschließend in den Partikel hinein („shrinking-core“ Modell). Aufgrund der Transporteigenschaften ist dieser Prozess relativ langsam. Schneller geht die Umwandlung der Partikel, wenn sich von der Hülle ein „Finger“ in den Partikel ausbreitet [37].

Abbildung 2.5

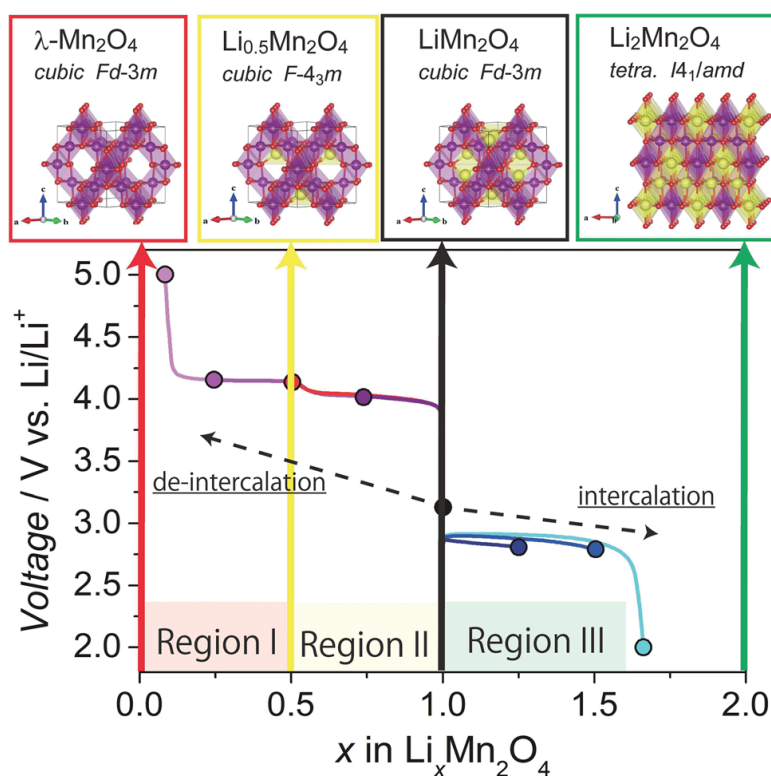
Skizzen einiger möglicher Verläufe der Reaktion während der (De)Interkalation. (a) zeigt eine homogene Reaktion, (b) das „shrinking-core“ Modell und (c) eine ebene Reaktionsfront.



2.2.4 Zyklisierung von LMO

Zur Zyklisierung von λ - MnO_2 - LiMn_2O_4 - LiMnO_2 gibt es eine Reihe von Publikationen, die einerseits chemisch und andererseits elektrochemisch Li-(de)interkaliert haben. Abbildung 2.6 zeigt eine graphische Zusammenfassung der möglichen Kristallmodifikationen beim Zyklisieren sowie den zugehörigen Spannungsverlauf. Ausgehend von der stabilen Phase LiMn_2O_4 kann sowohl Li interkaliert wie auch deinterkaliert werden. Bei der Interkalation von Li in LiMn_2O_4 kommt es zu einem Phasenübergang erster Ordnung und es bildet sich tetragonales LiMnO_2 der Raumgruppe $I4_1/amd$. Dieser Übergang findet bei einer Spannung von ca. 3,0 V gegen Li^+/Li statt. Im Falle großer Partikel („bulk“) kommt es zur Ausbildung einer Hülle von LiMnO_2 um den Partikel und die weitere Reaktion ist kinetisch verhindert. Bei sehr kleinen Partikeln im Bereich von 10 nm kommt es nicht mehr zur Ausbildung zweier koexistierender Phasen und die Interkalation erfolgt über eine vollständige Löslichkeit der Li-Ionen [22]. Die Umwandlung zur tetragonalen Phase führt zu einer Ausdehnung der c -Achse mit dem Verhältnis von $c/a = 1,17$ zu den anderen Kristallrichtungen. Diese Ausdehnung führt unter anderem zu mechanischen Spannungen in der Kathode und aufgrund dessen zu einer schlechten Zyklenstabilität, weshalb dieser Bereich technisch nicht genutzt wird. Die Phase LiMnO_2 kann aber durch Tiefentladung und bei hohen Raten an der Oberfläche gebildet werden [3].

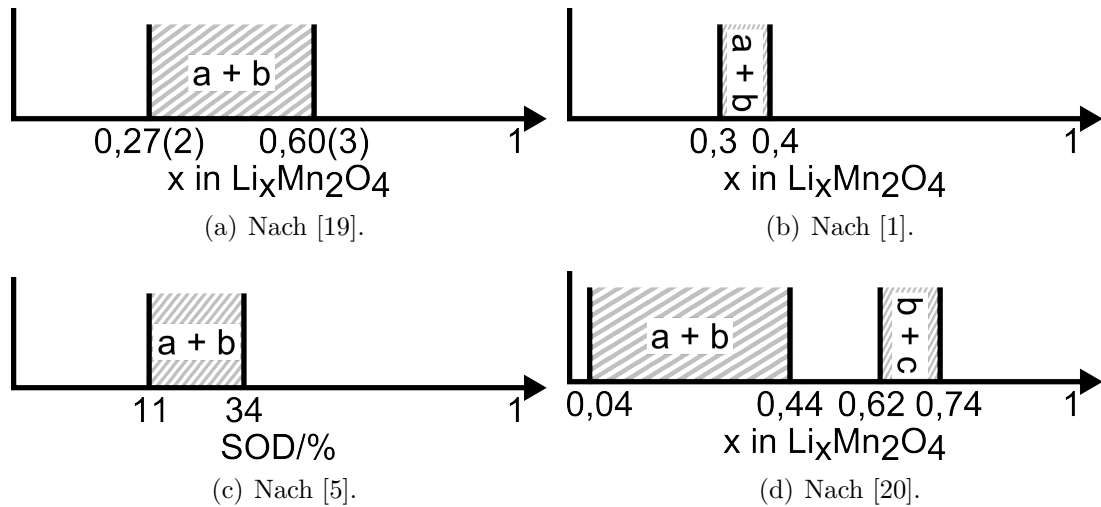
Bei der Deinterkalation von Li aus LiMn_2O_4 bleibt die kubische Spinellstruktur erhalten. Hierzu gibt es viele Studien der Struktur, die mit Röntgenbeugungsexperimenten durchgeführt wurden. Die publizierten Ergebnisse sind dabei nicht einheitlich und teilweise widersprüchlich. Einerseits wird eine stetige Änderung des Gitterparameters [2, 6] mit

**Abbildung 2.6**

Darstellung des Potentials gegenüber Li/Li^+ bei der Zyklierung von $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ über den Bereich $0 < x < 2$. Die möglichen Kristallstrukturen zu den verschiedenen Bereichen sind darüber gezeigt. Abbildung reproduziert aus [38] mit freundlicher Genehmigung von der *Royal Society of Chemistry*.

dem Li-Anteil in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ berichtet und andererseits die Phasenseparation in zwei kubische Phasen gleicher Struktur, aber mit unterschiedlichem Gitterparameter beschrieben [1, 2, 4, 5]. Von zwei kubischen Phasen der gleichen Struktur ($Fd\bar{3}m$) wird für den Bereich $0,27(2) < x < 0,60(3)$ [19], den Bereich $11\% \leq \text{SOD} \leq 34\%$ [5] und den Bereich $0,3 \leq x \leq 0,4$ [1], wobei nur die beiden Messpunkte bei $x = 0,3$ und $x = 0,4$ vorlagen, berichtet. SOD steht hierbei für den Entladezustand (engl. State of Discharge). Außerdem wurden Ergebnisse publiziert, die die Existenz von zwei Phasen in den beiden Bereichen $0,04 < x < 0,44$ und $0,62 < x < 0,74$ darstellen [20]. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 2.7 graphisch dargestellt und zusammengefasst. Im Bereich $0,6 < x < 1,0$ wurden bei chemischer Interkalation von Li in $\lambda\text{-MnO}_2$ mit LiI zwei meta-stabile kubische Phasen ($Fd\bar{3}m$) mit unterschiedlichen Gitterkonstanten im Nichtgleichgewicht gefunden. Diese metastabilen Phasen gehen nach einer langen Relaxationszeit von sieben Tagen in eine einzelne kubische Phase einer Gitterkonstante ($Fd\bar{3}m$) über [4].

Die Ergebnisse zur Veränderung des Gitterparameters mit dem Li-Anteil bei der Zyklierung sind ähnlich vielfältig, wie die oben beschriebenen Beobachtungen zu den Vorkommen der einzelnen Phasen. Für das Zweiphasengebiet im Bereich $x < 0,5$ wird einerseits von einem konstanten Gitterparameter für die beiden kubischen Phasen berichtet [5], wie es für eine reine Zweiphasenreaktion erwartet wird. Andererseits variieren die Gitter-

**Abbildung 2.7**

Graphische Darstellung der im Text genannten Phasen, die bei Zyklisierung von LMO auftreten. Auf der x -Achse ist der Li-Anteil x in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ oder der Status der Entladung (engl. State of Discharge, SOD) der Batterie aufgetragen. Der SOD und x sind nicht direkt vergleichbar, aber es besteht ein linearer Zusammenhang.

terparameter der beiden Phasen auch mit dem Li-Anteil der gesamten Probe [1, 2, 4]. Ähnliche Ergebnisse wurden für $\text{Li}_x\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Cr}$ oder Ni) publiziert [6]. Aufgrund der unterschiedlichen Dotierelemente Co, Cr oder Ni ist für den Gitterparameter immer eine Spanne angegeben und es wurden keine Zweiphasengebiete beobachtet. Die Ergebnisse zu den Gitterparametern sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Bei in-situ elektrochemischen Experimenten an LMO-Nanodraht-Batterien in TEM-Untersuchungen zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Verhalten zwischen verschiedenen Nanodrähten [9, 10]. Einerseits wurde bei der Interkalation von Li eine Phasenumwandlung in die tetragonale Phase $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ beobachtet. Diese Umwandlung trat aufgrund der viel höheren Übergangsrate an der Grenzfläche, gegenüber dem Transport im Material auf [9]. Andererseits wurden zwei Bereiche mit unterschiedlichem Li-Anteil beobachtet, die durch einen Übergangsbereich getrennt waren. Beide Bereiche sind stets vorhanden gewesen und die Zyklisierung wurde durch die Verschiebung des Volumenverhältnisses der beiden Bereiche erreicht. Das Verhalten in dem Fall der zwei getrennten Bereiche ist wahrscheinlich stark durch Defekte, wie einer Zwillingsgrenzfläche entlang der Drahtachse, beeinflusst [10]. Auf den vorhandenen Einfluss der Mikrostruktur wird nicht eingegangen und eine Diskussion des Einflusses von Defekten ist nicht vorgenommen worden [10].

Zur Leitfähigkeit und Diffusion von Li-Ionen in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ wurden eine Reihe von

x		1,0	0,5	0,4	0,3	0,15	Quelle
$a/\text{\AA}$	Phase a	8,24	8,15	8,13	8,11	-	[1]
	Phase b			8,10	8,08	8,05	
$a/\text{\AA}$		8,22-8,21	8,13-8,12	8,12-8,10	8,10-8,06	-	[6]
SOD/%		100	34		11	0	
$a/\text{\AA}$	Phase a	8,249	8,143		8,143	-	[5]
$a/\text{\AA}$	Phase b		8,086		8,086	8,070	

Tabelle 2.1

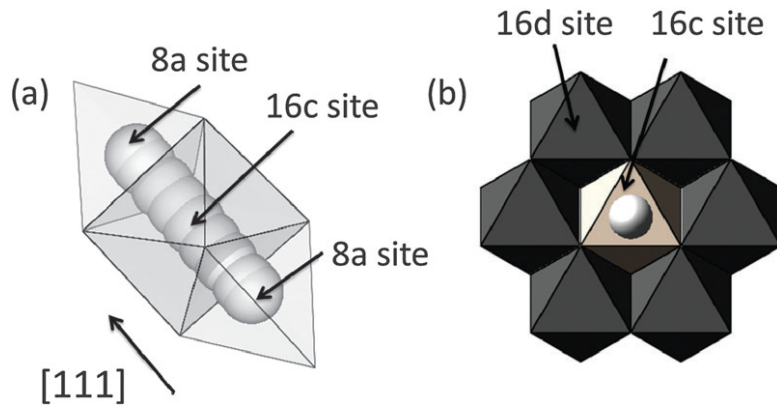
Auflistung der Variationen des Gitterparameters a mit dem Li-Anteil x in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ und dem Status der Entladung (engl. State of Discharge, SOD) der Batterie. Der SOD und x sind nicht direkt vergleichbar, aber es besteht ein linearer Zusammenhang. Die Angabe eines Intervalls für den Gitterparameter beruht darauf, dass in der zitierten Publikation $\text{Li}_x\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Cr}$ oder Ni) untersucht wurde und der Gitterparameter mit dem Dotierelement variiert.

experimentellen und theoretischen Studien mit verschiedenen Methoden veröffentlicht [27, 39–48]. Die Ergebnisse zur Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Li-Anteil x in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ sind darin nicht einheitlich und widersprechen sich teilweise. Einerseits wurde eine lineare Abhängigkeit von x publiziert [43, 45], andererseits gibt es ein Ergebnis, das ein Maximum bei $x = 0,5$ zeigt [44]. Dazu widersprüchlich sind die publizierten Kurven, die bei $x = 0,5$ ein Minimum zeigen und zusätzlich für $x = 0,3$ und $x = 0,7$ ein Maximum haben [48].

Wie in Abschnitt 2.1.2 dargestellt, bilden die 8a- mit den 16c-Plätzen eine dreidimensionale Struktur im LMO. Für $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 1$ bewegt sich das Li über den metastabilen Zustand der 16c-Plätze zwischen den 8a-Plätzen hin und her. Auf diesem Pfad 8a-16c-8a ist die energiereichste Position für Li der 16c-Platz [28]. Der energetische Unterschied zwischen dem 8a- und 16c-Platz kann demnach als Barrierenhöhe für die Li-Diffusion angesehen werden. Jeder der 16c-Plätze ist von einem Ring aus sechs Mn-Ionen umgeben, wie in Abbildung 2.8 gezeigt. Für den Bereich $0 \leq x \leq 1$ variiert die mittlere Oxidationszahl von Mn zwischen +4 und +3,5. In dem Ring um den 16c-Platz befinden sich sowohl Mn^{3+} - als auch Mn^{4+} -Ionen. Theoretische Berechnungen zeigen einen starken Einfluss der genauen Verteilung der Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen in dem Ring auf die Barrierenhöhe [28]. Je mehr Mn^{4+} -Ionen in dem Ring sind, desto geringer ist die Barrierenhöhe. Der größte Wert ist für eine 50/50 Verteilung der Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen erreicht. Mit 800 meV liegt die Barrierenhöhe in diesem Fall 600 meV über dem niedrigsten Wert [28].

Abbildung 2.8

(a) Trajektorie eines Li^+ -Sprungs zwischen zwei benachbarten 8a-Plätzen. (b) Umgebung der 16c-Leerstelle. Abbildung reproduziert aus [24] mit freundlicher Genehmigung der *Physical Chemistry Chemical Physics* Inhaber Gesellschaften.



Unterschiede und Widersprüche in den publizierten Ergebnissen lassen sich wahrscheinlich durch unterschiedliche experimentelle Bedingungen, wie der Flächenladung, der Triebkraft oder der Dotierung erklären. Chemisch deinterkalierte Proben verhalten sich bei anschließender elektrochemischer Interkalation anders als elektrochemisch deinterkalierte Proben [39]. Die Mikrostruktur des Materials kann einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse haben. Dieser Einfluss wird aber häufig nicht untersucht und falls doch, wird deren Einfluss nicht weiter beschrieben. Bei einzelnen LMO-Materialien treten zwei zusätzliche Redoxstufen, bei 3,3 V und 4,5 V, im Spannungsverlauf der elektrochemischen Zyklisierung auf. Der universelle Trend scheint nach einer ersten systematischen Untersuchung zu sein, dass diese zusätzlichen Stufen bei Materialien mit einem Gitterparameter größer als 8,24 Å auftreten [11]. Durch eine Substitution von Mn durch Li auf den 16d-Plätzen kann das Auftreten von Zweiphasengebieten, wie in Abbildung 2.7(d) gezeigt, vollständig unterdrückt werden [20]. All diese Einflüsse sind Grund dafür, dass es kein einheitliches und konsistentes Bild für die Zyklisierung von LMO gibt.

2.2.5 Einfluss der Dotierung auf die Zyklenstabilität

Ein Material zu dotieren ist eine Möglichkeit die Eigenschaften gezielt zu beeinflussen und so die Leistungsfähigkeit zu verbessern. Neben dem Einfluss der Dotierung auf die Phasenbildung während der Zyklisierung, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, hat sie auch Einfluss auf die Zyklenstabilität des Materials. Die Dotierung hat daher häufig eine verbesserte Zyklenstabilität der Batterie zum Ziel. Durch Hinzukommen eines Dotierelements mit niedrigerem Oxidationszustand als Mn in LMO, erhöht sich die nominelle Valenz von 3,5 für Mn in LiMn_2O_4 . Hierdurch werden zwei Effekte beeinflusst, die zur Degradation der Kathode in der Batterie führen. Zum einen wird die Auflösungsreaktion von Mn^{3+} -Ionen in den Elektrolyten durch eine geringere Anzahl an Mn^{3+} -Ionen unterdrückt [18, 49, 50]. Andererseits wird das Auftreten der Jahn-Teller-Verzerrung verhindert, die typischerweise bei einer Mn-Valenz geringer als 3,5 auftritt.

Bei der auftretenden Gitterverzerrung werden mechanische Spannungen erzeugt [18, 51], die das Aktivmaterial und die Elektrode schädigen. Durch die Tiefentladung der Batterie und der damit weiteren Interkalation von Li in das LMO, was zu $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ führt, kann eine solche Mn-Valenz von weniger als 3,5 erreicht werden. Über diese beiden Effekte hinaus hat die Dotierung auch einen Einfluss auf die Änderung des Gitterparameters von LMO während der (De)Interkalation von Li. Die Änderung des Gitterparameters kann durch das Hinzulegen eines Dotierelements verringert werden und somit auch der mechanische Stress, der durch diese Änderung bei der De- und Interkalationsreaktion von Li auftritt [7]. Neben den Vorteilen durch die Dotierung von LMO entsteht auch ein Nachteil, der in der Verringerung der Kapazität besteht [18].

2.3 Feldverdampfung

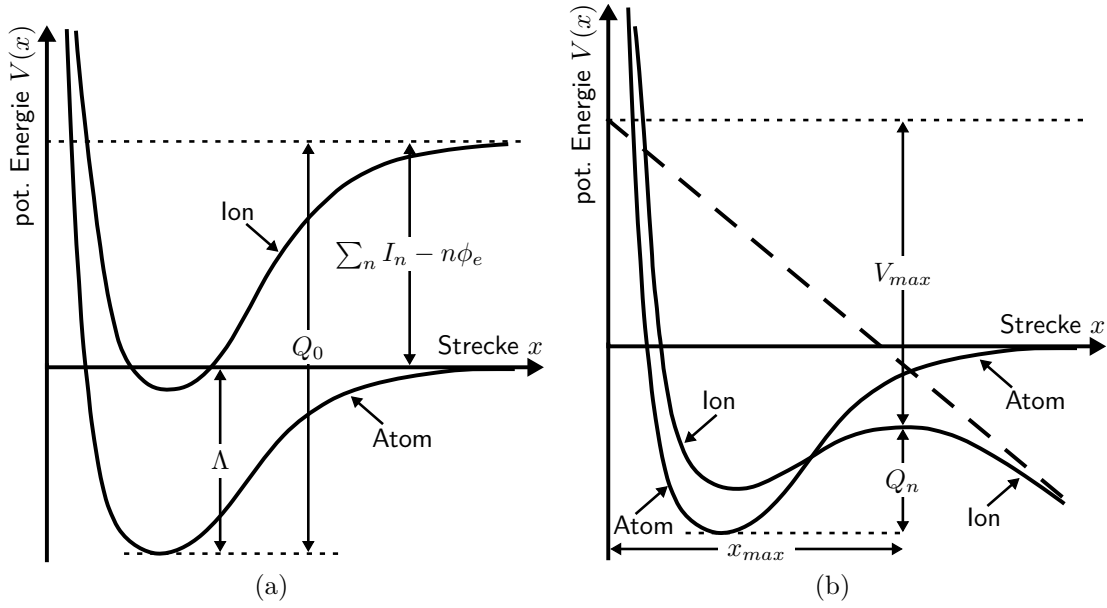
Der zentrale physikalische Prozess bei der Atomsondentomographie ist die Feldverdampfung. Als Feldverdampfung wird der Prozess der Ionisation und Desorption eines Oberflächenatoms unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes verstanden. Historisch gesehen wurde dieser Prozess zuerst bei Metallen beobachtet und es wurden hierfür Theorien entwickelt. Neben Modellen, die auf klassischer Physik beruhen [52–55] wurden später auch die Vorgänge in dem hohen elektrischen Feld quantenmechanisch untersucht [56, 57].¹ Für das klassische Müller-Schottky-Modell der Feldverdampfung von Metallen [52] ist eine vollständige analytische Behandlung möglich und veranschaulicht so das grundlegende Konzept der Feldverdampfung. Die Grundlage bietet die thermodynamische Überlegung, dass der ionische Zustand im elektrischen Feld, gegenüber dem neutralen, mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche energetisch immer mehr favorisiert ist.

Um ein Oberflächenatom ohne elektrisches Feld von der Oberfläche als Ion zu desorbieren, muss die Energie

$$Q_0 = \Lambda + \sum_n I_n - n\phi_e \quad (2.3)$$

aufgebracht werden. Die Energiebarriere Q_0 setzt sich aus der Summe der Sublimationsenergie Λ des Atoms und der Ionisationsenergie für ein n -fach geladenes Ion $\sum_n I_n$, reduziert um die n -fache Austrittsarbeit des Metalls ϕ_e , zusammen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.9(a) graphisch dargestellt. Im elektrischen Feld F ist die potentielle Energie des Ions abgesenkt und die Potentialkurve ändert sich, wie Abbildung 2.9(b) zeigt. Unter Vernachlässigung der Abstoßung durch den Atomkern kann das Potential des Ions $V(x)$ als Summe zweier Terme geschrieben werden. Einerseits gibt es den

¹Eine Zusammenfassung der einzelnen Theorien finden sich in der Sekundärliteratur zur Atomsondentomographie [58–61].

**Abbildung 2.9**

Skizzierung der potentiellen Energie eines Atoms gegen den Abstand x von der Probenoberfläche. Dargestellt sind die Fälle für das neutrale Atom, sowie für das n -fach ionisierte Atom in beiden Fällen (a) ohne äußeres Feld und (b) mit äußerem Feld F . Adaptiert aus [59].

Feldterm $-neFx$ und andererseits den Term $-n^2e^2/16\pi\epsilon_0x$, der die Wechselwirkung mit der Bildladung im Metall berücksichtigt, wobei x der Abstand zu Oberfläche, e die Elementarladung und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ist [59]. Aus der Summe der beiden Terme lässt sich der Extrempunkt zu

$$x_{max} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{ne}{\pi\epsilon_0 F}} \quad ; \quad V_{max} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{n^3 e^3 F}{\pi\epsilon_0}} \quad (2.4)$$

bestimmen. Die Barrierehöhe Q_n , wie sie in Abbildung 2.9(b) eingezeichnet ist, ergibt sich damit zu [52]

$$Q_n = Q_0 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{n^3 e^3}{\pi\epsilon_0} F} \quad . \quad (2.5)$$

In dem Modell wird davon ausgegangen, dass die Atome im n -fachen Ionisationszustand von der Oberfläche desorbieren. Aus Gleichung 2.5 kann die notwendige Feldstärke für

die Feldverdampfung am absoluten Nullpunkt, durch die Festlegung von T und Q_n auf Null berechnet werden [59]. Nach Umstellen der Gleichung ergibt sich

$$F_{FV} = \frac{4\pi\epsilon_0 Q_0^2}{n^3 e^3} \quad , \quad (2.6)$$

die Gleichung für die Feldverdampfungsfeldstärke am absoluten Nullpunkt nach dem Müller-Schottky-Modell [52]. Für die verschiedenen Ionisationszustände ergeben sich so unterschiedliche Feldstärken und das Modell sagt auch mehrfach geladene Ionen voraus. Dennoch kann das Modell nicht für alle Metalle die beobachteten Ionisationszustände korrekt vorhersagen. Wie sich experimentell gezeigt hat, ist das Ion beim Verlassen der Oberfläche in der Regel einfach oder zweifach positiv geladen und wird im Anschluss in der Nähe der Oberfläche weiter feldionisiert [62–67]. Dieser Prozess wird Post-Ionisation genannt und ist im folgenden Abschnitt 2.3.1 genauer beschrieben.

Die notwendige Feldstärke für die Feldverdampfung liegt im Bereich von $V \text{ \AA}^{-1}$. Eine solch große Feldstärke wird in der Atomsonde durch die Kombination aus Probengeometrie und anliegender Hochspannung U erreicht. Die Proben haben eine nadelähnliche Form mit einem sphärischen Apex und einem Schaft mit positivem Schaftwinkel. Der Krümmungsradius des Apex liegt dabei im Bereich $R < 100 \text{ nm}$ und über die Gleichung

$$F = \frac{U}{\beta R} \quad (2.7)$$

kann die Feldstärke F an der Apexoberfläche berechnet werden [61, S. 14]. Der Faktor β trägt dabei der Abweichung durch den Schaft und der Geometrie in der Atomsonde vom sphärischen Fall Rechnung. Er liegt für Metalle typischerweise im Bereich von 3 bis 8 [68, 69]. Gleichung 2.7 ist nur direkt an der Apexoberfläche gültig. Zu größeren Abständen nimmt die Feldstärke stark ab. Mikroskopisch ist der Apex der Probe nicht glatt. Es gibt durch die Kristallstruktur Stufen, Kanten und Ecken. An diesen Punkten, sowie an einzelnen Atomen auf einer Oberfläche, ist die Feldstärke, gegenüber der aus Gleichung 2.7 um etwa einen Faktor von 1,5 erhöht [70, 71]. Daher haben die Atome an diesen Stellen eine höhere Wahrscheinlichkeit feldverdampft zu werden. Dies wird noch weiter durch die Bindungen verstärkt. An Kanten oder Ecken fehlen nächste Nachbarn und somit auch Bindungen, was die Sublimationsenergie dieser Stellen gegenüber einer Position in einer geschlossenen Oberflächenlage verringert. Atome an Ecken und Kanten verdampfen zuerst und diese Sequenz der Feldverdampfung ermöglicht eine Abtragung der Atome Lage für Lage. Dadurch hat das aus den feldverdampften Atomen rekonstruierte Volumen eine sehr hohe räumliche Auflösung im sub-nm Bereich, sodass zum Teil einzelne Netzebenen des Materials aufgelöst werden können [72–75].

2.3.1 Post-Ionisation

Hat das feldverdampfte Ion die Oberfläche der Probe verlassen, ist es möglich, dass es weiter ionisiert wird. Dieser Prozess wird für vorher feldverdampfte Ionen Post-Ionisation genannt. Im Allgemeinen wird der Prozess der Ionisation eines Atoms nahe einer positiv geladenen Oberfläche als Feldionisation bezeichnet. Die Post-Ionisation für Metalle wurde sowohl experimentell, wie auch theoretisch untersucht [62–67]. In einem kritischen Abstand x_c zur Oberfläche kann ein Elektron das Ion durch einen Tunnelprozess in die Probe verlassen. Die zugehörige Darstellung des Potentials ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Der kritische Abstand ist für ein n -fach geladenes Ion über die Gleichung [61]

$$x_c = \frac{I_{n+1} - \phi_e}{eF} \quad (2.8)$$

bestimmt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit des Elektrons hängt neben der Zeit, für die sich das Ion in dem kritischen Abstand befindet, auch von der Feldstärke ab. Zur Post-Ionisation von Metallen gibt es Modelle zur Berechnung der beobachteten Ionisationszustände in Abhängigkeit der Feldstärke [62, 64, 66]. Abbildung 2.11 zeigt die Darstellung der Anteile der einzelnen Ionisationszustände in Abhängigkeit der Feldstärke für W. Mit steigender Feldstärke wird der Anteil an mehrfach geladenen Ionen immer größer und einfach oder zweifach geladene Ionen kommen bei großer Feldstärke nicht mehr vor. Da die Post-Ionisation in einem gewissen Bereich um x_c stattfindet, haben mehrfach geladene Ionen eine breitere Energieverteilung und damit eine geringere Auflösung im Massenspektrum.

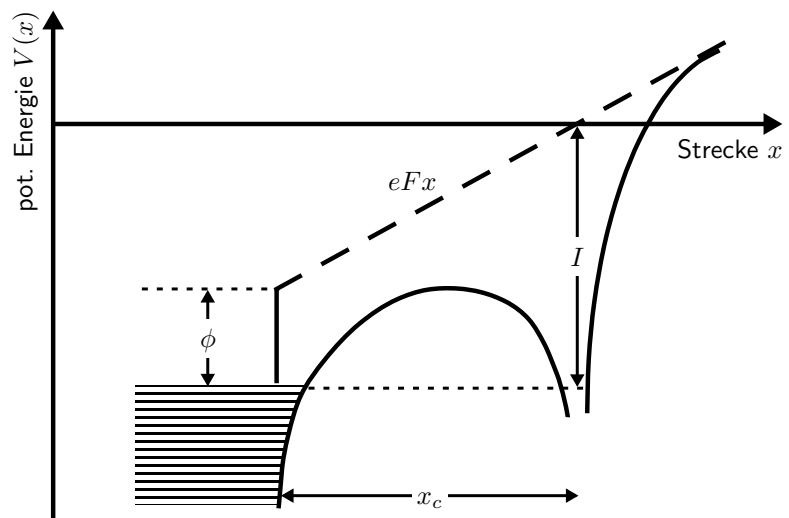
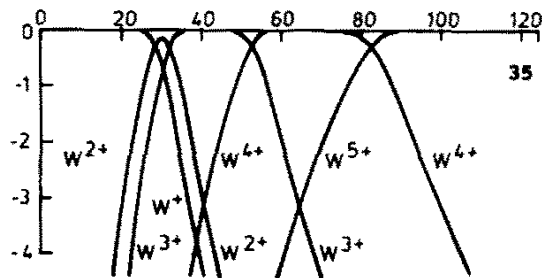


Abbildung 2.10

Skizze zur Illustration der Feldionisation, wie sie bei der Post-Ionisation feldverdampfter Ionen vorkommt. Adaptiert aus [59].

**Abbildung 2.11**

Darstellung der relativen Anteile von W-Ionen mit unterschiedlichen Ionisationsgrad in Abhängigkeit der Feldstärke. Die Kurven wurden nach dem Modell für die Post-Ionisation in [66] berechnet. Auf der Ordinatennachse ist der logarithmierte, relative Anteil der W-Ionen aufgetragen, auf der Abszissenachse die Feldstärke in V nm^{-1} . Diese Darstellungsform ist als Kingham-Kurven bekannt und die gezeigte Abbildung ist mit freundlicher Genehmigung von *Elsevier* aus [66] reproduziert.

2.3.2 Feldverdampfung von Oxiden

Für Oxide oder im Allgemeinen dielektrische Materialien ist der Prozess der Feldverdampfung komplexer. Im Gegensatz zu Metallen, bei denen das elektrische Feld auf einer Distanz unterhalb einer Monolage abgeschirmt wird, dringt bei einem Dielektrikum das Feld in das Material ein. Daher sind nicht nur die Oberflächenatome von dem elektrischen Feld beeinflusst, sondern auch tiefer liegende. Hinzu kommt, dass die Bindungsverhältnisse in den meist aus mehreren Elementen bestehenden dielektrischen Materialien komplexer sind. Die Elemente oder auch die Gitterpositionen können sich in ihrer Bindungsstärke unterscheiden. Diese Unterschiede und das nicht abgeschirmte elektrische Feld haben Einfluss auf die Sequenz der Feldverdampfung. Die Wahrscheinlichkeit, dass nicht nur die Eck- und Kantenatome feldverdampft werden, steigt, was die räumliche Auflösung im Rekonstruktionsvolumen verringert.

Es gibt aber publizierte Ergebnisse, die zeigen, dass für bestimmte Materialien die oben genannten negativen Effekte in der Atomsondentomographie abgeschwächt sind oder sogar ganz verschwinden. Das hohe elektrische Feld beeinflusst die elektronische Struktur derart, dass die Bandlücke im Material im Bereich der Feldverdampfungs-feldstärke nahezu auf null reduziert sein kann [76]. Dies führt dazu, dass Materialien mit Laserpulsen analysierbar sind, die eine geringere Photonenenergie haben als die nominelle Bandlücke des Materials. Für Li-dotierte Gläser [77] und für MgO [78] wurde die Abschirmung des elektrischen Feldes in der äußersten Lage der Probe berichtet, sodass nicht die gesamte Probe vom Feld beeinflusst ist. Durch die Laserbestrahlung können in der Probe elektronische Anregungen stattfinden, die in der Folge den elektrischen Widerstand der Probe und damit die Feldverteilung verändern. Für MgO wurde dies aus der Verschiebung der Peaks im Massenspektrum und der Veränderung in der Vergrößerung geschlossen [79].

Bei der Atomsondentomographie von Oxiden werden häufig nicht nur Atome, sondern auch Moleküle nachgewiesen [15, 17, 79–82]. Für MgO wurde die Feldverdampfung mit der Dichtefunktionaltheorie simuliert. Initial feldverdampft Mg^{2+} von der Oberfläche,

was die Struktur des Material stört und es kommt zur Feldverdampfung von Komplexen wie MgO^+ , MgO^{2+} , MgO_2^+ sowie O^+ [83]. Simulationen zum Feldverdampfungsverhalten von Metall-Dielektrikum-Nanostrukturen haben gezeigt, dass sich das Dielektrikum dabei wie ein Metall mit geringerer Feldverdampfungsstärke gegenüber der Metallmatrix verhält. Dieses Verhalten ist durch die Fokussierung der Feldlinien in dem Dielektrikum bedingt [84].

Der Anregungsmechanismus der Feldverdampfung mit einem Laserpuls ist bei dielektrischen Proben Gegenstand der derzeitigen Forschung. Neben einer direkten elektronischen Anregung [85] wird häufig eine thermische Anregung beschrieben [86, 87]. Bei Halbleitern kommt es zu zwei Prozessen während der Absorption der Laserpulse. Einerseits gibt es Oberflächenabsorption und andererseits Volumenabsorption [87]. Die Oberflächenabsorption ist durch die Bandverbiegung, die durch das elektrische Feld verursacht wird, möglich. Sie kann zudem durch Oberflächenzustände verstärkt sein, die beispielsweise durch die Probenpräparation entstehen [85, 87, 88]. Oberflächenabsorption führt bei Si zu einer schnellen thermischen Feldverdampfung im Bereich von ps [87]. Durch Anregung von resonanten Wellenmoden in der nanometrischen Probe kommt es zur Verstärkung der Volumenabsorption in diesen Bereichen, was möglicherweise für die nur langsam abfallenden Flanken der Peaks im Massenspektrum verantwortlich ist [87]. Generell wird für Halbleiter und auch dielektrische Materialien gesagt, dass sich, durch das hohe elektrische Feld in der Atomsonde, die Proben zumindest nahe der Oberfläche wie Metalle verhalten und Laserpulse daher stark absorbieren [87].

Die Ergebnisse zeigen, dass dielektrische Materialien generell mit der Atomsondentomographie analysierbar sind, aber auch dass trotz der positiven Effekte, die das dielektrische Material hin zu einem metallischen Verhalten bringen, ein Unterschied im Verhalten zu Metallen besteht.

2.3.3 Fluss der Feldverdampfung

Die Feldverdampfung wird üblicherweise als ein thermisch aktivierter Prozess angesehen, sodass die Wahrscheinlichkeit P_{FV} über eine Maxwell-Boltzmann-Gleichung gegeben ist [61]

$$P_{FV} \propto \exp\left(-\frac{Q(F)}{k_B T}\right) \quad , \quad (2.9)$$

mit der feldabhängigen Barrierenhöhe $Q(F)$ aus Gleichung 2.5. Die Rate der Feldverdampfung ist dann über

$$\Phi_{FV} = \nu \exp\left(-\frac{Q(F)}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

gegeben. Dabei ist ν die Frequenz der zur Oberfläche senkrechten Schwingung des Atoms [59, 61]. Die Abhängigkeit der Barrierenhöhe $Q(F)$ von der Feldstärke lässt sich für elektrische Felder nahe der Feldverdampfungsfeldstärke über eine Taylorentwicklung bis zum zweiten Glied zu

$$Q(F) = Q_0 \left(1 - \sqrt{\frac{F}{F_{FV}}} \right) \approx \frac{1}{2} Q_0 \left(1 - \frac{F}{F_{FV}} \right) \quad (2.11)$$

nähern. Durch den thermisch aktivierten Prozess können beliebig viele Kombinationen aus Barrierenhöhe (und damit Feldstärke) und Temperatur zur gleichen Rate der Feldverdampfung führen. Aus den beiden Gleichungen 2.10 und 2.11 folgt die Abhängigkeit der Feldstärke von der Temperatur für eine konstante Rate

$$\frac{F}{F_{FV}} \approx 1 + \ln \left(\frac{\Phi_{FV}}{\nu} \right) \frac{2k_B}{Q_0} \cdot T \quad , \quad (2.12)$$

wie sie in Abbildung 2.12 skizziert ist. Für verschiedene Elemente ergeben sich unterschiedliche Feldverdampfungsfeldstärken sowie unterschiedliche Abhängigkeiten von der Temperatur. Dies kann zur bevorzugten Feldverdampfung eines Elements in Legierungen führen, wie es in Abbildung 2.12 skizziert und beschrieben ist.

In der Atomsonde ist der Fluss der Atome, die auf den Detektor treffen, messbar. Für den Fluss der Feldverdampfung auf der Probenoberfläche gilt nach den Gleichungen 2.10 und 2.11 der Zusammenhang

$$J_{FV} = \rho \Phi_{FV} = \underbrace{\rho \nu}_{J_{FV}^0} \exp \left(- \frac{Q_0 (1 - F/F_{FV})}{k_B T} \right) \quad , \quad (2.13)$$

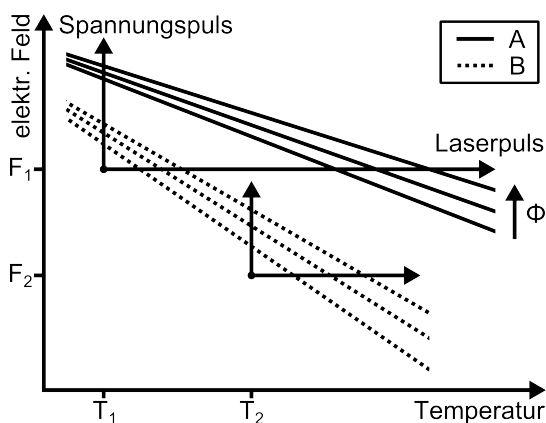


Abbildung 2.12

Schematische Darstellung der Feldverdampfungsraten für eine A-B Legierung in Abhängigkeit der Feldstärke und der Temperatur nach Gleichung 2.12. Die eingezeichneten Anregungen bei (F_1, T_1) sind geeignet für die Analyse, wohingegen die eingezeichneten Anregungen bei (F_2, T_2) zu einer bevorzugten Feldverdampfung des Materials B führen. Je höher die Temperatur ist, desto größer müssen die Anregungsenergien für eine gleichmäßige Feldverdampfung beider Komponenten A und B sein.

wobei ρ die Oberflächendichte am Apex der Probe darstellt.

Der gemessene Fluss auf dem Detektor J_D hängt von der Vergrößerung η der Atomsonde, der Detektorfläche A_D und der Detektoreffizienz Q ab

$$J_D = \frac{A_D \cdot Q}{\eta^2} \cdot J_{FV} = \frac{A_D \cdot Q}{\eta^2} \cdot J_{FV}^0 \exp\left(-\frac{Q_0(1 - F/F_{FV})}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Die Vergrößerung der Atomsonde ist in erster Näherung [59, S. 114] [60, S. 18]

$$\eta = \frac{L}{\gamma R} \quad (2.15)$$

mit dem Bild-Kompressionsfaktor γ aus der Projektion. Dieser Faktor gibt das Verhältnis aus sichtbarem Raumwinkel der Probe und dem geometrischen Winkel aus Fluglänge L und Detektordurchmesser an. Da sich der Apexradius R während einer Messung verändert, bleibt die Vergrößerung nicht konstant. Aus physikalischer Sicht ist eine Messung mit konstanter Feldverdampfung J_{FV} ideal, da in dem Fall die Bedingungen für die Feldverdampfung konstant gehalten werden. Aus technischer Sicht ist dies nicht möglich und häufig wird bei konstantem gemessenem Fluss J_D die Analyse durchgeführt. Somit folgt, dass mit fortschreitender Messung und damit abnehmender Vergrößerung der Fluss der Feldverdampfung abnehmen muss. Bei konstanter Anregung mit dem Laserpuls und konstanter Basistemperatur T ergibt sich, dass die Feldstärke F am Apex der Probe abnimmt.

2.3.4 Idealer Fluss der Feldverdampfung für die Analyse

Der optimale Fluss der Messung wird hauptsächlich von zwei Einflussfaktoren bestimmt: Einerseits dem Signal-Rauschverhältnis und andererseits dem Vorkommen von Mehrfachevents. Mehrfachevents treten auf, wenn bei einem Laserpuls mehr als ein Atom feldverdampft wird. Mehrfachevents sollten vermieden werden, da das Detektorsystem bei der Trennung dieser an seine Grenzen stößt. Treffen zwei oder noch mehr Ionen zeitlich oder räumlich nahe beieinander auf den Detektor, so können diese nicht separiert werden. Dadurch kann maximal eines der Signale weiterverarbeitet werden und es kommt so zu einem Informationsverlust. Je größer der gemessene Fluss J_D ist, desto wahrscheinlicher werden Mehrfachevents. Somit bestimmt das Auftreten von Mehrfachevents die obere Grenze des Flusses.

Der Fluss in der Atomsondentomographie wird von der Basisspannung U und der Laserpulsenergie bei einer definierten Basistemperatur der Probe bestimmt. Durch die gepulste Anregung ist der Fluss zeitlich nicht konstant. Die Laserpulse sind mit Pulsdauern im Bereich von ns und kleiner sehr kurz, gegenüber dem Zeitraum von μ s zwischen ihnen.

Die Absorption des Laserpulses durch die Probe führt zu einem Temperaturanstieg, wie er schematisch in Abbildung 2.13 gezeigt ist. Dieser Temperaturanstieg führt nach Gleichung 2.14 zu einem Anstieg des Flusses. Zwischen den Pulsen sinkt die Temperatur wieder auf ihre Basistemperatur ab.² Es gibt demnach eine mittlere Probertemperatur, die sich aus der Basistemperatur und der Temperaturüberhöhung durch den Laserpuls ergibt. Der gemessene Fluss geht zwischen den Pulsen nicht auf null zurück. Durch das statische Feld kommt es auch ohne Laserpuls zur Feldverdampfung. Hinzu kommt, dass es zur Ionisation von Restgas aus dem Vakuumrezipienten und elektronischem Rauschen kommt. Dieses zeitunabhängige Rauschen definiert den niedrigsten Fluss der Messung. Der ideale Fluss ergibt sich demnach aus dem Kompromiss eines möglichst großen Signal-Rauschverhältnisses und einer möglichst geringen Anzahl von Mehrfachevents. Wie oben beschrieben wird der Fluss durch die angelegte Spannung und die Pulsenergie definiert. Eine höhere Spannung führt zu einem Anstieg der statischen Feldverdampfung und der Feldionisation und erhöht so das zeitunabhängige Rauschen. Typischerweise liegt der ideale Fluss im Bereich von 0,5 % Events pro Laserpuls bei einer Repetitionsrate von 200 kHz.

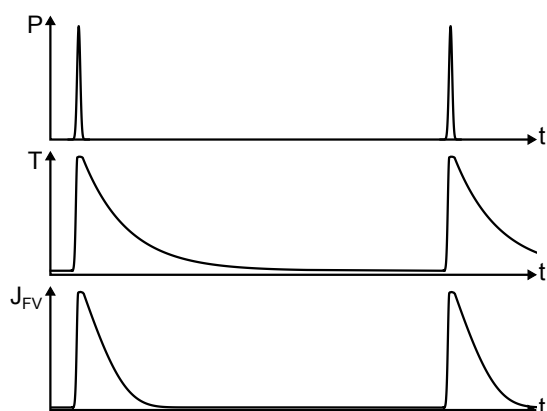


Abbildung 2.13

Skizze der zeitlichen Verläufe der Laserleistung P , Temperatur des Apex T und des Flusses der Feldverdampfung J_{FV} .

2.4 Chemische Information der Atomsondentomographie

Eine Messung der Atomsonde hat als Ergebnis einen Datensatz, der die gemessenen Flugzeiten t_F enthält. Aus der Betrachtung von kinetischer und potentieller Energie lässt sich das Masse-Ladungsverhältnis bestimmen. Aufgrund der Geometrie der Probe ist die elektrische Feldstärke so verteilt, dass die Ionen direkt überhalb der Probenoberfläche

²Ist die Pulsenergie groß genug, kann das Minimum der Probertemperatur auch überhalb der eingestellten Basistemperatur liegen.

ihren Großteil der potentiellen Energie in kinetische umwandeln. Daher kann in guter Näherung

$$\frac{1}{2}mv^2 = neU \quad (2.16)$$

gesetzt werden. Dabei ist m die atomare Masse der Ionen, v die Geschwindigkeit der Ionen, U die Potentialdifferenz, e die Elementarladung und n der Ionisationszustand des feldverdampften Atoms. Nach Umstellung folgt das Masse-Ladungsverhältnis

$$\frac{m}{n} = 2eU \left(\frac{t_F}{L} \right)^2 \quad (2.17)$$

mit der Einheit u. Die so bestimmten Werte aller detektierten Atome werden in einem Histogramm aufgetragen, welches als Massenspektrum bezeichnet wird. Ein Massenspektrum besteht aus einem kontinuierlichen Hintergrund und einzelnen Peaks, die sich daraus hervorheben. Der kontinuierliche Hintergrund besteht aus elektronischem Rauschen des Detektorsystems, sowie feldverdampften oder feldionisierten Atomen, die allein durch das statische Feld und nicht durch die zusätzliche Anregung feldverdampft sind. Es ist nicht möglich die Masse entkoppelt vom Ionisationszustand zu berechnen. Dies führt dazu, dass zu einem Masse-Ladungsverhältnis mehreren Elemente zugeordnet werden können (vgl. Abschn. 2.4.2).

Häufig wird nicht die direkte Flugzeit von der Elektronik aufgezeichnet. Der Unterschied zwischen dem Startzeitpunkt für die Zeitmessung und dem Zeitpunkt der Feldverdampfung ist der Flugzeitversatz t_0 , sodass $t_F = t_M - t_0$ gilt, wobei t_M die gemessene Zeitdauer ist. Gleichung 2.17 wird demnach zu

$$\frac{m}{n} = 2eU \left(\frac{t_M - t_0}{L} \right)^2 \quad (2.18)$$

modifiziert.

2.4.1 Zeitunabhängiges Rauschen im Massenspektrum

Im Abschnitt 2.3.4 wurde gezeigt, dass in der Atomsonde auch Ionen detektiert werden, die nicht durch den Laserpuls feldverdampft wurden. Dies passiert statistisch und die Verteilung der Flugzeiten dieser Events ist zeitlich konstant. Diese Events sind somit nicht mit dem Laserpuls korreliert. Nach Gleichung 2.17 werden die gemessenen Flugzeiten in Masse-Ladungsverhältnisse umgerechnet. Damit lässt sich die Verteilung der

unkorrelierten Events im Massenspektrum bestimmen. Gleichung 2.17 lässt sich nach t_F umstellen

$$t_F = \frac{L}{\sqrt{2eU}} \sqrt{\frac{m}{n}} \quad (2.19)$$

Differenzierung nach m/n ergibt

$$\frac{dt_F}{d\left(\frac{m}{n}\right)} = \frac{L}{\sqrt{2eU}} \frac{1}{2\sqrt{\frac{m}{n}}} \quad (2.20)$$

Die Masse-Ladungsverhältnisse werden für das Massenspektrum in Klassen eingeteilt, deren Breite mit dem Masse-Ladungsverhältnis konstant ist. In einem konstanten Intervall $d\left(\frac{m}{n}\right)$ des Masse-Ladungsverhältnisses befinden sich nach Gleichung 2.20 die detektierten Events aus dem Intervall dt_F des Flugzeitspektrums. Bei einer konstanten Verteilung der Flugzeiten mit einer Anzahl q pro Flugzeit ergibt sich aus Gleichung 2.20 das Rauschen zu

$$S = qdt_F = q \frac{L \cdot d\left(\frac{m}{n}\right)}{\sqrt{2eU}} \frac{1}{2\sqrt{\frac{m}{n}}} \quad (2.21)$$

Die qualitative Abhängigkeit vom Masse-Ladungsverhältnis ist demnach durch

$$S \propto \frac{1}{\sqrt{m/n}} \quad (2.22)$$

gegeben. Dies bedeutet, dass bei kleinen Masse-Ladungsverhältnissen das Rauschniveau im Massenspektrum höher ist als bei großen Masse-Ladungsverhältnissen.

2.4.2 Bestimmung der Zusammensetzung

Durch die Flugzeitspektroskopie der Atomsondentomographie ist es möglich die Zusammensetzung der Probe zu bestimmen. Hierzu müssen alle Peaks des Massenspektrums eindeutig identifiziert sein. Insbesondere ist es wichtig Überlagerungen von Peaks entsprechend zu behandeln und die Überlagerung herauszurechnen. Es kommt durch verschiedene Effekte zu Überlagerungen. So können Isotope von verschiedenen Elementen die gleiche Masse oder durch unterschiedliche Ladungszustände das gleiche Masse-Ladungsverhältnis haben. Ionen eines Elements können durch die Bildung von molekularen Ionen zu einem überlagerten Peak führen (X_n^{n+} und X^+). Die Peaks der einzelnen Ionen können durch die Betrachtung der Isotope und deren natürlicher Verteilung oder durch Betrachtung der Peaks von anderen Ladungszustände entfaltet werden [59].

Auch durch das endliche Auflösungsvermögen im Massenspektrum kann es zur teilweisen Überlagerung benachbarter Peaks kommen. Ein weiterer Einflussfaktor ist das zeitunabhängige Rauschen, wie im vorherigen Abschnitt vorgestellt. Hierdurch werden Elemente mit geringer Masse überschätzt und der Anteil des Rauschens ist bei Elementen mit einem geringem Anteil in der Probe überproportional groß. Daher muss das Rauschen für eine korrekte Bestimmung der Zusammensetzung vom Massenspektrum abgezogen werden.

Werden alle diese Punkte beachtet, kann der Anteil des Elements i über

$$\chi_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \quad (2.23)$$

berechnet werden. Hierbei ist N_i die gemessene Anzahl von Atomen des Elements i . Gleichung 2.23 gibt den exakten, gemessenen Anteil wieder. Für den Anteil in dem analysierten Teil der Probe ist χ_i eine erwartungstreue Abschätzung. Die Genauigkeit der Analyse und der Abschätzung ist dann unter der Voraussetzung, dass die Detektion der Ionen unabhängig vom Element ist, über die Gleichung

$$\sigma_i = \sqrt{(1 - Q) \frac{\chi_i (1 - \chi_i)}{\sum_i N_i}} \quad (2.24)$$

bestimmt [89, 90]. Für die Abschätzung der Probenzusammensetzung ist die Genauigkeit der Messung nur zweitrangig. Wichtiger ist die Voraussetzung, dass der analysierte Teil der Probe für diese repräsentativ ist. Die Ungenauigkeit der Stichprobe wird unter dieser Voraussetzung über die Gleichung

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\chi_i (1 - \chi_i)}{\sum_i N_i}} \quad (2.25)$$

genähert [89, 90].

Es ist häufig so, dass die oben genannten Voraussetzungen für die Bestimmung der Zusammensetzung nicht eingehalten werden können. Hinzu kommen noch weitere Effekte, wie zum Beispiel durch die auftretenden Mehrfachevents. Wird eines der Elemente häufiger als Mehrfachevent feldverdampft, muss dieses Verhalten bei der Berechnung der Zusammensetzung korrigiert werden [59]. Die Detektionswahrscheinlichkeit eines auftretenden Ions ist elementunabhängig, aber die Feldverdampfung kann es unter Umständen nicht sein. Diese Elementabhängigkeit wurde im Abschnitt 2.3.2 zum Beispiel für O beschrieben. Diese Einflüsse führen dazu, dass die reale Unsicherheit in den meisten Fällen größer ist als die Angaben des reinen statistischen Fehlers aus den Gleichungen 2.24 und 2.25. Die reale Unsicherheit ist aufgrund der vielen Einflussfaktoren nicht genauer zu

spezifizieren. Aufgrund dessen stellt die Angabe der Unsicherheit nach den Gleichungen 2.24 und 2.25 nur eine untere Abschätzung dar.

2.5 Rekonstruktion

Die Rekonstruktion des analysierten Volumens ist der zentrale Schritt für lokale Analysen des Materials. Unter der Annahme, dass es sich bei der Probe um eine hemisphärische Spitze handelt, kann aus den Positionsdaten des Detektors (x_D, y_D) und der Reihenfolge der Detektion das Volumen rekonstruiert werden. Es gilt die Konvention, dass die z -Achse entlang der Probenachse und die x - und y -Richtung senkrecht zur Probenachse ausgerichtet sind. Die x - und y -Koordinaten werden über die Gleichungen [91]

$$x = \frac{x_D}{\eta} \quad \text{und} \quad y = \frac{y_D}{\eta} \quad (2.26)$$

berechnet, wobei η die Vergrößerung nach Gleichung 2.15 ist. Aus der Reihenfolge der Detektion wird die z -Koordinate des n -ten Atoms über

$$z_n = \sum_{i=1}^{n-1} z_i \quad (2.27)$$

berechnet. Dabei ist z_i über [91]

$$z_i = \frac{\Omega_i}{QA_P} = \frac{\Omega_i \eta^2}{QA_D} \quad (2.28)$$

bestimmt. Hierbei ist Ω_i das atomare Volumen, Q die Detektoreffizienz, A_P die sichtbare Probenoberfläche und A_D die Detektorfläche. Mit Gleichung 2.15 kann die Vergrößerung η ersetzt werden und es folgt

$$z_i = \frac{\Omega_i L^2}{QA_D \gamma^2 R_i^2} \quad (2.29)$$

mit dem Apexradius R_i zu dem Zeitpunkt als das i -te Atom feldverdampfte. Der Apexradius verändert sich aufgrund der Probengeometrie während der Analyse. Er kann auf verschiedene Weisen bestimmt, beziehungsweise abgeschätzt werden und so in die Gleichung eingebracht werden. Einerseits kann er aus der Probengeometrie bestimmt werden, wenn der Radius und der Schaftwinkel zu Beginn der Analyse bekannt sind.

Andererseits kann er über die Gleichung 2.7 berechnet werden. Umgestellt nach R ergibt sich bei der Feldverdampfung

$$R_i = \frac{U_i}{\beta F_{FV}} \quad . \quad (2.30)$$

Wenn der Radius der Probe zu einem Zeitpunkt und Spannung U_i bekannt ist, kann der Faktor βF_{FV} berechnet werden.³ Andernfalls müssen βF_{FV} , oder auch β und F_{FV} abgeschätzt werden. Der Radius bei anderen Spannungen wird dann über die Gleichung 2.30 berechnet. Einsetzen von Gleichung 2.30 in Gleichung 2.29 ergibt

$$z_i = \frac{\Omega_i}{U_i^2} \left(\frac{L^2 \beta^2 F_{FV}^2}{A_D Q \gamma^2} \right) \quad . \quad (2.31)$$

Der eingeklammerte Term ist für eine Analyse konstant, da er nur Parameter der Atomsonde und des Materials enthält. Im Fall einer Legierung kann sich Ω_i für die einzelnen Elemente unterscheiden. Bei der Berechnung der z -Koordinate wurde bisher nicht berücksichtigt, dass die Probe hemisphärisch ist. Atome, die weiter weg von der Probenachse verdampfen, befinden sich tiefer in der Probe, sodass noch der Korrekturterm

$$z = z_n + z' = z_n + \left(R - \sqrt{R^2 - (x^2 + y^2)} \right) = z_n + R \left(1 - \sqrt{1 - \frac{(x_D^2 + y_D^2)}{\eta^2 R^2}} \right) \quad (2.32)$$

notwendig ist. Ohne diesen Korrekturterm wären rekonstruierte Ebenen verbogen. Ist die Probe nicht ideal mit ihrer Achse senkrecht auf den Mittelpunkt des Detektors ausgerichtet, so ergibt sich bei Rekonstruktion mit den obigen Gleichungen ein systematischer Fehler. Sind die Winkel bekannt, mit der die Probe von der idealen Position abweicht, so kann diese Abweichung bei der Rekonstruktion berücksichtigt werden [91]. In Gleichung 2.30 wird angenommen, dass sich die Änderung der z -Koordinate durch die Verteilung des Atomvolumens homogen über die Fläche A_P ergibt. Diese homogene Verteilung ist nur für kleine Winkel korrekt [92][61, S. 169ff]. Eine Korrektur ist nur bei bekannter Änderung des Schaftwinkels mit der Analysetiefe z möglich [93][61, S. 171f].

³Der Radius kann zum Beispiel aus TEM-Aufnahmen der Probe bestimmt werden. Die maximal angelegte Spannung entspricht dann U_i .

3 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien und Methoden vorgestellt. Hierbei wird auf die speziellen Materialeigenschaften eingegangen. Eine grundlegende Behandlung von Lithium-Mangan-Oxid und den Stand der Forschung finden sich im Abschnitt 2.1.

3.1 Lithium-(Nickel-)Mangan-Oxid

Als Lithium-Mangan-Oxid (LMO) wurden kommerziell erhältliche Partikel verwendet, die für die Fertigung von Batterie-Kathoden gedacht sind. Das LMO ist mit einem Dotierelement D^4 durch Mn-Substitution dotiert, wobei dessen Anteil unbekannt ist. Aufgrund der Dotierung wird erwartet, dass die tatsächliche Gitterkonstante des verwendeten LMO von dem Wert von $8,25 \text{ \AA}$ für LiMn_2O_4 abweicht [7]. Die meisten Partikel haben eine Korngröße kleiner als $5 \mu\text{m}$, wobei einzelne Partikel auch bis zu $10 \mu\text{m}$ groß sind. Die einzelnen Partikel sind häufig zu größeren Clustern agglomeriert. Ein Aspektverhältnis von $1/2$ wurde für die meisten Partikel beobachtet.

Das Lithium-Nickel-Mangan-Oxid (LNMO) wurde von einem Kooperationspartner aus dem Graduiertenkolleg Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen (GEENI) synthetisiert. Dabei wurde von Markus Börner am Münster Electrochemical Energy Technology (MEET) der Universität Münster eine Molten-Salt-Syntheseroute verwendet. Die Partikel sind stark facettiert, wobei (111)-Facetten dominieren. Als Gitterkonstante wurde für das LNMO ein Wert von $8,185(3) \text{ \AA}$ berichtet [94].

3.2 Zyklisierte Kathoden

Die Elektrodenproduktion und deren Zyklisierung wurden von Kooperationspartnern aus GEENI durchgeführt und stellten anschließend die Kathoden zur Verfügung.

⁴Das Dotierelement darf hier aufgrund von vertraglichen Vereinbarungen nicht explizit genannt werden.

3.2.1 Kathodenproduktion

Die Kathoden wurden im Institut für Partikeltechnik (iPAT) der Technischen Universität Braunschweig von Christiane Schilcher präpariert. Die Aktivschicht setzt sich aus 90 Gew % LMO, 6 Gew % Super C65 von *Imerys* als Leitzusatz und 4 Gew % PvDF 5130 von *Solvay* als Bindemittel zusammen. Die Schicht wurde auf einer 20 μm dicken Aluminiumfolie aufgebracht. Im Mittel beträgt das Flächengewicht der Aktivschicht 13,3 mg cm^{-2} . Die Schichtdicke beträgt 58,79 μm , nachdem sie mit einem Kalandriergrad von 32 % kalandriert wurde.⁵

3.2.2 Zyklisierung in Testzellen

Die Zyklisierung wurde am Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie der Technischen Universität Braunschweig von Nina Harms durchgeführt. Aus den großen Kathoden wurden kleinere, runde Kathoden mit einem Durchmesser von 18 mm ausgestanzt. Diese wurde in Testzellen der Firma *EL-CELL GmbH* zwei bis vier mal zyklisiert. Die Zyklen wurden dabei immer wieder unterbrochen und Impedanzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Zum Abschluss der elektrochemischen Behandlung wurde in einem Lade-Entlade-Zyklus mit geringer C-Rate die Kapazität der Testzellen bestimmt und anschließend die Zelle auf den gewünschten Entladezustand (engl. State of Discharge, SOD) geladen. Die Testzellen wurden daraufhin demontiert und die Kathode entnommen. Eine Reinigung der Kathode wurde dabei nicht durchgeführt. Für diese Arbeit wurden zwei verschiedene Kathoden untersucht, die aus Testzellen mit unterschiedlichem SOD stammen. Einerseits eine Kathode mit 50 % SOD, bei der die Testzelle eine Entladekapazität von 1,851 mA h hatte und andererseits eine Kathode mit 0 % SOD, bei der die Testzelle eine Entladekapazität von 1,922 mA h hatte.⁶

3.3 Röntgenbeugung

Zur Charakterisierung der Kathoden und als komplementäre Methode zur Atomsondentomographie wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Dabei wurde das Gerät *D8* der Firma *Bruker* verwendet. Die Analyse wurde in der $\Theta - 2\Theta$ -Geometrie durchgeführt. Als Anodenmaterial kam Cu zum Einsatz, sodass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung mit Verwendung des Monochromators $\lambda = 1,540\,56\text{ \AA}$ betrug.

⁵Die Angaben zur Kathodenproduktion stammen aus privater Kommunikation mit Christiane Schilcher vom iPAT der TU Braunschweig.

⁶Die Angaben zur Kathodenproduktion stammen aus privater Kommunikation mit Nina Harms vom Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie der TU Braunschweig.

Mit dieser Methode lässt sich die Kristallstruktur des Materials untersuchen. Die Röntgenstrahlung wird an den Netzebenen des Materials reflektiert. Durch den Gangunterschied zwischen den einzelnen Netzebenen kommt es bei schräger Einstrahlung unter bestimmten Winkeln 2Θ zur konstruktiven Interferenz. Aus den Positionen der dadurch entstehenden Peaks können Rückschlüsse auf die Kristallstruktur gezogen werden und über die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin(\Theta) \quad (3.1)$$

kann der Netzebenenabstand d berechnet werden. Hierbei ist n die sogenannte Beugungsordnung. Ist die Orientierung der entsprechenden Netzebenen bekannt, kann so die Gitterkonstante des Materials bestimmt werden.

3.4 Probenpräparation

Die Probenpräparation für die Atomsondentomographie erfolgt in zwei Schritten. Als erstes wird ein makroskopisches Substrat benötigt, das den nur wenige μm großen Teil des L(N)MO aufnehmen kann. Daran wird im zweiten Schritt ein Teil des L(N)MO befestigt und zu einer Spitze präpariert. Diese Schritte werden in den folgenden beiden Abschnitten erläutert.

3.4.1 Substratpräparation

Das Substrat besteht aus einem W-Draht mit einem Durchmesser von $300 \mu\text{m}$. Der Draht wird in ein Kupferhülse eingequetscht und das freie Ende des Drahtes in eine 2 M NaOH-Lösung getaucht und elektrochemisch geätzt. Durch diesen Vorgang entsteht eine Spitze aus dem W-Draht. Eine 50 Hz Wechselspannungsquelle dient als Spannungsquelle für den Ätzvorgang.⁷ Die Wechselspannung liegt nicht konstant zwischen der Probe und einer Pt-Gegenelektrode an, sondern ist zusätzlich noch gepulst. Für 10 % der Zeit liegt die Wechselspannung an, sodass sich in der spannungslosen Zeit Konzentrationsgradienten im Elektrolyten ausgleichen können. Die Spannung wird während des Ätzvorgangs von 6 V auf 2 V verringert.⁸ Der Ätzvorgang kann durch ein Binokular beobachtet werden. Dies ermöglicht eine direkte Beurteilung der Eignung der W-Spitze als Substrat für die

⁷Wechselspannung wird verwendet, um schneller ein homogenes Ergebnis zu erhalten. Die Gasentwicklung bei umgekehrtem Potential führt dazu, dass der Elektrolyt durchmischt wird. Andernfalls kommt es in der Nähe des Drahts zu einer Verarmung der gelösten Ionen und die Reaktion verlangsamt sich.

⁸Eine höhere Spannung sorgt für ein schnelleres Ätzen. Die Genauigkeit und Kontrollierbarkeit steigt aber mit sinkender Spannung. Das Absenken der Spannung beim Ätzen ist ein Kompromiss aus Geschwindigkeit und Präzision.

weitere Präparation. Für die Substrate ist ein Apexradius der W-Spitze von $r \leq 2 \mu\text{m}$ erforderlich, da dies der Querschnittsfläche des anzubringenden L(N)MO entspricht.

3.4.2 Präparation mit dem fokussierten Ionenstrahl

Zur Präparation des zu untersuchenden L(N)MO wurde der fokussierte Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam, FIB) verwendet. Dabei kam das duale Gerät *Nova 600 Nano Lab* der Firma *FEI* zu Einsatz. Es kombiniert den Ionenstrahl aus Ga^+ -Ionen mit einem Rasterelektronenmikroskop. Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht die in-situ Überwachung der Präparation und die zerstörungsfreie Aufnahme von Bildern. Die beschleunigten Ionen und Elektronen werden auf die Probe fokussiert und lösen durch die unelastische Wechselwirkung mit der Probe niederenergetische Sekundärelektronen aus, die durch einen Detektor registriert werden. Durch eine Rasterung des Strahls über die Probe kann ein Bild erstellt werden, welches die Anzahl an Sekundärelektronen in Helligkeitswerte übersetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung mit der Probe müssen die Kontraste in den Sekundärelektronenbildern des Ionenstrahls und des Elektronenstrahls unterschiedlich interpretiert werden.

Bei dem Ionenstrahl kommt es durch die Wechselwirkung auch zu einer Abtragung von Probenatomen. Dadurch können einzelne Bereiche der Probe herausgelöst und in andere geometrische Formen gebracht werden. Definierte Muster und Geometrien werden von dem Ionenstrahl abgerastert und ermöglichen so eine ortsgenaue Steuerung der Abtragung. Die Rate der Abtragung, sowie das abtragbare Volumen sind durch die Energie der Ionen und der Stromstärke des Ionenstrahls, aber auch von dem Probenmaterial und dessen Orientierung beeinflusst. Dieser Prozess der Abtragung wird für die Präparation der Proben gezielt ausgenutzt. Dabei wurden zwei verschiedene Methoden angewandt, wie sie in Abbildung 3.1 gezeigt sind. Für beide Methoden wurden die W-Substrate vorbereitet, indem der Apex der W-Spitzen mit dem FIB abgeschnitten wurde. Dabei wurde eine Querschnittsfläche mit einem Radius von ca. $2 \mu\text{m}$ gewählt, auf dem die eigentliche L(N)MO Probe befestigt wurde.

Für die erste Methode wurde ein Partikel an einem Mikromanipulator mit Elektronenstrahl induzierter Abscheidung (engl. Electron Beam Induced Deposition, EBID) des Platin Precursors $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)$ befestigt und aus den anderen Partikeln herausgehoben.⁹ Wie beim W-Substrat wurde der Partikel auf einer Seite flach abgeschnitten und mit EBID am Substrat befestigt.¹⁰ Von einer Seite wurde der Partikel mit dem FIB auf ein Dreieck, wie in Abbildung 3.1 skizziert ist, zurecht geschnitten. Nach einer

⁹Diese Methode ist nur beim Ausgangsmaterial möglich und nicht bei den Kathoden, da dort die einzelnen Partikel durch das Bindemittel miteinander verbunden sind.

¹⁰Zur Verbesserung der Stabilität wurden mit dem FIB auch senkrecht zur Grenzfläche Gräben in das L(N)MO und das W-Substrat geschnitten, die anschließend wieder mit EBID verfüllt wurden.

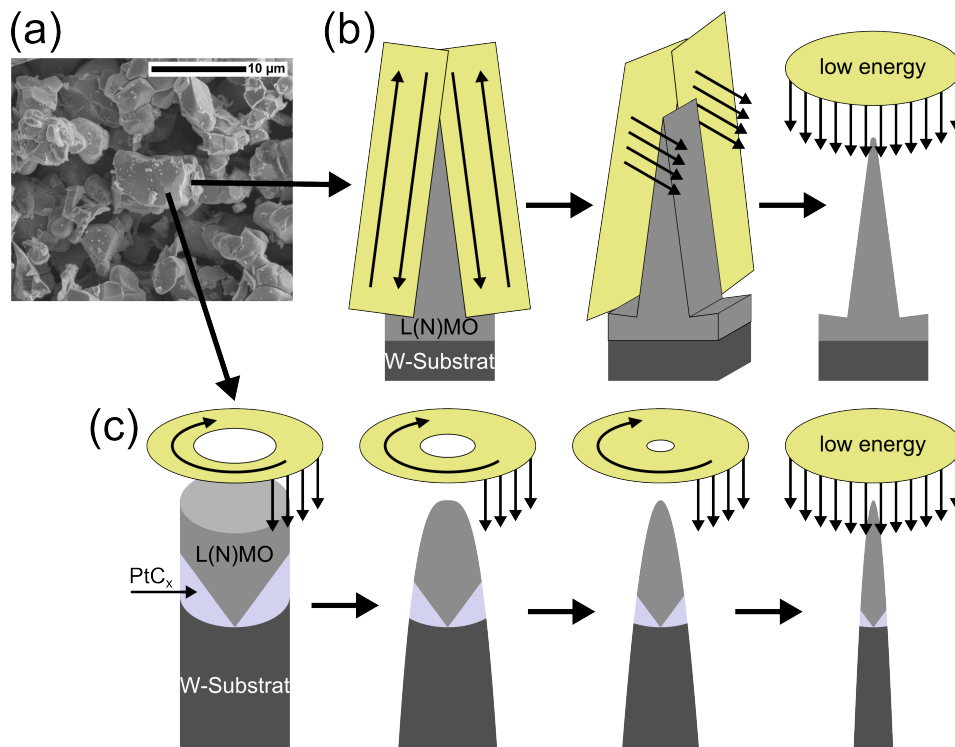


Abbildung 3.1

Darstellung zur Veranschaulichung der beiden Präparationsmethoden. (a) zeigt das Sekundärelektronenbild eines ausgewählten Partikels. (b) und (c) zeigen die Skizzen der Probenpräparation mit Ga^+ -Ionen mit den im Text beschriebenen Methoden 1) und 2). In (c) ist der mit EBID verfüllte Bereich gekennzeichnet. Bei dem Prozess scheidet sich ein Pt-C-Gemisch PtC_x mit unbekannter Zusammensetzung ab.

Drehung von 90° um die vertikale Achse wurde die andere Seite auf ein Dreieck zurecht geschnitten. Dadurch entstand eine Pyramide mit quadratischer Grundfläche, die den Prototypen für die Probe darstellte. Mit weiteren Schnitten aus verschiedenen Winkeln wurde die Probe der angestrebten Kegelform angenähert. Zum Schneiden wurde eine Beschleunigungsspannung von 30 kV und Ionenströme von 500 pA bis 10 pA verwendet. Der Ionenstrom wurde mit fortschreitender Präparation sukzessiv verringert. Im letzten Schritt wurde die Probe mit Ga^+ -Ionen in axialer Richtung für einen Zeitraum von 2 min bis 4 min beschossen. Dabei wurde eine verringerte Ionenenergie von 5 keV und ein Strom von 29 pA verwendet.¹¹ Dieser letzte Schritt trägt die oberste Schicht der Probe ab, die durch den hochenergetischen Ionenstrahl geschädigt wurde. Darüber hinaus werden vorhandene Ecken und Kanten aus den Schritten davor verrundet. Der Vorteil

¹¹Für eine gleichmäßige Behandlung aller Proben wurde dabei eine Vergrößerung von 35 kx verwendet.

dieser Methode liegt in der direkten Kontrolle des Schaftwinkels durch das Schneiden von der Seite.

Für die zweite Methode wurde mit dem Ionenstrahl ein Keil aus einem Partikel geschnitten. Mit einem Mikromanipulator wurde dieser Keil analog zur ersten Methode zum W-Substrat transferiert. Mit der Spitze des Keils wurde dieser am Substrat befestigt und mit EBID der Raum zwischen Substrat und L(N)MO verfüllt. Durch ringförmiges Schneiden auf einer Kreisscheibe in axialer Richtung wurde der L(N)MO Keil (und auch das W-Substrat) in die gewünschte Form gebracht (vgl. Abb. 3.1). Der innere Durchmesser der Kreisscheibe wurde dabei sukzessiv auf bis zu 100 nm verringert und dazu simultan der Ionenstrom von 500 pA auf 10 pA. Wie bei der ersten Methode wurde eine Beschleunigungsspannung von 30 kV zum Schneiden verwendet. Der letzte Schritt wurde analog zu dem bei der ersten Methode durchgeführt. Über die Tiefe des Schneidens, bei einem gegebenen inneren Durchmesser, und der Änderung dieses Durchmessers zum nächsten Schritt wird bei der zweiten Methode der Schaftwinkel der Probe definiert. Aufgrund dessen lässt sich bei dieser Methode der Schaftwinkel nicht präzise kontrollieren. Im Gegensatz zur ersten Methode war die mechanische Stabilität der Proben bei hohen Spannungen in der Atomsonde verringert. Vorteilhaft ist bei der zweiten Methode der geringere Apexradius von $R < 10$ nm und insbesondere die Möglichkeit mit dieser Methode auch aus kleineren Partikeln Proben zu präparieren.

3.5 Atomsondentomographie

Dieser Abschnitt gibt eine kurze allgemeine Einführung in die Atomsondentomographie. Eine detaillierte Beschreibung der Atomsonde am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen, die im Rahmen dieses Dissertationsprojekts aufgebaut wurde, findet sich im folgenden Kapitel 4. In dem Abschnitt 4.2 werden Auswertungsmethoden beschrieben, die in dieser Arbeit Anwendung finden.

In Abbildung 3.2 ist eine vereinfachte Darstellung für einen typischen Messaufbau der Atomsondentomographie gezeigt. Die Atomsondentomographie beruht auf der Feldverdampfung (vgl. Abschn. 2.3) und der Flugzeitmassenspektroskopie. Das elektrische Feld, groß genug für die Feldverdampfung, wird durch die Kombination aus Hochspannung mit mehreren kV und einem geringen Krümmungsradius von < 100 nm des Apex der zu untersuchenden Probe erreicht (vgl. Gl. 2.7). Dabei ist die Probe auf eine tiefe Temperatur abgekühlt. Das positive Potential an der Probe wird in einer solchen Weise gesteuert, dass die Feldstärke am Probenapex gerade nicht für die Feldverdampfung ausreicht. Über einen Laserpuls, der auf die Probe trifft, wird die Wahrscheinlichkeit für die Feldverdampfung stark erhöht und es kommt zur getriggerten Feldverdampfung der Probe. Das feldverdampfte und ionisierte Atom wird durch das elektrische Feld zum Detektor beschleunigt. Dabei entspricht die Flugbahn des Ions in guter Näherung

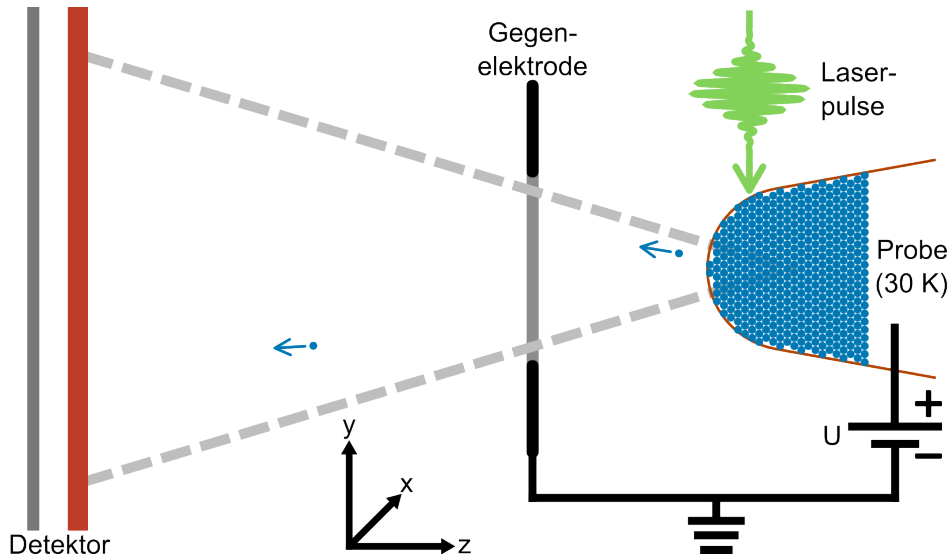


Abbildung 3.2

Vereinfachte Darstellung des Messaufbaus für die Laser-unterstützte Atomsondentomographie. Durch eine Hochspannung U wird am Apex der gekühlten Probe eine hohe Feldstärke erzeugt. Nach der Feldverdampfung einzelner Atome, getriggert durch den Laserpuls, werden die erzeugten Ionen durch das elektrische Feld zum Detektor beschleunigt. Dort wird der Auftreffort und die Flugzeit der Ionen aufgezeichnet.

der Zentralprojektion.¹² Der Detektor registriert den Auftreffort des Ions (x_D, y_D) und über die Zeitdifferenz zwischen Laserpuls und dem Auftreffen des Ions auf den Detektor, wird die Flugzeit des Ions bestimmt. Durch die Feldverteilung zwischen Probe und Gegenelektrode wird eine Vergrößerung im Bereich von 10^6 bis 10^7 ohne weitere Linsen erreicht. Dabei bestimmt hauptsächlich die Probe selbst die Feldverteilung und damit die Vergrößerung und Abbildung.

Nach der Analyse werden mehrere Schritte durchgeführt, um letztendlich die Darstellung des dreidimensionalen Rekonstruktionsvolumens zu erhalten. Aus der gemessenen Flugzeit wird nach der Gleichung 2.18 das Masse-Ladungsverhältnis aller detektierten Ionen berechnet. Anschließend werden die Elemente und Moleküle der verschiedenen Masse-Ladungsverhältnisse identifiziert. Die originalen Positionen der detektierten Atome und Moleküle werden dann über einen Algorithmus (vgl. Abschn. 2.5) rekonstruiert. Die (x, y) -Koordinaten werden aus den Auftrefforten auf dem Detektor nach dem Projektionsgesetz berechnet. Aus der Reihenfolge der feldverdampften Atome ergibt sich die z -Koordinate, da später detektierte Ionen aus tieferen Probenbereichen stammen. Auf

¹²Die reale Punktprojektion liegt zwischen der Zentralprojektion und der Stereographischen Projektion.

diese Weise wird eine dreidimensionale Darstellung mit den Atompositionen und den chemischen Identitäten aller detektierten Ionen erreicht.

3.6 Pre- und Postcharakterisierung mit Transmissionselektronenmikroskopie

Die Charakterisierung von Struktur und Morphologie der Proben wurde per konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt. Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie werden die Proben im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit hochenergetischen Elektronen durchstrahlt. Dafür dürfen die Proben eine Dicke von etwa 100 nm nicht überschreiten, da sie sonst nicht mehr durchstrahlt werden können. Die maximale Dicke hängt von der Beschleunigungsspannung aber auch vom Probenmaterial ab. Im Funktionsprinzip unterscheidet sich die konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie nicht von der Lichtmikroskopie. Linsen bilden die Probe mit der eingestellten Vergrößerung auf einen Schirm ab. Die beschleunigten Elektronen haben eine kürzere Wellenlänge als sichtbares Licht und ermöglichen so eine höhere Auflösung. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus können Elektronen sowohl als Teilchen und als Wellen interpretiert werden. Die Elektronen werden an dem Kristallgitter gestreut und es kommt zur Interferenz, die als sogenanntes Beugungsbild von einer Kamera aufgezeichnet werden kann. Neben Beugungsbildern können auch Hell- und Dunkelfeldaufnahmen gemacht werden. Für eine Hellfeldaufnahme wird im Beugungsbild der Anteil an ungestreuten Elektronen durch eine Blende ausgewählt. In der Hellfeldaufnahme erscheinen die Probenbereiche hell, in denen die Elektronen wenig mit der Probe wechselwirken. Um eine Dunkelfeldaufnahme anzufertigen, wird im Beugungsbild ein bestimmter Reflex ausgewählt. Liegen mehrere verschiedene Orientierungen in der Probe vor, erscheint der Teil der Probe hell, für den die Orientierung zum Elektronenstrahl an der Stelle des Reflexes zur positiven Interferenz führt. Weiter Informationen und Details zum Funktionsprinzip eines TEM finden sich in der Literatur [95].

Für die Charakterisierungen in dieser Arbeit wurden ein *Phillips CM12* und *CM30* mit 120 kV, bzw. 300 kV Beschleunigungsspannung verwendet. Dabei kam ein spezieller Probenhalter für Atomsondenproben zum Einsatz. In diesem Halter lassen sich die Kupferhülsen einklemmen und der Halter ermöglicht eine Drehung der Probe von 90° um die axiale Richtung. Eine Verkippung der Probe um eine Achse, senkrecht zur axialen Richtung der Probe ist nicht möglich.

Bei der Precharakterisierung war der Apexradius und der Schaftwinkel der Probe von Bedeutung, da diese die Eignung der Probe für die Atomsondentomographie bestimmen. Wenn möglich wurden Informationen über die Kristallstruktur durch Beugung an bestimmten Probenbereichen gesammelt. Dafür wird der Elektronenstrahl defokussiert

und der Probenbereich über eine Blende ausgewählt. In der Postcharakterisierung wurde wiederum der Apexradius bestimmt, da er als Eingangsparameter für die Rekonstruktion dienen kann. Über den Vergleich der Pre- und Postcharakterisierung wurde das feldverdampfte Volumen analysiert.

4 Laser-unterstützte Atomsondentomographie in Göttingen

Dieses Kapitel stellt die 2014 fertiggestellte Laser-unterstützte Atomsonde am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen vor, deren Aufbau und Fertigstellung Teil dieses Dissertationsprojektes ist. Neben technischen Angaben, zum Beispiel zur Ultrahochvakuum (UHV) Technik und dem Detektor- und Lasersystem, werden auch die Routinen zur Datenauswertung und Ergebnisse zur Systemcharakterisierung vorgestellt.

Zunächst wird der Begriff Event definiert, da diese Größe im Folgenden häufig auftritt. Ein Event ist ein Ereignis, das der Detektor nachgewiesen hat. Feldverdampft ein Atom von der Probenoberfläche und trifft auf den Detektor, so werden die Flugzeit t , sowie die x - und y -Koordinaten des Auftrefforts bestimmt. Sind diese drei Größen eindeutig einander zuzuordnen, wird ein Event abgespeichert. Neben feldverdampfenden Atomen werden Events auch durch auftreffende Ionen aus dem Restgas des Vakuumrezipienten, elektronischem Rauschen im Detektorsystem oder auch durch Laserpulse, die vom Detektor registriert werden, erzeugt. Die Gesamtheit aller aufgezeichneten Events setzen sich somit aus gewünschten und unerwünschten Events zusammen.

4.1 Aufbau

Der Aufbau des Vakuumsystems besteht aus drei Vakuumrezipienten, die Schleuse, Karussell und Hauptkammer genannt werden. In den Vakuumrezipienten herrscht Ultrahochvakuum (UHV) mit einem Restgasdruck von 5×10^{-8} mbar in der Schleuse und von 7×10^{-10} mbar in der Hauptkammer. Abbildung 4.1 zeigt eine Fotografie des Aufbaus mit Lasersystem, Strahlengang und Elektronik. Abbildung 4.2 zeigt eine Skizze des Vakuumaufbaus. Die einzelnen Vakuumkomponenten sind über CF-Flansche verbunden und mit Kupferdichtungen versehen. Jede der drei Vakuumrezipienten wird über einen separaten zweistufigen Pumpstand, bestehend aus einer zweistufigen Drehschiebervakuumpumpe (Nr. 1) und einer Turbomolekularvakuum Pumpe (Nr. 2), evakuiert.

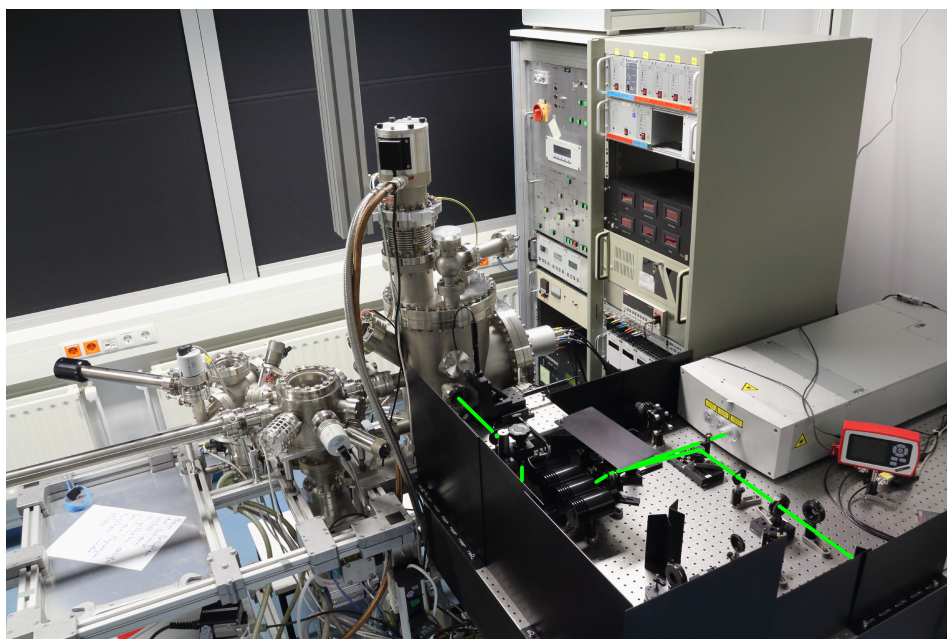
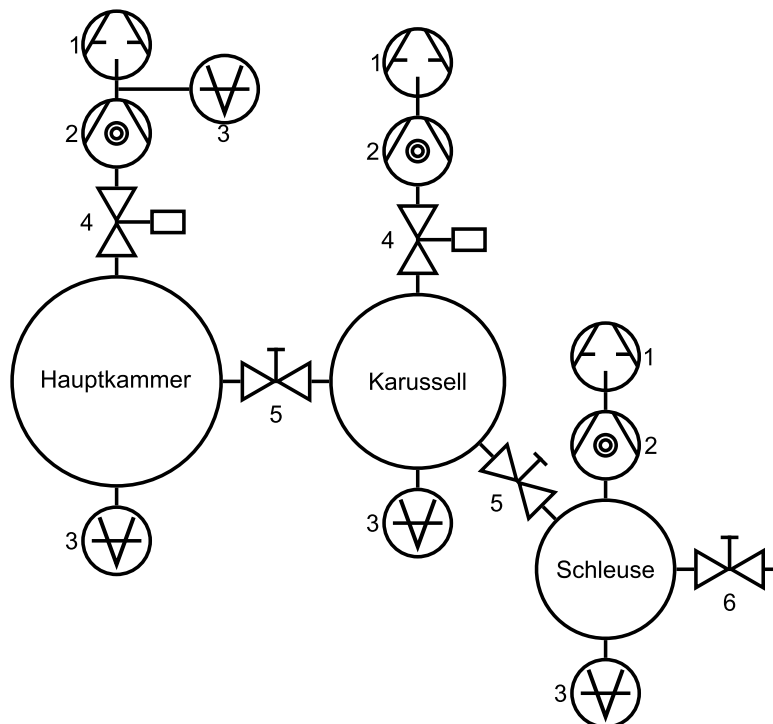


Abbildung 4.1

Fotografie der Atomsonde am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen. In der rechten unteren Bildecke ist der optische Tisch mit dem Laserkopf und dem Strahlengang zu sehen. Zur Veranschaulichung ist der Strahlengang für 355 nm in grün skizziert, welcher an der Hauptkammer endet. Der Detektor ist auf der rechten Seite der Hauptkammer angebracht und zeigt auf die beiden Gestelle mit der gesamten Messelektronik und der speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS). Links vor der Hauptkammer befinden sich das Karussell und die Schleuse mit beiden Transferstangen. Die Pumpstände und der He-Kompressor befinden sich unterhalb der Vakuumrezipienten und sind nicht sichtbar.

Elektropneumatische Plattenventile (Nr. 4) trennen das Karussell und die Hauptkammer bei Bedarf von den Pumpständen. Die Plattenventile werden von der zentralen speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) angesteuert, sodass sie bei einem Ausfall der Pumpstände, zum Beispiel durch Stromausfall, den Vakuumrezipienten und den Pumpstand voneinander trennen. Folglich wird beim automatischen Herunterfahren der Turbomolekularvakuumpumpe und deren Belüftung nur der Pumpstand belüftet und in dem Vakuumrezipienten bleibt ein Restvakuum erhalten. Neben den Pumpständen steuert die SPS weitere technische Geräte, wie zum Beispiel die Spannungsversorgungen des Detektorsystems und den Laser. Untereinander sind die Vakuumrezipienten über manuelle Schieberventile (Nr. 5) verbunden. Über zwei manuelle Transferstangen werden die Proben zwischen den drei Vakuumrezipienten transferiert. Eine Transferstange befindet sich auf der Verbindungslinie zwischen Schleuse und Karussell, die andere auf der Achse von Karussell und Hauptkammer. In Cu-Be-Halter werden die Proben, deren Präparation in Abschnitt 3.4 beschrieben ist, eingeklemmt. Die Halter haben auf der

**Abbildung 4.2**

Skizze des Vakuumaufbaus der Atomsonde in Aufsicht. 1 Drehschiebervakuumpumpen, 2 Turbomolekularvakuumpumpen, 3 Vakuummessröhren, 4 elektropneumatisch gesteuerte Plattenventile, 5 manuelle Schieberventile, 6 Tür. Die genauen Bezeichnungen und Typen der einzelnen Bauteile befinden sich im Text.

einen Seite ein M6 Gewinde, mit dem sie in die Probenaufnahmen der Vakuumrezipienten geschraubt werden. Die Probe selbst befindet sich auf der Achse des Gewindes. Die Halter werden über einen Bajonettverschluss mit den Transferstangen verbunden und können so zwischen den Vakuumrezipienten transferiert werden. Durch Schaugläser an den Vakuumrezipienten kann der Transfer beobachtet werden. An der Schleuse und dem Karussell erstreckt sich das Schauglas über den gesamten Durchmesser des Vakuumrezipienten. Die Hauptkammer hat ein CF40 Schauglas, durch das die Probenaufnahme unter einem Winkel von 45° beobachtet wird. Über die Schleuse werden die Proben in das System eingebracht. Dieser Vakuumrezipient wird dafür regelmäßig belüftet und hat deshalb einen Restgasdruck im Bereich von 1×10^{-7} mbar. An der Schleuse befindet sich eine Lineardurchführung, mit der vier Probenplätze in den Weg der Transferstange gefahren werden. Damit ist es, zusammen mit dem Platz auf der Transferstange, möglich, insgesamt fünf Proben auf einmal zu schleusen. Als Turbomolekularvakuumpumpen werden an allen Vakuumrezipienten Modelle der Firma *Pfeiffer* verwendet. Bei der Schleuse wird die Turbomolekularvakuumpumpe *TMU 071 P*, mit einer Pumpleistung von 60 L s^{-1} für N_2 verwendet, mit der nach einer Pumpzeit von einem Tag ein Druck von ca. 5×10^{-8} mbar nach einem Schleusvorgang erreicht wird. Das Modell *TMU 262*, mit einer Pumpleistung von 210 L s^{-1} für N_2 , kommt am Karussell zum Einsatz und sorgt

für einen Restgasdruck von $< 2 \times 10^{-9}$ mbar¹³. Im Karussell befinden sich insgesamt 18 Probenaufnahmen, die als Lagerplatz für Proben dienen. Die Aufnahmen sind auf einem Ring angeordnet, der über eine Drehdurchführung gesteuert wird und so ermöglicht, die gewünschte Probenaufnahme vor den Transferstangen zu positionieren. In der Hauptkammer herrscht ein Restgasdruck von 7×10^{-10} mbar bei Raumtemperatur, der über die Turbomolekularvakuumpumpe *TMU 521*, mit einer Pumpleistung von 520 L s^{-1} für N_2 , erzeugt wird.

4.1.1 Messaufbau in der Hauptkammer

Die Probenaufnahme in der Hauptkammer ist feststehend und auf den Detektor ausgerichtet. Der Transfer vom Karussell in die Hauptkammer erfolgt auf der Rotations-symmetrieachse der Probe. Abbildung 4.3 zeigt einen Schnitt durch die Symmetrieachse in der Hauptkammer als schematische Zeichnung. Durch die Blende wird der Detektor räumlich abgeschirmt und das Rauschniveau verringert. Die Temperatur der Probe wird über einen geschlossenen He-Kreislauf und eine Gegenheizung gesteuert. Das He-Gas wird in dem Kompressor *Coolpak 2000* der Firma *Oerlikon Leybold Vacuum* komprimiert und anschließend im Kühlkopf *RGD 210* der Firma *Leybold Vacuum* nach dem Gifford-Mc-Mahon Prinzip in zwei Stufen adiabatisch entspannt. Der Kompressor und der Kühlkopf laufen stets auf voller Leistung und besitzen keine Möglichkeit zur Regelung. Temperaturen überhalb der minimal zu erreichenden Temperatur von 30 K werden über das Zuschalten einer Gegenheizung am Kühlfinger des Kühlkopfs erreicht. Mit dem Regler *Eurotherm 91e* der Firma *Schneider Electric Systems* wird die Temperatur am Kühlfinger über ein Thermoelement Typ K gemessen und die Gegenheizung gesteuert. Damit wird ein Temperaturbereich von 30 K bis 323 K¹⁴ abgedeckt. Durch die Entspannung des He Gases im Kühlkopf kommt es zu starken Vibrationen, die sich auf das System übertragen und die Messung beeinflussen. Der Kühlkopf ist daher über eine Halterung an der Decke aufgehängt und es gibt keine starre Verbindung zur Hauptkammer. Zur UHV-tauglichen Verbindung mit der Hauptkammer wird ein Wellbalg verwendet.¹⁵ Eine Kupferlitze verbindet den Kühlfinger mit dem Kühlring in der Probenaufnahme und stellt die thermische Ankopplung zur Probe her. In Abbildung 4.3 ist der Schnitt durch die Probenaufnahme gezeigt. Alle metallischen Bauteile, die Gegenelektrode¹⁶,

¹³Der Restgasdruck liegt außerhalb des Messbereichs der verwendeten Vakuummessröhre.

¹⁴Die obere Grenze ist durch die maximal zulässige Temperatur für den Kühlkopf definiert.

¹⁵Eine bessere Entkopplung bzw. Dämpfung könnte mit einem Federbalg oder der kompletten mechanischen Entkopplung erreicht werden. Die Kühlleistung wird dann über ein He-Gasreservoir übertragen.

¹⁶Im derzeitigen Zustand und für Laser-unterstützte Messungen generell ist die Gegenelektrode geerdet. Der Aufbau des Vakuumrezipienten ist aber mit zwei coaxialen MHV Durchführungen mit Floating Shield darauf vorbereitet, die Gegenelektrode als Pulsring zu benutzen und so elektrisch gepulste Atomsondenmessungen durchzuführen.

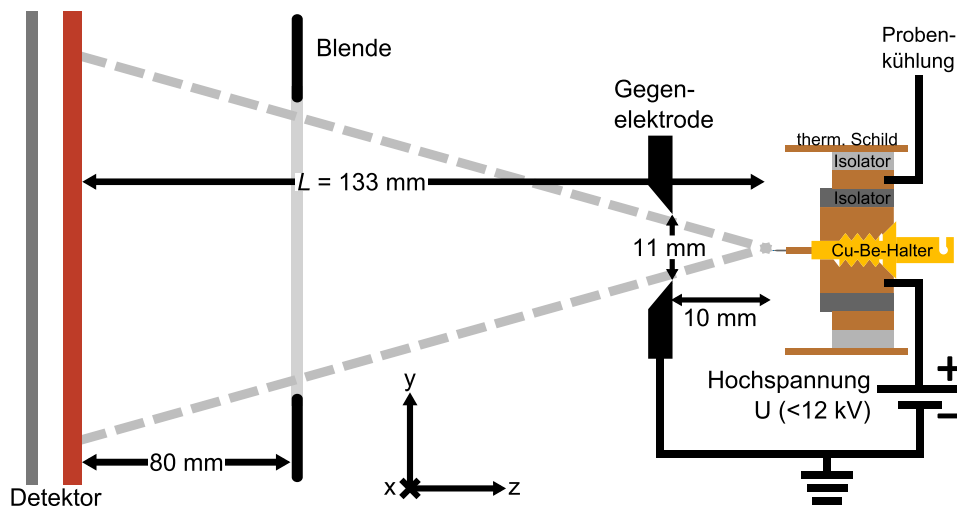


Abbildung 4.3

Querschnitt durch die Geometrie des Messaufbaus in Seitenansicht. Die beiden gestrichelten Linien verdeutlichen den nutzbaren Raumwinkel der Atomsonde. In der Probenaufnahme, auf der rechten Seite befindet sich ein Cu-Be-Halter mit eingespannter Kupferhülse und darin eingeklemmtem Substrat mit Probe. Wichtige Abmessungen sind in der Skizze notiert, weitere Informationen zum Aufbau und verwendeter Materialien befinden sich im Text.

(Schematische Zeichnung, nicht maßstabsgetreu)

die thermische Abschirmung, der Kühlung und der Gewinding, sind aus E2-Cu 58 gefertigt. In den Gewinding wird der Cu-Be-Halter eingeschraubt und so elektrisch mit dem Netzteil *HCE 35-35000* der Firma *FuG Elektronik GmbH* zum Anlegen der Basisspannung verbunden. Die SPS schaltet die Netzteile der Basisspannung und des Detektors nur an, wenn der Druck in der Hauptkammer gering genug ist.¹⁷ Über die Keramik *Shapal™ M (AlN)* ist der Gewinding vom Kühlung elektrisch, aber nicht thermisch isoliert. Der Kühlung, die thermische Abschirmung, die Gegenelektrode und die Aufhängung der Probenaufnahme sind durch das Polyimid *Vespel®* thermisch, wie auch elektrisch voneinander isoliert. Die derzeit maximal zulässige Basisspannung beträgt 12 kV.

Als Ionendetektor kommt der *DLD120* der Firma *RoentDek* zum Einsatz. Er besteht aus zwei Multikanalplatten in Chevron-Anordnung und zwei Delay-line-Anoden. Davor befindet sich ein Gitter auf einer positiven Spannung von 10 V mit einer offenen Fläche von > 90 %. Die Kanäle der Kanalplatten haben einen Durchmesser von 25 μm und sind in einen Abstand von 32 μm angeordnet. Gegenüber der Normalen der Kanalplatte sind sie um den Winkel von $8(1)^\circ$ gekippt. Vom Hersteller ist eine offene Kanalplattenfläche

¹⁷Es wird der Vorvakuumdruck der Drehschiebervakuumpumpe und die Drehzahl der Turbomolekularvakuumpumpe überwacht, da die Vakuummessröhre an der Hauptkammer während der Analyse ausgeschaltet sein muss.

von $> 50\%$ spezifiziert. Unter der Annahme einer quadratischen Anordnung der Kanäle ergibt sich aus der Geometrie eine offene Fläche von 60% und zusammen mit der offenen Gitterfläche eine Detektoreffizienz von $> 54\%$. Der Detektor hat eine Ortsauflösung von $< 1\text{ mm}$ und eine Detektionsrate von 1 MHz . Die Totzeit zwischen zwei Events beträgt weniger als 20 ns . Der Winkel, um den die Kanäle der Kanalplatten verkippt sind, führt bei einer Fluglänge von 133 mm ¹⁸ zu dem Phänomen eines inaktiven Bereichs auf dem Detektor. Dieser inaktive Punkt befindet sich in einem radialen Abstand von $18,7(4)\text{ mm}$ zum Mittelpunkt des Detektors. Dort treffen Ionen axial zu den Kanälen der ersten Kanalplatte auf den Detektor. Dadurch ist die Wechselwirkung mit den Wänden der Kanäle sehr gering und die Ionen treffen erst auf die Kanalwände der zweiten Kanalplatte. Die entstehende Elektronenwolke ist dabei zu gering, um von den Delay-line-Anoden registriert zu werden und es wird daher kein Event aufgezeichnet.

Die Signale des Detektors werden an den *ATR19* der Firma *RoentDek* weitergegeben, dort verstärkt und in Signale nach dem *Nuclear Instrumentation Module* (NIM)-Standard transferiert. Diese NIM-Signale werden anschließend an die verwendete PCI-Karte *TDC8HP* der Firma *RoentDek* weitergeleitet. Die PCI-Karte digitalisiert die Signale mit einer Auflösung von $< 60\text{ ps}$ ¹⁹ und kann bis zu einer Frequenz von 2 MHz , abhängig von der CPU, Daten aufnehmen. Die Totzeit zwischen zwei Signalen auf einem Kanal beträgt typischer Weise $< 5\text{ ns}$. Abbildung 4.4 zeigt das Diagramm des Datenflusses zwischen Laser, Detektor, Verstärker, Analog-Digital-Wandler und der Messsoftware.

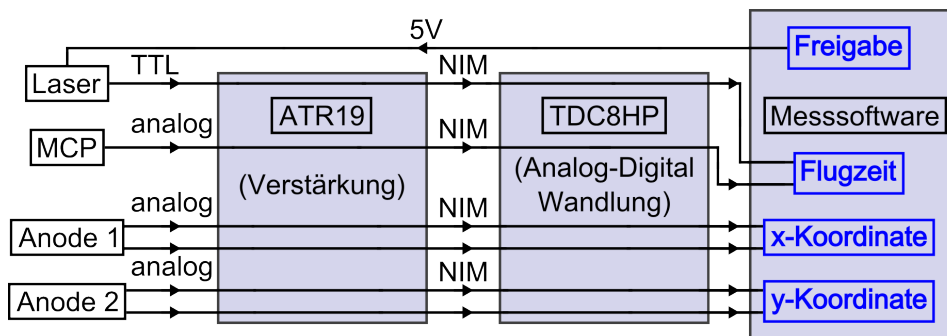


Abbildung 4.4

Flussdiagramm der Datenströme zwischen Laser, Detektor und Messsoftware. Die Signale passieren zwei Stationen bis zur Aufzeichnung durch die Messsoftware. Die genaue Funktionsweise ist im Text beschrieben.

¹⁸Diese relativ kurze Fluglänge wurde gewählt, um einen möglichst großen Raumwinkel abzudecken und so große Probenvolumen zugänglich zu machen. Eine Verlängerung der Fluglänge ist bei einem Umbau der Hauptkammer durch Distanzstücken relativ einfach möglich.

¹⁹Die nominale Bin-Größe zur Digitalisierung beträgt 25 ps .

4.1.2 Messsoftware

Zur Aufzeichnung der Messdaten und Steuerung der Messung wird die Software *Tap-Control-XP*²⁰ verwendet. Neben der Aufzeichnung der Messgrößen, wie Basisspannung, x - und y -Position, Flugzeit und deren binäre Speicherung, steuert die Software auch das Detektorsystem. Es ist eine Routine zum Ein- und Ausschalten des Detektors hinterlegt, bei der stets die Differenz zwischen gesetzter und gemessener Spannung überwacht wird. Bei zu großer Abweichung, zum Beispiel durch einen Überschlag, wird der Einschaltvorgang abgebrochen, um den Detektor vor größerem Schaden zu schützen. Das Lasersystem wird durch das Anlegen einer 5 V-Spannung beim Starten einer Messung über die Software freigegeben, wie auch im Flussdiagramm in Abbildung 4.4 dargestellt. Während einer Analyse greift die Software aktiv in die Steuerung der Basisspannung ein. Diese Steuerung hat direkten Einfluss auf den Fluss der Feldverdampfung (vgl. Abschn. 2.3.3) und kann zur automatisierten Steuerung des Flusses genutzt werden. Typischerweise liegt der Fluss bei der Analyse im Bereich von 0,004 Events/Puls bis 0,008 Events/Puls (vgl. Abschn. 2.3.4). Die Software bietet dafür eine automatisierte Lösung, bei der die Basisspannung so nachgeregelt wird, dass der Fluss im gewählten Bereich liegt. Im Gegensatz zur Basisspannung bleibt die Pulsenergie der Laseranregung für die gesamte Analyse konstant. Zur Überwachung der Analyse durch den Bedienenden bietet *Tap-Control-XP* verschiedene grafische Darstellungen. Neben dem Massenspektrum wird der Verlauf der Basisspannung und des Flusses angezeigt. Die Eventverteilung auf dem Detektor kann als Punkte in einer xy -Grafik, wie auch als Häufigkeitsverteilung in x - und y -Richtung angezeigt werden.

4.1.3 Lasersystem und Strahlengang

Als Lasersystem wird ein *Talisker™ Ultra 355-4* der Firma *Coherent* mit drei Wellenlängen verwendet. Die verfügbaren Wellenlängen und deren charakteristische Daten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Über ein 16 W Infrarot Verstärker werden die

Wellenlänge	nom. Leistung	nom. Pulsenergie	Polarisation
355 nm	4 W	20 μ J	p
532 nm	8 W	40 μ J	p
1064 nm	16 W	80 μ J	s

Tabelle 4.1

Übersicht über die spezifizierten Daten des *Talisker™ Ultra 355-4*. Die nominale Leistung ist für die maximale Repetitionsrate von 200 kHz angegeben.

²⁰Diese Software wurde von der Arbeitsgruppe um Prof. Schmitz aus Stuttgart entwickelt.

Pulse der Laserdiode verstärkt und durch Lithiumtriborat Kristalle bei Bedarf in grüne oder ultraviolette Pulse umgewandelt. Die Pulsdauer beträgt 15 ps und die maximale Repetitionsrate 200 kHz. Das Einschalten der Laserdiode und des Verstärkers benötigt die Freigabe durch die SPS, die diese erteilt, sobald die Laserwarnlampe an der Tür zum Labor eingeschaltet ist. Zur Flugzeitmessung wird, wie in dem Flussdiagramm in Abbildung 4.4 gezeigt, das Signal nach dem *Transistor-Transistor-Logik* (TTL)-Standard des Verstärkers verwendet. Für jeden Laserpuls, auch bei reduzierter Repetitionsrate, gibt der Verstärker ein TTL-Signal aus, das vom *ATR19* verstärkt, dann in ein NIM-Signal umgewandelt und abschließend durch den *TDC8HP* digitalisiert wird. Zur Steuerung der Ausgangsleistung gibt es zwei verschiedene interne Methoden: zum einen über den akustooptischen Modulator und andererseits über eine Wellenplatte vor den Austrittsfenstern. Der Verstärker kann über eine Spannung $0\text{ V} \leq U \leq 5\text{ V}$ gesteuert werden.²¹ Über die Benutzeroberfläche des Lasers oder über Konsolen-Befehle lässt sich die Abschwächung der Wellenplatte in ganzen %-Schritten angeben. Die Abhängigkeit der Pulsenergie von der Stellung der internen Wellenplatte ist für 355 nm in Abbildung 4.5 gezeigt.

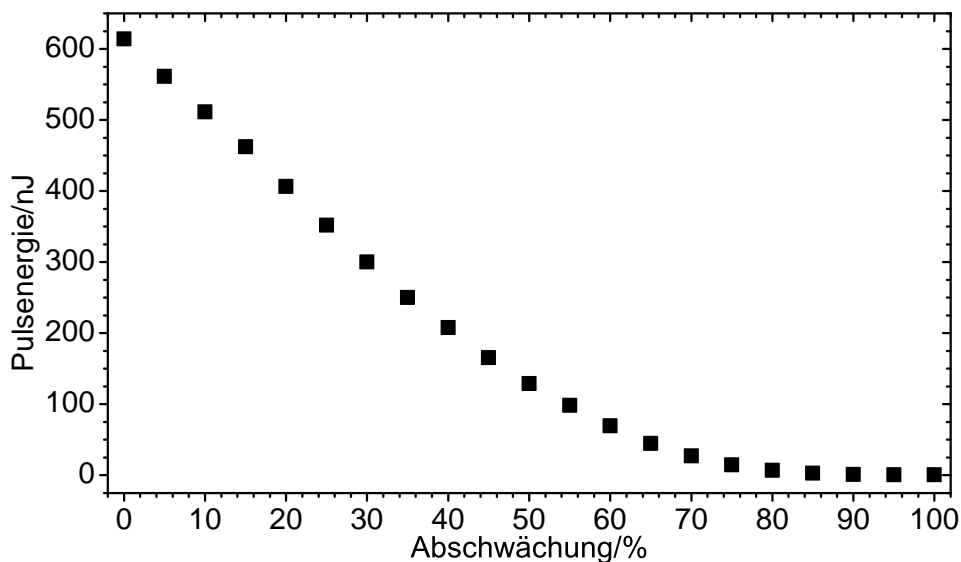


Abbildung 4.5

Darstellung der Abhängigkeit der mittleren Pulsenergie von der Stellung der internen Wellenplatte (Abschwächung in Prozent) am Eintrittsfenster zur Hauptkammer für 355 nm. Die Abschwächung wurde in 5 % Schritten verändert. Die Unsicherheiten der Pulsenergien sind kleiner als die dargestellte Symbolgröße.

²¹In der Bachelorarbeit von Axel Frerking ist dazu eine Grafik für die Wellenlänge von 532 nm gezeigt [96, S. 39].

Für das Auslösen der Feldverdampfung sind Pulsenergien im Bereich von 25 nJ notwendig, also im Bereich von einer Promille der nominellen Pulsenergien in Tabelle 4.1. Dieser Bereich ist nicht sinnvoll durch die interne Kontrolle der Pulsenergie zugänglich und eine externe Abschwächung der Pulsenergie ist notwendig. Hierfür wird die Reflexion an einem transmittierendem Medium genutzt. Die Transmission ist im Allgemeinen nicht ideal und es kommt zur Reflexion eines geringen Anteils im einstelligen Prozentbereich. Als Form werden Prismen verwendet, damit sich die mehrfach reflektierten Strahlen besser von dem beim Eintritt ins Medium reflektierten Strahl trennen lassen. Der transmittierte Strahl wird in einem Absorber aufgefangen und die Energie in Wärme umgewandelt. Als Material für die Prismen wurde N-BK7 für 1064 nm und 532 nm und Quarzglas für 355 nm gewählt.

Abbildung 4.6 zeigt die Strahlengänge für alle drei Wellenlängen. Die Blenden A1 und A2 sind so positioniert, dass bei mittigem Durchtritt durch beide Blenden und keiner Ablenkung durch die Linse L1 der Strahl mittig durch die beiden Fenster der Hauptkammer tritt. Ab der Blende A1 ist der Strahlengang für alle drei Wellenlängen gleich. Die ersten Spiegel aller Strahlengänge sind auf kinematischen Platten (*KB75/M* der Firma

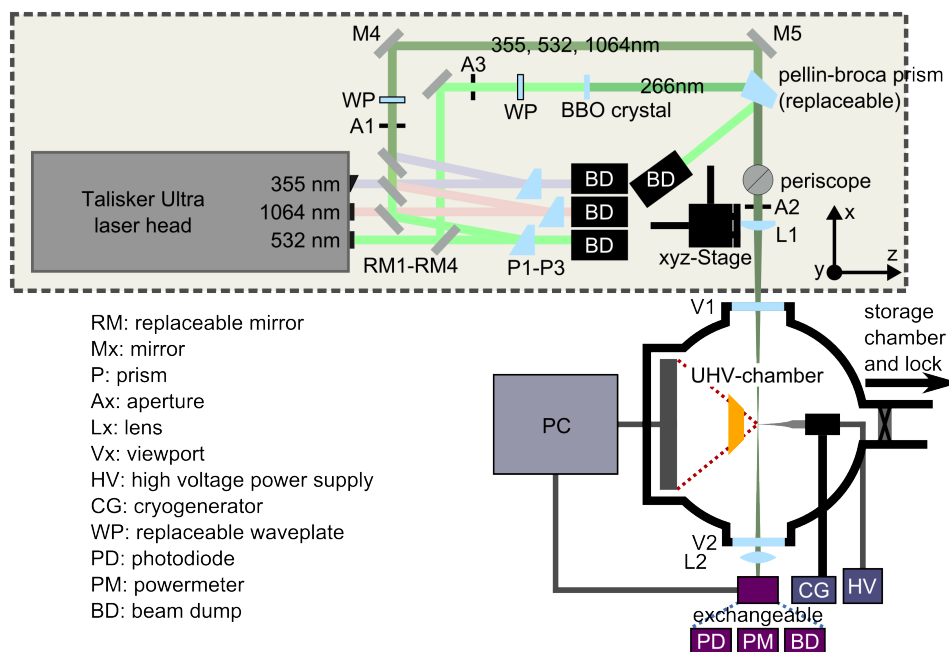


Abbildung 4.6

Skizze der Strahlengänge für die verfügbaren Wellenlängen. Die Legende bezeichnet die eingezeichneten optischen Bauteile. Eine Beschreibung befindet sich im Fließtext. (Nicht maßstabsgetreue Skizze)

Thorlabs) montiert und lassen sich so reproduzierbar in die Strahlengänge setzen. Über die Prismen und ersten Spiegel werden alle Strahlengänge auf die Blenden justiert und so in Übereinstimmung gebracht. Die verwendeten Spiegel bestehen aus einer Al-Schicht die mit MgF_2 zum Schutz der Al-Schicht überzogen ist (*PF10-03-F01* der Firma *Thorlabs*). Die Reflexivität der Spiegel ist in Tabelle 4.2 angegeben. Bei der Verwendung von 355 nm ist es möglich eine Wellenplatte über eine kinematische Platte (*KB75/M* der Firma *Thorlabs*) in den Strahlengang zu stellen und so die Polarisation zu drehen, sodass sie parallel zur Probenachse für die bestmögliche Ankopplung ausgerichtet ist.

Wellenlänge	p-polarisiert	s-polarisiert	unpolarisiert
270 nm	87,4	94,0	90,7
350 nm	90,1	95,1	92,6
530 nm	85,6	87,2	86,4
1060 nm	91,4	93,2	92,3

Tabelle 4.2

Reflexivität der Spiegel *PF10-03-F01* der Firma *Thorlabs* bei 45° Auftreffwinkel. Die Daten entstammen der Produktspezifizierung unter https://www.thorlabs.com/images/TabImages/Thorlabs_UV-Enhanced_Aluminum_Coating.xlsx und wurden am 28.10.2016 abgerufen.

Abbildung 4.7 zeigt das Laserstrahlprofil von 355 nm, das mit der Kamera *LaserCam-HR-UV* und der Software *BeamView-USB 4.6.5* der Firma *Coherent* aufgezeichnet wurde. An die Intensitätswerte bei $1/e^2$ des Maximums ist eine Ellipse angepasst. Entlang der großen und kleinen Halbachse der Ellipse wurden Messwerte entnommen und eine Gaußsche Normalverteilungsfunktion daran angepasst, woraus die Breiten des Strahlprofils bestimmt wurden. Die beiden Abbildungen 4.8(a) und 4.8(b) zeigen die Auswertung der Bilder, wie in Abbildung 4.7 gezeigt, in Abhängigkeit der Abschwächung durch die interne Wellenplatte des Lasers. Die Grafiken unterscheiden sich durch die verschiedenen Positionen der Kamera im Strahlengang. Abbildung 4.8(a) zeigt die Daten des Strahlprofils direkt am Austrittsfenster des Lasers. Eine monotone Abnahme aller Strahldurchmesser mit der Abschwächung ist zu erkennen. Am zweiten Standort der Kamera, direkt vor dem Periskop, ist genau der gegenläufige Trend beobachtbar, die Strahldurchmesser nehmen mit der Abschwächung zu. Die Änderung ist für die Position am Austrittsfenster im Bereich von 9(2) % bis 13(2) % und vor dem Periskop 7,6(5) % bis 10,4(8) %, je nachdem welcher Durchmesser betrachtet wird, und jeweils auf den Durchmesser bei 60 % Abschwächung bezogen. Eine deutliche Exzentrizität ist in den Werten der kleinen und großen Halbachse der angepassten Ellipse zu sehen. Die maximale numerische Exzentrizität beträgt 0,34(2) für das Strahlprofil am Austrittsfenster und 0,52(1) vor dem Periskop. Die Ellipse ist dabei nicht immer gleich ausgerichtet. Am

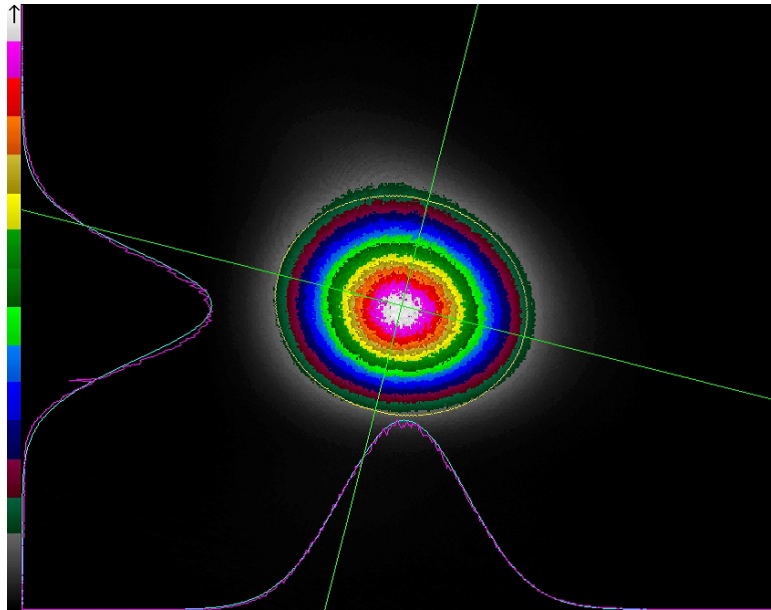
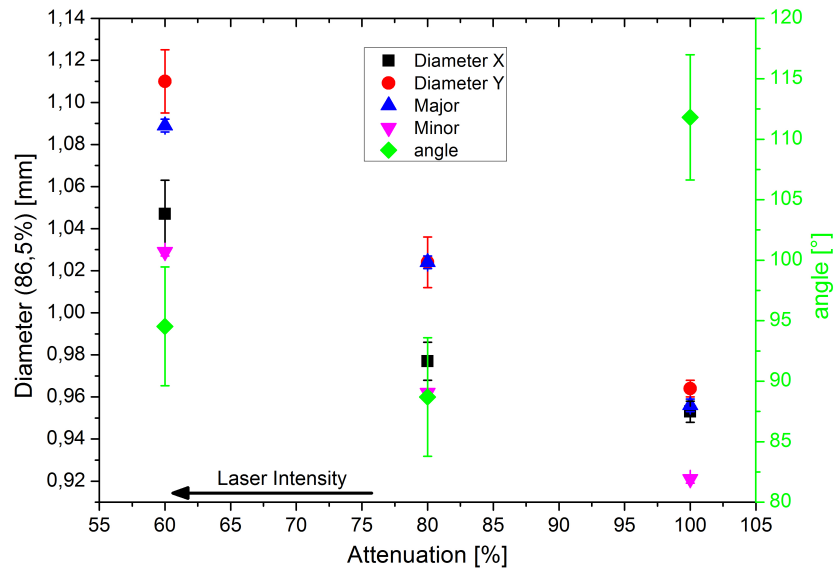


Abbildung 4.7

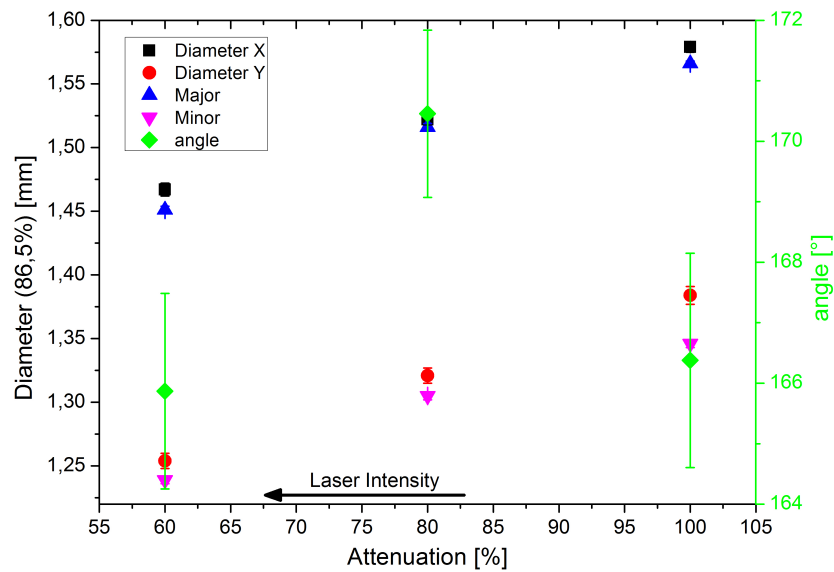
Mit der Kamera *LaserCam-HR(-UV)* aufgenommenes Strahlprofil für 355 nm bei 60 % Abschwächung, direkt am Austrittsfenster des Lasers. Die Abbildung stammt aus der Software *BeamView-USB 4.6.5* und zeigt in der Mitte die Intensitätsverteilung farbkodiert in der Ebene senkrecht zum Laserstrahl. Die Skala dafür befindet sich am linken Rand ohne absolute Zahlen. Die gelbe Ellipse ist durch einen Fit der Intensitätswerte von $1/e^2$ bestimmt worden und die beiden grünen Geraden zeigen die Orientierung der kleinen und großen Halbachse an. Am unteren und linken Bildrand ist die Intensitätsverteilung entlang dieser Halbachsen in lila gezeigt und daran angepasst eine Gaußsche Normalverteilungsfunktion, aus der die Breite bestimmt wurde.

Austrittsfenster weicht die Ausrichtung für das Strahlprofil bei 100 % Abschwächung und vor dem Periskop die Ausrichtung bei 80 % deutlich von den beiden anderen ab. Auffällig ist die Änderung des Strahlprofils mit der Position. Der Strahldurchmesser wächst, je nachdem welcher Durchmesser betrachtet wird, um 32,3(3) % bis 60,0(8) %²² an. Am Austrittsfenster liegt der Strahldurchmesser im Bereich von 0,921(2) mm bis 1,11(2) mm und wächst bis zum Periskop auf den Bereich von 1,239(3) mm bis 1,579(4) mm an. Für die anderen beiden Wellenlängen sind die Grafiken im Anhang B.3 gezeigt.

²²Gewichteter Mittelwert über die drei Abschwächungswerte.



(a) Laser-Austrittsfenster



(b) Periskop

Abbildung 4.8

Darstellung der Abhängigkeit der Strahlparameter von der gewählten Abschwächung für 355 nm am (a) Austrittsfenster des Lasers, vor dem Prisma, und (b) vor dem Periskop (vgl. Abb. 4.6). Auf der linken Ordinatenachse ist der Durchmesser aus der Anpassung mit der Gaußschen Normalverteilungsfunktion bei $1/e^2$ des Maximalwerts aufgetragen. Für den waagerechten und senkrechten Durchmesser wurde die Ellipse in Abbildung 4.7 mit fixierten Halbachsen verwendet. Auf der rechten Ordinatenachse ist der Winkel der großen Halbachse zur senkrechten in Abbildung 4.7 aufgetragen.

4.1.3.1 Fokussierung

Der Laserstrahl wird für alle Wellenlängen durch eine plankonvexe Linse aus CaF_2 (Linse L1 in Abb. 4.6), mit einer geometrischen Brennweite von 250 mm, auf die Probe fokussiert. Über den 3D-Lineartisch *PT3/M-Z8* der Firma *Thorlabs* kann die Linse in alle drei Raumrichtungen um 25 mm verfahren werden. Über diese Bewegung kann der Fokus im dreidimensionalen Raum bewegt werden. Unter der Annahme eines parallel einfallenden Strahls ist dies ersichtlich: parallel einfallendes Licht wird stets auf die optische Achse der Linse fokussiert. Wird die Linse senkrecht zum einfallenden Licht bewegt, verschiebt sich die optische Achse entsprechend und damit auch der Fokus. Durch eine Verschiebung, parallel zum einfallenden Licht wird durch die konstante Brennweite auch der Fokuspunkt um den gleichen Wert in dieser Richtung verschoben. Wie im vorherigen Abschnitt 4.1.3 gezeigt, ist der Laserstrahl nicht parallel. Bei einem divergent einfallenden Strahl bleiben der qualitative Zusammenhang zwischen der Bewegung der Linse und dem Fokuspunkt erhalten, die Änderung des Fokuspunktes entspricht aber nicht mehr direkt der Änderung der Linse. Über eine Verschiebung der Linse in der yz -Ebene wird der Strahlengang auf den Apex der Probe ausgerichtet. Der Fokus wird durch eine Bewegung in der x -Richtung mit dem Apex in Übereinstimmung gebracht. Abbildung 4.9 zeigt die Abhängigkeit des Strahldurchmessers am Ort der Probe von der x -Koordinate des Lineartisches. Der minimale Fokusdurchmesser liegt für alle drei Wellenlängen im Bereich von $100\ \mu\text{m}$. Für 532 nm und 1064 nm ist jeweils ein klares Minimum festzustellen, wohingegen es für 355 nm über die gesamten 25 mm fast keine Änderung im Durchmesser gibt. Diese Abhängigkeit spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Fits mit der Gleichung [97]

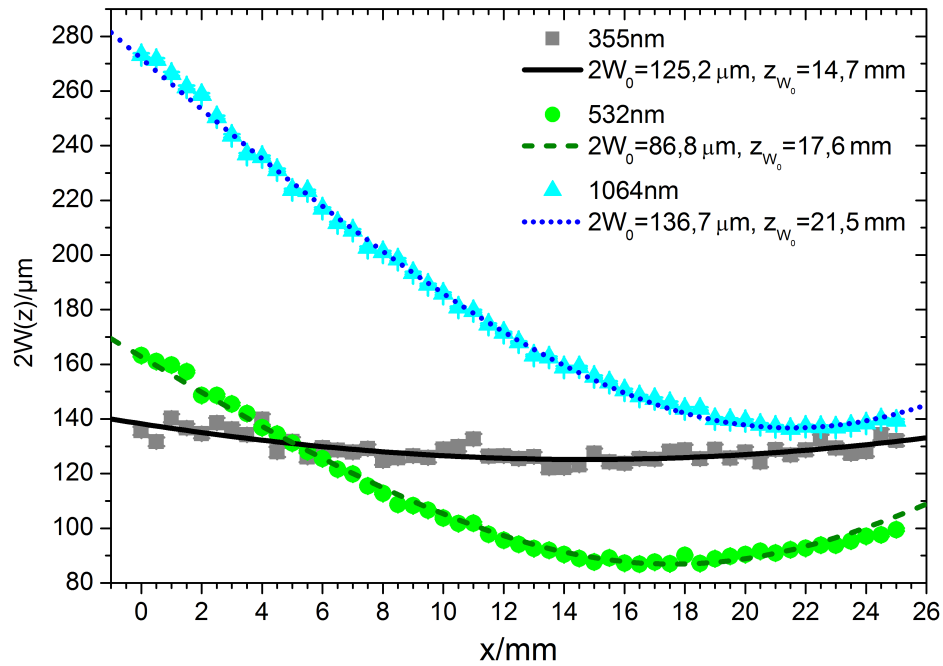
$$2W(z) = 2W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{x - x_0}{z_0}\right)^2} \quad (4.1)$$

wieder, die in der Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Gleichung 4.1 beschreibt den Durchmesser des Laserstrahls $2W_0$ um den Fokuspunkt bei x_0 ²³. Dabei gibt z_0 den Abstand von x_0 an, bei dem der Strahldurchmesser auf $\sqrt{2} \cdot 2W_0$ angewachsen ist.

Nach der Linse L1 tritt der Laserstrahl über ein Quarzglas Fenster in die Hauptkammer ein, trifft auf die Probe und tritt durch ein weiteres Quarzglas Fenster wieder aus der Hauptkammer aus (Abb. 4.6). Nach dem Austritt aus der Hauptkammer gibt es drei Möglichkeiten: Der Laserstrahl

1. passiert die Linse L2 und trifft auf eine Si-Photodiode.
2. trifft auf den thermischen Messkopf *S302C* der Firma *Thorlabs*.
3. trifft auf einen Absorber.

²³Der Parameter x_0 gibt die Position des Lineartisches an, bei der der Fokus auf der Probe liegt. Der reale Abstand des Fokus von der Linse ergibt sich aus der Addition einer unbekanntenen Konstante zu x_0 .

**Abbildung 4.9**

Darstellung des Durchmessers des Laserstrahls am Ort der Probe in Abhängigkeit der x -Koordinate des 3D Lineartischs für die Wellenlängen 355 nm, 532 nm und 1064 nm. Als Absorptionsmedium wurde ein W-Draht mit 300 μm Durchmesser verwendet. Beim Abrastern des W-Drahts ergeben sich Spannungsprofile aus dem Signal der Photodiode und der y -Koordinate des Lineartischs. Aus dem Fit dieser Profile geht der Strahldurchmesser $2W(x)$ hervor. Die Unsicherheiten aus den Fits sind kleiner als die dargestellte Symbolgröße und daher nicht sichtbar.

Wellenlänge/nm	355	532	1064
Position min. Durchmesser x_0/mm	14,7(6)	17,6(2)	21,5(2)
Fokusbereich $2W_0/\mu\text{m}$	125,2(6)	86,8(4)	136,8(6)
Fokusbereich $2z_0/\text{mm}$	62(4)	22,2(4)	25,0(2)
max. Energiedichte/ $\mu\text{J mm}^{-2}$	100(2)	235(3)	287(3)

Tabelle 4.3

Fokusparameter aller Wellenlängen durch Fokussierung mit Linse L1. Die max. Energiedichte M wurde nach der Gleichung $M = 2,55/(2W_0)^2 \cdot P$ mit den Pulsenergien P bei 0% Abschwächung (Abb. 4.5, Abb. B.2, Abb. B.3) berechnet.

Der Absorber oder der thermische Messkopf kommen während einer Analyse zum Einsatz. Mit dem Messkopf kann dabei die Laserleistung überwacht werden. Der Aufbau aus Linse und Photodiode wird für die Justage des Fokus verwendet. Auf dem Si-Chip befindet sich keine Beschichtung und die Photodiode eignet sich für einen Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1100 nm. Über einen Widerstand wird die durch den Photostrom erzeugte Spannung abgegriffen und verstärkt.²⁴ Dieses Spannungssignal wird von einem *Keithley 2700* aufgezeichnet. Eine Labview Software²⁵ zeichnet die Spannungswerte auf und steuert den 3D-Lineartisch. Die Positionierung des Fokus passiert mit den folgenden Schritten:

1. Die x -Achse der Stage wird auf den Wert x_0 (Tab. 4.3), je nach gewählter Wellenlänge, eingestellt.
2. Linse L1 wird senkrecht zur Probenachse (y -Achse) verfahren und gleichzeitig das Signal der Photodiode aufgezeichnet (Abtastung). Trifft der Laserstrahl auf die Probe, tritt weniger Licht aus der Hauptkammer aus und es gibt einen Einbruch in der Auftragung des Photodiodensignals gegen y .
3. Die Linse L1 wird parallel zur Probe einen Schritt in ($-z$)-Richtung verschoben und Schritt 2 wird wiederholt.
4. Der 3. Schritt wird nun so lange wiederholt, bis das Minimum in der Auftragung des Photodiodensignals gegen y gerade verschwunden ist. Dann befindet sich der Fokus auf dem Apex der Probe.

Der y -Wert für die ideale Fokuspositionierung ist die Position des letzten Minimums. Diese Position kann zwischen den abgetasteten z -Positionen variieren, da die Proben in den meisten Fällen nicht ideal gerade ausgerichtet sind. Der z -Wert für die ideale Fokuspositionierung entspricht der letzten verwendeten Einstellung.²⁶ Abbildung 4.10 zeigt den Spannungswert, farblich kodiert in Abhängigkeit der beiden Koordinaten y und z , von der regelmäßigen Abtastung einer Probe. Diese Methode ermöglicht die Justage des Fokus mit einer Genauigkeit im Bereich von 10 μm . Die Präzision liegt somit im Bereich von $1/10$ des Fokusdurchmessers, was eine ausreichende Genauigkeit darstellt. Eine Verbesserung der Justage während einer Analyse ist nicht notwendig, aber möglich. Dazu wird in kleinen Schritten ($< 10 \mu\text{m}$) in y - und z -Richtung verfahren und der Punkt mit dem höchsten Fluss für die Feldverdampfung gesucht. Eine Nachführung des Fokus

²⁴Die Schaltung zur Verstärkung des Signals wurde in der Elektronikwerkstatt des Instituts für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen gebaut.

²⁵Programmiert von Axel Frerking, während seiner Bachelorarbeit am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen [96].

²⁶Für eine schnelle und gleichzeitig präzise Positionierung des Fokus empfiehlt es sich mit einem großen Abtastbereich und hoher Abtastgeschwindigkeit in y -Richtung und großen Schritten in ($-z$)-Richtung zu beginnen. Der Abtastbereich, die Abtastgeschwindigkeit und die z -Schrittweite kann dann im Verlauf bis zur gewünschten Genauigkeit minimiert werden.

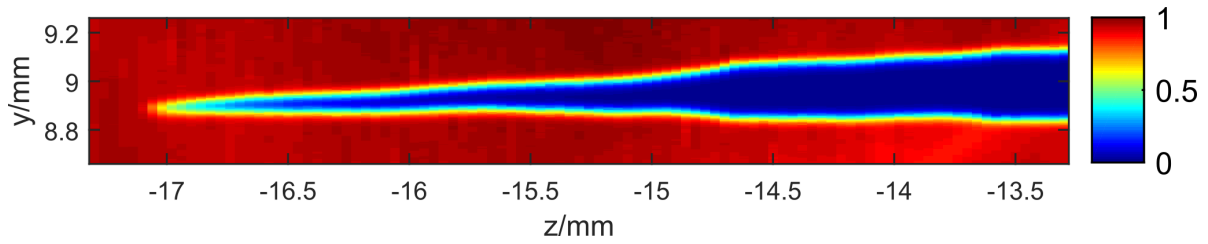


Abbildung 4.10

Ergebnis der Abtastung einer Spitze. Aufgetragen ist die normierte Laserintensität, gemessen durch die Photodiode als Farbkonturdarstellung gegen die beiden Koordinaten y und z des 3D Linear-tischs. Aufgenommen mit 532 nm und bei $x_0 = 17,6(2)$ mm.

mit fortschreitender Analyse ist aufgrund des Unterschieds von drei Größenordnungen zwischen dem Fokusbereich und der typischen Analysetiefe im Bereich von einigen 100 nm nicht notwendig. Die relativ großen Fokusbereiche haben den weiteren Vorteil, dass die Probe stets im Laserstrahl bleibt und nicht, zum Beispiel durch Vibrationen (vgl. Abschn. 4.1.1), aus diesem heraus schwenkt.

4.2 Datenauswertung

Die Auswertung der Messdaten erfolgt in mehreren Schritten. Zunächst muss das Massenspektrum berechnet und alle darin vorkommenden Peaks Ionen oder positiv geladenen Molekülen zugeordnet werden. Anschließend kann die Rekonstruktion berechnet werden und detailliertere lokale Analysen, wie die der Zusammensetzung, erfolgen. Auf diese Daten werden statistische Auswertungen angewendet und so weitere Information gewonnen. Die Vorgehensweise der Auswertung und deren einzelne Schritte werden in diesem Abschnitt beschrieben. Zur Auswertung stehen verschiedene Programme und Skripte zu Verfügung, die einerseits kommerziell erhältlich sind, aber auch durch die Arbeitsgruppe um Prof. Schmitz aus Stuttgart und am Institut für Materialphysik entwickelt wurden. Diese Programme und Skripte werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt und erläutert.

Bei der Feldverdampfung kommt es nicht nur zur Ablösung einzelner Atome, sondern auch von Molekülen. Im Folgenden werden sowohl Ionen, wie auch geladene Moleküle, die von der Probe zum Detektor fliegen, als Ionen bezeichnet.

4.2.1 Massenspektrum

Aus den aufgezeichneten Flugzeiten t_M aller Events wird über die Gleichung 2.18 das Masse-Ladungsverhältnis berechnet und in ein Histogramm eingetragen. Hierfür wird

das Programm *Mass Viewer 1.2*²⁷ verwendet. Das erhaltene Massenspektrum (Abb. 5.2 zeigt ein Massenspektrum von LMO) ist nicht kalibriert, da die Einbaulage der Probe nicht exakt zu reproduzieren ist und die Fluglänge L (vgl. Abb. 4.3) daher von Probe zu Probe variiert. Die Variationen sind dabei typischerweise kleiner als 0,5 mm. Zusätzlich ist der Zeitversatz t_0 in Gleichung 2.18 ein freier Parameter. Ist t_0 noch unbekannt, muss das Spektrum mit den beiden Parameter L und t_0 kalibriert werden. Das Spektrum wird durch eine Änderung der Parameter verschoben, aber auch der Abstand zwischen zwei Peaks variiert. Dabei ist die Auswirkung für beide Parameter verschieden. Zur Kalibration ist es notwendig mindestens einen der Peaks identifiziert zu haben, das heißt das zum Masse-Ladungsverhältnis gehörende Ion zu kennen. Werden nun die gemessenen Zeiten t_M des bekannten Masse-Ladungsverhältnisses m/n (m : Atomare Masse, n Ionisationsstufe) gegen $\sqrt{\frac{m/n}{2eU}}$ aufgetragen, so entspricht nach der folgenden Gleichung

$$t_M = L \cdot \sqrt{\frac{m/n}{2eU}} + t_0 \quad (4.2)$$

die Steigung der Fluglänge L und der Ordinatenabschnitt dem Zeitversatz t_0 . Gleichung 4.2 folgt durch Umstellen von Gleichung 2.18. Sind mindestens zwei Peaks identifiziert, so können, anstatt der gemessenen Flugzeiten t_M zu verschiedenen Basisspannungen U , die gemessenen Flugzeiten bei einer Spannung, für die beiden Peaks aufgetragen werden. Dadurch werden genauere Ergebnisse erzielt. Abbildung 4.11 zeigt die Datenpunkte, die durch die beschriebene Auswertung für mehrere Peaks von LMO erlangt wurden. Über die Anpassung einer linearen Gleichung an die Datenpunkte werden die Parameter L und t_0 bestimmt.

Eine weitere Methode zur Kalibration bei mindestens zwei bekannten Peaks ist das manuelle Anpassen von L und t_0 im Programm *Mass Viewer 1.2*. Durch iterative Änderung der beiden Parameter werden die zwei bekannten Peaks auf die richtigen Masse-Ladungsverhältnisse gebracht. Diese Methode ist schneller als die oben beschriebene Auswertung. Insbesondere bei bekannten t_0 ²⁸ und bekanntem Bereich in dem L liegt, ist das manuelle Anpassen vorzuziehen. Die Genauigkeit bei beiden Methoden nimmt zu, wenn einer der beiden Peaks ein großes Masse-Ladungsverhältnis ($m/n > 100$ u) hat und der Unterschied im Masse-Ladungsverhältnis der beiden Peaks groß ist. Diese Zunahme ist durch die Tatsache bedingt, dass je größer m/n ist, desto größer die Änderung von m/n bei Variation von L oder t_M ist. Typische Werte für die Fluglänge und den Zeitversatz

²⁷Entwickelt von der Arbeitsgruppe um Prof. Schmitz aus Stuttgart.

²⁸Für eine Wellenlänge ist t_0 eine Konstante und sie ändert sich zwischen zwei Analysen solange nicht, bis am Aufbau etwas geändert wurde.

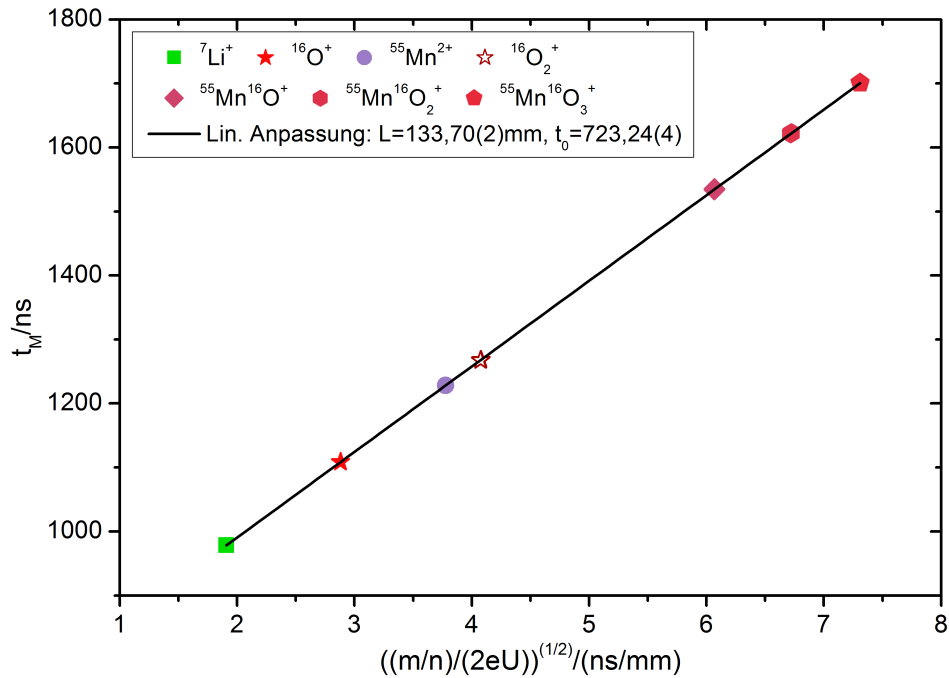


Abbildung 4.11

Auftragung von t_M gegen $\sqrt{\frac{m}{n}/2eU}$ zur Auswertung von L und t_0 . Für die Auftragung wurden nur Events mittig ($r \leq 5$ mm) des Detektors und in einem kleinen Spannungsbereich ($9,95 \text{ kV} \leq U \leq 10,00 \text{ kV}$) berücksichtigt. Die Datenpunkte der einzelnen Ionen bestehen aus mehreren einzelnen, die dicht beieinander liegen. An alle Datenpunkte wurde eine lineare Gleichung angepasst und das Ergebnis nach dem Vergleich mit Gleichung 4.2 ist in der Legende aufgeführt.

der aufgebauten Atomsonde sind $L \approx 133$ mm und $t_0 \approx 723$ ns.²⁹

Die Flugbahnen der Ionen von der Probe zum Detektor entsprechen in guter Näherung einer stereographischen Projektion [60, S. 51], [59, S. 113]. Weiter außen auf den Detektor treffende Ionen legen somit eine größere Flugstrecke zurück und die Fluglänge L ist in der Praxis nicht für alle Ionen gleich groß. Diese Unterschiede führen zu einer Verringerung der Auflösung im Spektrum und Gleichung 2.18 muss modifiziert werden.³⁰ Zur Korrektur wird die Detektorfläche in 25×25 Flächen³¹ aufgeteilt und

²⁹Der große Zeitversatz t_0 machte es notwendig, das Programm zu modifizieren, sodass negative Flugzeiten nicht berücksichtigt werden. Andernfalls gibt es, aufgrund des quadratischen Eingangs von t in die Berechnung von m/n (Gl. 2.18), ein doppeltes Rauschen bei niedrigen Masse-Ladungsverhältnissen. Bei langen Messungen mit konstanter Basisspannung U ergab sich so eine Stufe im Massenspektrum.

³⁰Die verwendete Fluglänge L entspricht dem zentralen Abstand zwischen Probe und Detektor. Sie wird aus den zentralen Daten ($r < 10$ mm) des Detektors bestimmt.

³¹Dies ist der Standardwert, eine feinere oder gröbere Einteilung ist auch möglich. Typischerweise liefert der Standardwert aber die brauchbarsten Ergebnisse.

für jede Fläche ein eigenes Massenspektrum aufgetragen. Die Massenspektren können auf ein Intervall des Masse-Ladungsverhältnisses eingeschränkt werden und ein ideales Masse-Ladungsverhältnis muss spezifiziert werden, um die Spektren darauf zu optimieren. Für alle Flächen wird ein Korrekturfaktor berechnet, indem die Abweichung zum idealen Masse-Ladungsverhältnis aller Events im gewählten Intervall minimiert wird.³² Die Verteilung der Korrekturfaktoren ist in Abbildung 4.12 beispielhaft für 25 Flächen gezeigt. Typischerweise sind die Korrekturfaktoren für jede Probe leicht unterschied-

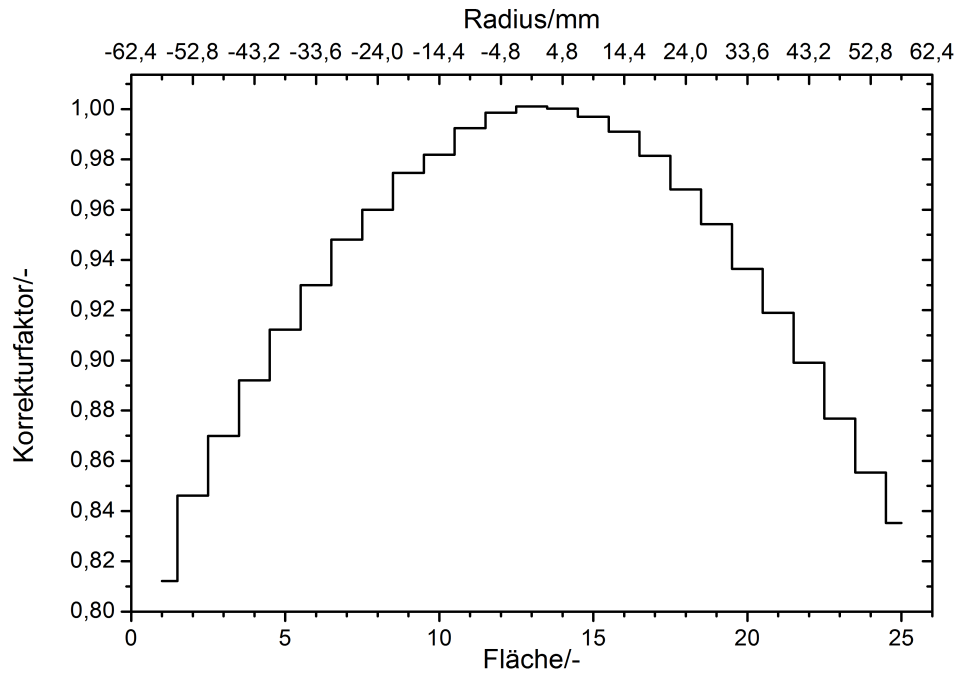


Abbildung 4.12

Auftragung der Korrekturfaktoren gegen die Detektorflächen, welche in einer Linie über dem Mittelpunkt des Detektors liegen. Die Flächen links der Detektormitte haben einen leicht geringeren Korrekturfaktor als die entsprechenden Flächen rechts der Detektormitte. Diese Asymmetrie kann zum Beispiel durch eine Probe zustande kommen, die nicht exakt auf der Symmetrieachse ausgerichtet ist.

lich. Für die bestmögliche Auflösung des Massenspektrums ist es daher erforderlich die Korrekturfaktoren für jede Probe individuell zu bestimmen. Dabei ist es hilfreich einen Datensatz mit vordefinierten Faktoren als Ausgangspunkt zu wählen und so die erforderliche Änderung der Faktoren gering zu halten. Bei einer asymmetrischen Verteilung der Events im gewählten Intervall kann es durch den Algorithmus zu einem

³²Die einfachste Korrekturmethode erfolgt nach dem Satz des Pythagoras: $L_{korrr.} = \sqrt{L^2 + r^2}$, mit $r^2 = x^2 + y^2$. Die beschriebene Methode berücksichtigt aber alle Einflussfaktoren, nicht nur den geometrischen Einfluss und ermöglicht daher letztendlich eine höhere Auflösung im Massenspektrum.

systematischen Fehler kommen, der das Auflösungsvermögen verringert. Das Programm ermöglicht auch eine manuelle Kontrolle der Massenspektren und Korrekturfaktoren aller Flächen durch den Bedienenden, der bei Bedarf die Korrekturfaktoren ändern kann.³³

Zur weiteren Auswertung, vor allem für die Rekonstruktion, werden die Daten exportiert. Zusätzlich zu den Messdaten ist in den exportierten Daten das Masse-Ladungsverhältnis aller Events abgespeichert. Für das Massenspektrum werden Intervalle des Masse-Ladungsverhältnisses für alle Peaks definiert (sogenannte Massenfenster) und in einer xml-Datei (Alloy-Datei) gespeichert. Hierfür kann das Programm *Alloy-Editor*³⁴ verwendet werden. In der Alloy-Datei sind alle Elemente und Moleküle, die im Massenspektrum vorkommen, definiert. Zu jedem Element und Molekül ist das Atom/Molekülvolumen Ω (Einheit: nm^{-3}) und der Radius angegeben und für die Moleküle die räumliche Verteilung der enthaltenen Atome. Das sind wichtige Eingangsparameter für die Rekonstruktion, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

4.2.2 Rekonstruktion und lokale Analyse

Für die Rekonstruktion und vor allem für die Darstellung der Ergebnisse wird das Programm *AVS Express 7.3.1* der Firma *Advanced Visual Systems Inc.* verwendet. Dieses Programm ist ein kommerzielles Visualisierungsprogramm mit einem modularen Aufbau. Die Arbeitsgruppe um Prof. Schmitz aus Stuttgart hat dafür Module programmiert, die für Datenimport, Rekonstruktion und Analyse notwendig sind. Durch den modularen Aufbau kann für jede Anforderung eine individuelle Zusammenstellung verwendet werden. Der Arbeitsablauf teilt sich klassischerweise in vier grundlegende Abschnitte: Datenimport, Rekonstruktion, Analyse und Visualisierung. Beim Datenimport werden die für die Rekonstruktion notwendigen Daten geladen. Hierzu zählen die Alloy-Datei, wie auch die vom *Mass Viewer 1.2* exportierten Daten. Die Daten können beim Importieren gefiltert werden, indem nur ein Bereich des Detektors oder ein Messbereich ausgewählt wird.

Zur Rekonstruktion wird der Algorithmus verwendet, wie er zuerst von Bas et al. veröffentlicht wurde [91] und in Abschnitt 2.5 beschrieben ist. Die beiden Eingangsparameter der Feldverdampfungsfeldstärke F_{FV} und der Geometriefaktor β können über eine grafische Oberfläche kontrolliert werden. Mit dem Atom oder Molekülvolumen Ω , was über die Alloy-Datei jedem Event zugeordnet ist, wird der z -Vorschub berechnet. Dieser Vorschub ist für die Rekonstruktion essentiell, da er Teil der Berechnung der z -Koordinate

³³Eine manuelle Korrektur der Faktoren kann in den meisten Fällen eine kleine Verbesserung der Massenauflösung bieten. Die manuelle Korrektur hat einen Arbeitsaufwand von 1 h bis 2 h. Dieser Zeitaufwand ist nur für die Bestimmung des maximalen Auflösungsvermögens gerechtfertigt.

³⁴Das Programm wurde von der Arbeitsgruppe um Prof. Schmitz aus Stuttgart entwickelt.

ist und erst eine dreidimensionale Rekonstruktion ermöglicht.

Nach der Rekonstruktion können die Daten auf verschiedene Weise bearbeitet werden. Dazu zählt unter anderem die Möglichkeit, einzelne Elemente oder Moleküle von der weiteren Analyse oder Darstellung auszuschließen. Dadurch kann zum Beispiel die Darstellung des Rekonstruktionsergebnisses übersichtlicher gestaltet werden. Des Weiteren können die Moleküle in ihre Bestandteile aufgelöst werden, wofür die in der Alloy-Datei hinterlegte räumliche Verteilung der Molekülatome benötigt wird. Durch die Teilung der Moleküle können die enthaltenen Atome zur Analyse herangezogen werden. Bestimmte Teile des rekonstruierten Volumens können gezielt ausgewählt werden, indem einerseits nach der Zeit der Detektion gefiltert wird oder andererseits räumlich, über Kugel-, Zylinder- oder Quadvolumen.

Für die Erstellung eines Zusammensetzungsprofils wird das ausgewählte Teilvolumen in einzelne Untervolumen unterteilt. Im zugehörigen Modul kann die Ausdehnung und der Überlappung dieser Untervolumen eingestellt werden. Die Zusammensetzung an einem Messpunkt besteht dann aus der Analyse des zugehörigen Untervolumens. Weiter kann über das gesamte rekonstruierte Volumen, oder den ausgewählten Teil, ein Raster aus Analysepunkten gelegt werden, um zum Beispiel statistische Analysen zu ermöglichen. Um jeden dieser Punkte wird ein Würfel mit zu definierender Kantenlänge gelegt und die Dichte (Einheit: nm^{-3}) der im Würfel enthaltenen Atome und Moleküle berechnet. Die so berechneten Daten lassen sich anschließend dreidimensional als Isokonzentrationsflächen oder als Farbkonturdarstellung eines ebenen Schnitts durch das Raster darstellen. Die rekonstruierten Atome oder Moleküle lassen sich als einfache Punkte oder dreidimensionale Kugeln darstellen.

4.2.3 Feldverdampfungskarten

Feldverdampfungskarten stellen die Eventverteilung auf dem Detektor dar. Hierfür werden die x - und y -Koordinaten mit einem Skript für *Matlab R2014b* ausgewertet. Der Detektor wird, ähnlich wie bei der Fluglängenkorrektur, in quadratische Flächen unterteilt, die Anzahl an Events für jede Fläche bestimmt und abschließend als farblich kodierte Grafik dargestellt. Bei der Feldverdampfung kristalliner Proben kommt es aufgrund der Kristallstruktur zu einer inhomogenen Verteilung der Feldstärke an der Apexoberfläche. Daraus resultiert ein inhomogener Fluss der Feldverdampfung und somit eine inhomogene Verteilung der Events auf dem Detektor. Ausgezeichnete kristallographische Richtungen (Pole) und Zonenachsen zeichnen sich durch eine geringere Eventdichte aus.[61, S. 47ff]

Eine Feldverdampfungskarte entspricht in der Theorie näherungsweise einer Zentralprojektion der Apexoberfläche. Die Symmetrie der Oberfläche und damit die Kristallstruktur wird somit in den Feldverdampfungskarten wiedergegeben und durch deren Analyse

können Rückschlüsse auf die Kristallstruktur und Ausrichtung der Probe gezogen werden.

4.2.4 Analyse der Homogenität und Keimbildung

Haben sich in der Probe Ausscheidungen von einzelnen Elementen gebildet oder diese an einer Korn- oder Phasengrenze angelagert, so lassen sich diese Ausscheidungen oder Anlagerungen, bei ausreichender Anzahl der Atome, direkt in der 3D-Darstellung der Rekonstruktion beobachten. Ist die Anzahl noch sehr gering, weil sich zum Beispiel die Keimbildung noch im Anfangsstadium befindet, so lassen sich nur mit einer statistischen Auswertung belastbare Aussagen dazu treffen. Eine Möglichkeit für die statistische Auswertung wird im folgenden beschrieben. Die Frage der Keimbildung kann auch in umgekehrter Weise gestellt werden: Ist die Verteilung der Elemente homogen? Auch diese Frage lässt sich nur mit der statistischen Auswertung belastbar beantworten. Hierfür wird das Rekonstruktionsergebnis über eine räumlich aufgelöste Häufigkeitsverteilung der Zusammensetzung analysiert. Das Rekonstruktionsvolumen wird in N Untervolumen mit gleicher Anzahl n_E von Events unterteilt. Für jedes der Untervolumen werden die Atome eines Elements gezählt und die Anzahl in den Untervolumen gegen $n \in [0; n_E]$ in einem Histogramm aufgetragen. Dieses Histogramm stellt die experimentelle Verteilung $e(n)$ dar. Die theoretische Verteilung für eine homogene Probe ist die Binomialverteilung

$$f(n) = N p_B(n) = N \frac{n_E!}{n!(n_E - n)!} \eta^n (1 - \eta)^{n_E - n} \quad (4.3)$$

mit dem Anteil η des Elements, aus allen Untervolumen zusammen, als Wahrscheinlichkeit [60, p. 174f][98]. Mit der experimentellen und der theoretischen Verteilung wird

$$\chi^2 = \sum_{n=0}^{n_E} \frac{(e(n) - f(n))^2}{f(n)} \quad (4.4)$$

berechnet. Gleichung 4.4 entspricht, näherungsweise, der Chi-Quadrat-Wahrscheinlichkeitsverteilung mit n_E Freiheitsgraden [98]. Die Homogenität kann somit aus dem Vergleich von χ^2 und der Chi-Quadrat-Wahrscheinlichkeitsverteilung analysiert werden. Aus Gleichung 4.4 wird aber klar, dass kleine Werte der Binomialverteilung $f(n)$ überproportional zu χ^2 beitragen und so die Analyse verfälschen. Als Regel gilt: der kleinste Wert von $f(n)$ ist fünf, um die Eignung von χ^2 als Näherung der Chi-Quadrat-Wahrscheinlichkeitsverteilung zu erhalten [60, p. 174f][98, 99]. Praktisch wird diese Eignung dadurch erreicht, dass alle Einträge für n mit $f(n) < 5$ zu dem $n + 1$, oder $n - 1$ Eintrag, für beide Verteilungen $f(n)$ und $e(n)$ simultan, addiert werden. Dadurch reduziert sich der Freiheitsgrad n_E von χ^2 entsprechend [60, p. 174f]. Die größte Limitierung

von χ^2 , ist die Abhängigkeit von der Anzahl N an Untervolumen. χ^2 wächst mit steigender Anzahl N an [100, p. 557] und es wird wahrscheinlicher, bei einem Signifikanz-Test eine Korrelation, zum Beispiel Keimbildung, nachzuweisen. Weiter ist durch diese Abhängigkeit die Vergleichbarkeit zwischen zwei Datensätzen nicht gegeben, wenn diese sich in der Größe unterscheiden.³⁵ Zur Normierung der N Abhängigkeit von χ^2 wurde die Einführung des Pearson-Koeffizienten [101]

$$\mu = \sqrt{\frac{\chi^2}{N + \chi^2}} \quad (4.5)$$

vorgeschlagen [102]. Der Pearson-Koeffizient gibt so einen Wert, unabhängig von dem Umfang der Analyse, zwischen null und eins wieder [100, p. 557]. Dabei bedeutet Null eine vollständige, zufällige Verteilung und Eins zeigt eine vollständige Korrelation in der Verteilung der Atome auf.

Für diese Analyse wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Skript für *Matlab R2014b* geschrieben.³⁶ Das Rekonstruktionsvolumen wird dafür in der xy -Ebene in äquivalente, quadratische Flächen mit Kantenlänge a eingeteilt. In z -Richtung ist die Ausdehnung b der Untervolumen durch die gewählte Anzahl n_E bestimmt. Die Länge b ist für jeden Punkt im Rekonstruktionsvolumen unterschiedlich. Im Randbereich kommt es häufig dazu, dass die Untervolumen nur halb im Volumen der Rekonstruktion liegen und die Länge b dadurch doppelt so groß wird wie mittig im Volumen. Sind die Untervolumen zu anisotrop, werden sie von der Analyse ausgeschlossen. Der Bereich für die zulässige Ausdehnung in z -Richtung ist auf das Intervall $a/x \leq b \leq a \cdot x$ festgelegt, wobei x ein zu spezifizierender Parameter ist. Alle Untervolumen, die eine Ausdehnung in z -Richtung außerhalb des Intervalls haben, werden nicht für die weitere Analyse berücksichtigt.

4.2.5 Analyse von rekonstruierten Kristallebenen

Bei metallischen Proben ist die Auflösung der Rekonstruktion häufig so gut, dass rekonstruierte Kristallebenen durch Betrachten der Rekonstruktionsergebnisse, aus verschiedenen Blickwinkeln identifizierbar sind [103, 104]. Hierbei ist es hilfreich, die kristallographische Ausrichtung der Probe zu kennen, was zum Beispiel bei der Präparation aus einem Draht durch die Zugrichtung gegeben ist. In anderen Fällen, wenn die Ausrichtung unbekannt ist oder der Ebenenabstand im Bereich der räumlichen Auflösung liegt, ist eine automatisierte Analyse, aufgrund des großen Parameterraums (x, y, z, θ, ϕ) , zielfüh-

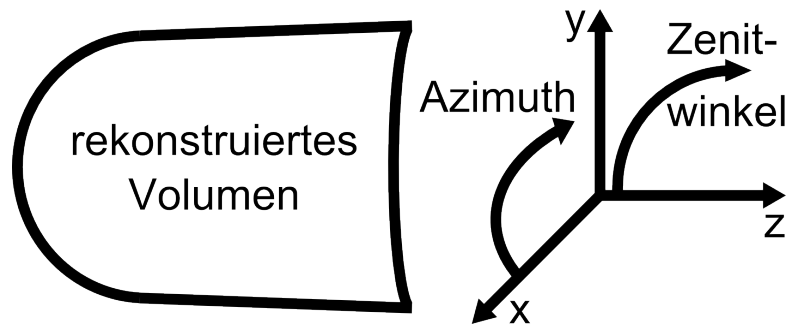
³⁵Das Einschränken des größeren Datensatzes auf die Anzahl N des kleineren, würde einen Vergleich ermöglichen. Diese Einschränkung ist aber nicht immer sinnvoll, da so ein Teil des rekonstruierten Volumens nicht berücksichtigt wird.

³⁶Das Skript wurde in Zusammenarbeit mit Björn Pfeiffer, Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen, erstellt.

render. Das Tripel (x, y, z) gibt den Ort an, an dem die Ebenen in dem rekonstruierten Volumen zu finden sind und die beiden Winkel, der Azimuth $\theta \in [0; 360]$ und der Zenitwinkel $\phi \in [0; 90]$, geben die Ausrichtung der Ebenen im Raum an (vgl. Abb. 4.13). Die Auflösung einer Rekonstruktion ist in z -Richtung am größten und in der xy -Ebene

Abbildung 4.13

Koordinatensystem der Rekonstruktion. Der Azimuth $\theta \in [0; 360]$ liegt in der xy -Ebene senkrecht zur Analyserichtung z . Der Zenitwinkel $\phi \in [0; 90]$ ist von der z -Achse aus definiert.



kleiner. Daher kann der Zenitwinkel auf das Intervall $[0; 45]$ beschränkt werden, da für größere Winkel die Auflösung in den meisten Fällen nicht ausreicht, um Ebenen zu rekonstruieren.

Für die automatisierte Analyse wurde von Björn Pfeiffer, Institut für Materialphysik Georg-August-Universität Göttingen, ein Skript für *Matlab R2014b* nach der kürzlich publizierten Anleitung [105] geschrieben. Im gesamten Rekonstruktionsvolumen werden Analysepunkte auf einem 3D-Raster verteilt und somit das Parametertripel (x, y, z) abgesehen. Um jeden dieser Analysepunkte wird ein Analysevolumen als Kugel, mit Radius r definiert und alle Atome innerhalb dieser Volumen werden für die Analyse verwendet. An jedem Analysepunkt wird eine Referenzebene erstellt, die den Analysepunkt beinhaltet. Zu jeder Ausrichtung der Ebenennormalen (θ, ϕ) werden die Abstände der Atome im zugehörigen Analysevolumen zu der Referenzebene bestimmt und in ein Histogramm eingetragen. Dieses Histogramm wird fouriertransformiert und anschließend der Maximalpunkt des Betrags der Fouriertransformierten bestimmt. Aus allen Orientierungen der Referenzebene an einem Analysepunkt wird dann die mit dem größten Betrag des Maximalpunktes ausgewählt und abgespeichert. Der zugehörige Ebenenabstand ergibt sich aus dem Reziproken der Frequenz des Maximalpunktes und der Betrag ist ein Maß für die Güte der rekonstruierten Ebenen. Je größer der Betrag, desto genauer sind die Ebenen rekonstruiert und die Ausgabe des Betrags ermöglicht eine Identifikation vielversprechender Analysepunkte. Das bestimmte Parameter-Quintett (x, y, z, θ, ϕ) kann direkt in das Rekonstruktionsergebnis, und dessen Betrachtungswinkel, übertragen und so die rekonstruierten Ebenen betrachtet werden.

Gitterebenen werden aufgrund der hohen Auflösung besonders gut rekonstruiert, wenn ihr Normalenvektor in z -Richtung ausgerichtet ist. Wegen des größeren Ebenenabstands lassen sich niedrig indizierte Ebenen am besten rekonstruieren. Wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, lassen sich ausgezeichnete Richtungen im Kristall durch Feldverdampfungs-

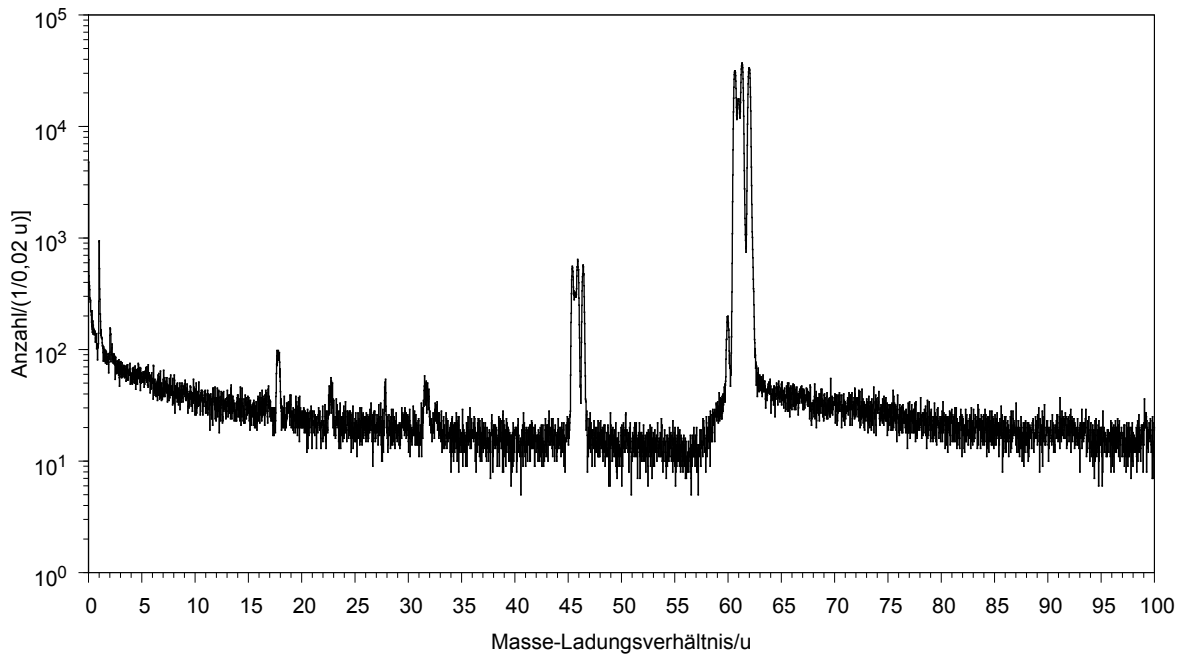
karten identifizieren. Die deutlich schneller ausgewerteten Feldverdampfungskarten können somit helfen, den Parameterraum (x, y, z, θ, ϕ) deutlich einzuschränken und die Analyse der rekonstruierten Ebenen zu beschleunigen.

4.3 Systemcharakterisierung mit Wolfram

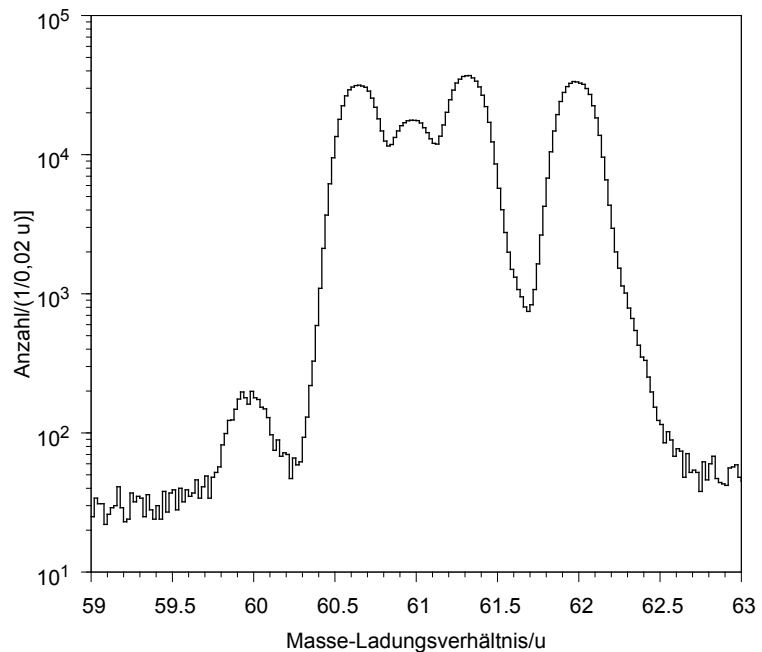
In diesem Abschnitt werden Ergebnisse zu W vorgestellt, die mit der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Laser-unterstützten Atomsonde am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen erzielt wurden. Die Ergebnisse dienen zur Charakterisierung der Atomsonde und stellen unter Beweis, dass sie funktionstüchtig ist und korrekt arbeitet.

W wurde als Substrat für Proben eingesetzt, die mit dem FIB präpariert werden (vgl. Abschn. 3.4). Der für W-Proben verwendete Draht ist in $\langle 110 \rangle$ -Richtung gezogen und hat einen Durchmesser von 100 μm . Die Präparation erfolgte analog zu der Substratpräparation (vgl. Abschn. 3.4) mit dem einzigen Unterschied, dass für das elektrochemische Ätzen kleinere Spannungen, vor allem für den letzten Schritt, verwendet wurden. So werden Apexradien im Bereich von wenigen 10 nm erreicht. W wurde am Institut schon erfolgreich spannungsgepulst analysiert und mit der Laser-unterstützten Atomsonde gelang eine Analyse mit 532 nm und 64,2(5) nJ Pulsenergie. Damit wurden für die hier vorgestellte Analyse 2,1 M Events detektiert, deren Massenspektrum in Abbildung 4.14 gezeigt ist. Es sind deutlich die Peaks der W-Isotope für W^{3+} und W^{4+} zu erkennen. Zusätzlich sind Peaks von Restgasionen, wie H^+ , H_2^+ , H_2O^+ und N_2^+ , vorhanden. Abbildung 4.15 zeigt die Isotopenverteilung für die Ionen W^{3+} . Alle Isotope sind aufgelöst und die Abfolge entspricht den natürlich vorkommenden Anteilen der Isotope. Die Auflösung des Massenspektrums beträgt $m/(\Delta m)_{50\%} = 239,73$ und $m/(\Delta m)_{10\%} = 145,67$ für den Peak $^{186}\text{W}^{3+}$. Das Rauschen im Spektrum ist, wie in Abschnitt 2.4.1 und Gleichung 2.22 dargestellt, proportional zu $1/\sqrt{m/n}$. Zu diesem zeitunabhängigen Rauschen kommt, zu größeren Masse-Ladungsverhältnissen als für W^{3+} , ein additiver Teil hinzu. Es gibt dort einen starken Einfluss des W^{3+} -Peaks auf das Rauschniveau. Generell gibt es drei Quellen, die zu Rauschen im Spektrum führen:

1. Elektronisches Rauschen des Detektors. Dieses Rauschen ist zufällig und daher proportional zu $1/\sqrt{m/n}$.
2. Ionisation von Restgas. Hat das Gas eine niedrigere Ionisationsfeldstärke als das am Apex der Probe anliegende Feld, so findet die Ionisation zufällig statt und wie bei elektronischem Rauschen ist dies proportional zu $1/\sqrt{m/n}$. Bei einer höheren

**Abbildung 4.14**

Massenspektrum von W, gemessen mit 532 nm bei 64,2(5) nJ Pulsenergie. Aufgetragen ist die Anzahl an Events in Masse-Ladungsverhältnisintervallen der Breite 0,02 u gegenüber dem mittigen Masse-Ladungsverhältnis dieser Intervalle.

**Abbildung 4.15**

Ausschnitt aus dem Massenspektrum in Abbildung 4.14 um die größten Peaks von W. Bei dem Masse-Ladungsverhältnis von W^{3+} sind alle W-Isotope sichtbar.

Ionisationsfeldstärke kommt es erst zu Ionisation durch den Laserpuls und es bilden sich eigene Peaks im Spektrum, wie zum Beispiel für H^+ oder N_2^+ .

3. Rauschen, das mit Peaks im Zusammenhang steht.

W feldverdampft aus energetischer Sicht zuerst als dreifach positiv geladenes Ion. In Tabelle 4.4 ist die notwendige Feldstärke für die Feldverdampfung von W in Abhängigkeit der Ionisationsstufe nach Gleichung 2.6 in Abschnitt 2.3 aufgelistet. Die energetische

Ionisationsstufe	1	2	3	4	5	6
Ionisationsenergie/eV	7,98	18	24	35	48	61
$F_{FV}/V\text{ nm}^{-1}$	102	57,1	52,4	62,1	78,9	99,2

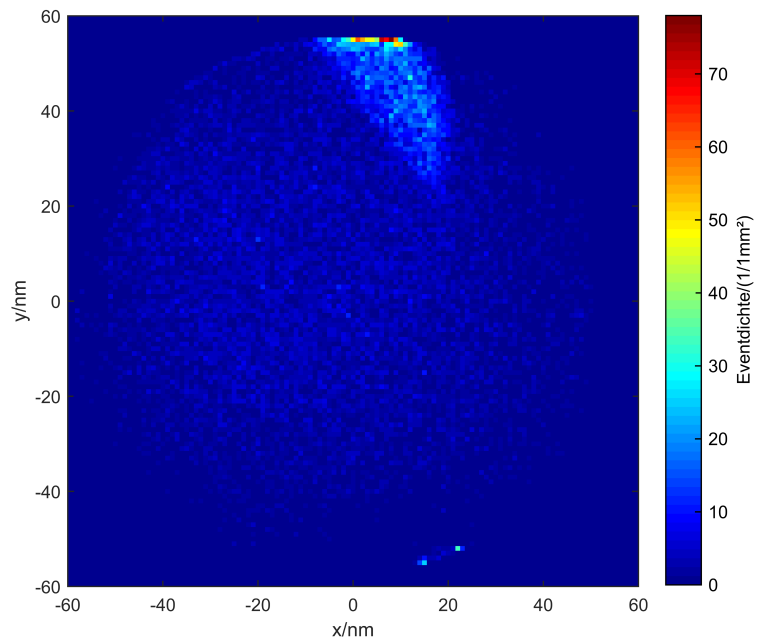
Tabelle 4.4

Ionisationsenergien und Feldverdampfungsfeldstärken F_{FV} von W nach Gleichung 2.6.

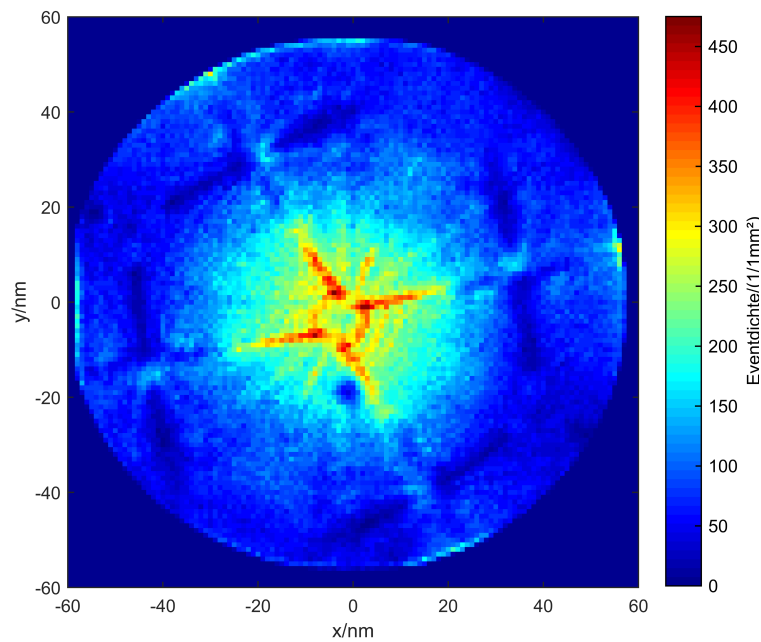
Betrachtung alleine reicht aber nicht aus. Zusätzlich muss auch die Kinetik, die zur Bildung der Ionisationszustände führt, betrachtet werden. In Abschnitt 2.3.1 wurde dieser Mechanismus, mit der Ionisation schon bestehender Ionen in nächster Nähe zur Apexoberfläche, theoretisch erklärt. Mit steigender Feldstärke am Apex, steigt auch die Ionisationsstufe an. Das Feld am Apex war bei der Messung somit schon so groß, dass es neben W^{3+} auch zu Bildung von W^{4+} kam. Die Feldstärke lag damit im Bereich, knapp unterhalb von 60 V nm^{-1} [63, 65–67].

Das Rauschen verteilt sich nicht gleichmäßig über den Detektor, wie Abbildung 4.16(a) zeigt. Im oberen Bereich des Detektors gibt es am Rand eine sehr hohe Dichte, die in geringerem Ausmaß, in Form eines Dreiecks bis zu dem Punkt $(x, y) \approx (20, 20)$ in den Detektor hineinragt. Im unteren Teil gibt es auch einen Bereich mit erhöhtem Rauschniveau, der am äußersten Rand des Detektors liegt. Durch die Klemmung der Kanalplatten kann es in diesem Bereich zu einer vermehrten Fehlauflösung und somit zu Rauschen kommen, wie es hier an zwei Stellen der Fall ist.

Auf der Feldverdampfungskarte von W (Abb. 4.16(b)) ist deutlich eine symmetrische Verteilung zu erkennen. Mittig auf dem Detektor befindet sich ein Pol mit reduzierter Eventdichte, von dem vier Achsen ausgehen. In radialer Richtung nimmt die Eventdichte deutlich ab. Direkt unter dem Pol liegt ein scharf abgetrennter Punkt mit viel geringerer Eventdichte als in der Umgebung. Dieser inaktive Punkt stammt von dem inaktiven Bereich, der durch den Winkel der Kanäle der ersten Kanalplatte bedingt ist (vgl. Abschn. 4.1.1). Der Abstand $|y| = 19\text{ mm}$ von der Detektormitte entspricht weitgehend dem theoretisch bestimmten von $18,7(4)\text{ mm}$. Der Fluss der Feldverdampfung ist nicht über den Raumwinkel konstant, sondern nimmt zu größer werdendem Winkel stark ab [92]. Durch den Weitwinkelaufbau der Atomsonde werden durch den



(a) Rauschen



(b) Wolfram

Abbildung 4.16

Feldverdampfungskarten des Detektors mit eingebauter W-Probe in der Hauptkammer. Dargestellt ist (a) die Eventverteilung bei niedriger Spannung und (b) der Ausschnitt aus einer W-Messung. Eine genaue Beschreibung der Feldverdampfungskarte, zusammen mit der Interpretation befindet sich im Text.

Detektor auch Raumwinkelbereiche abgedeckt, in denen der Fluss der Feldverdampfung signifikant abnimmt. Dadurch wird die radiale Abnahme der Eventdichte erklärt. Ein Einfluss des Rauschens aus Abbildung 4.16(a) auf die Feldverdampfungskarte ist nur am Rand sichtbar. Dieser Einfluss lässt sich aber leicht von weiteren Analysen ausschließen. Im Bereich des Rauschendreiecks ist die Dichte der feldverdampften Atome so groß, dass diese vollkommen das Rauschen überdecken und es keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hat. Die sichtbare Symmetrie entspricht der eines kubisch raumzentrierten Gitters, wie es W hat, in der $\langle 110 \rangle$ Ausrichtung [60, p. 226][61, p. 343 und 350]. Der Pol in der Mitte ist somit der $\langle 110 \rangle$ Pol und die dazu äquivalenten Pole liegen außerhalb des sichtbaren Bereichs des Detektors. Der Bild-Kompressionsfaktor, also das Verhältnis zwischen dem im Detektorbild sichtbaren kristallographischen Winkel und dem geometrischen Winkel aus Detektorposition und Fluglänge, liegt bei 1,97(2).

Die Daten wurden nach dem Algorithmus, vorgeschlagen von Bas et al., mit den beiden Parametern $F_{FV} = 52 \text{ V nm}^{-1}$ und $\beta = 9,75$ rekonstruiert. Abbildung 4.17 zeigt einen Ausschnitt, mittig aus diesem rekonstruierten Volumen. Es ist sehr gut eine Rekonstruktion der Gitterebenen, senkrecht zur Analyserichtung zu erkennen. Aufgrund der Zugrichtung des Drahts und der Analyse der Feldverdampfungskarte (Abb. 4.16(b)), muss es sich bei den Ebenen um $\{110\}$ -Ebenen von W handeln. Der theoretische Ebenenabstand in dieser Richtung beträgt für W $d_{110} = 2,2381 \text{ \AA}$. Dieser Abstand wurde zur Kalibration der Rekonstruktion verwendet.

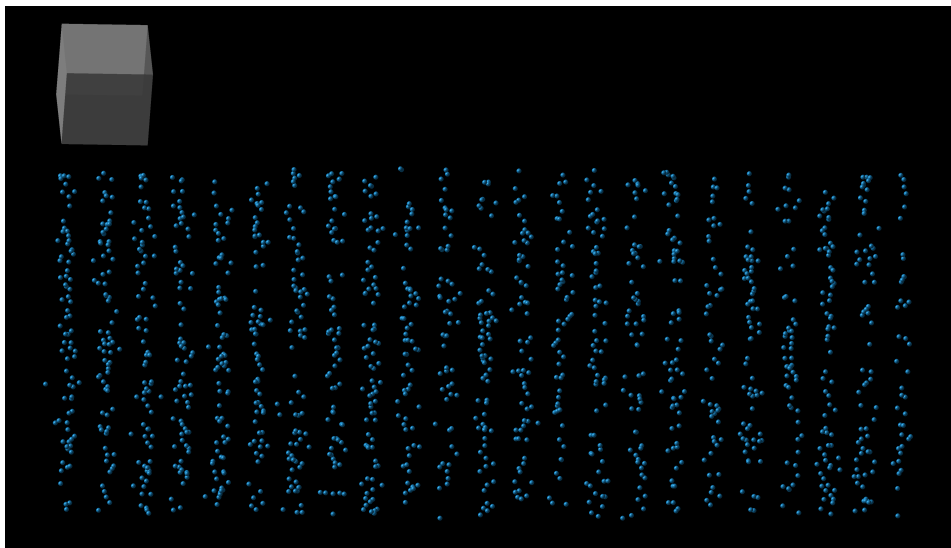


Abbildung 4.17

Ausschnitt des Rekonstruktionsergebnisses von W. Es ist eine bevorzugte Ausrichtung der rekonstruierten Atome auf vertikalen Ebenen zu sehen. Die Skalenbox in der oberen linken Ecke hat die Maße von $5 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA}$.

5 Experimentelle Ergebnisse

Zunächst werden die Ergebnisse zu den Messparametern der Atomsonde, wie Basistemperatur und Laserpulsenergie, dargestellt, aus denen sich die idealen Parameter für die Charakterisierung von LMO ergeben. In den darauf folgenden Abschnitten werden die chemische Charakterisierung, Ergebnisse zur Kristallstruktur und die analysierten Defekte in Lithium-Mangan-Oxid (LMO) dargestellt. Das Kapitel wird mit den Ergebnissen zu elektrochemisch zyklisiertem LMO abgeschlossen.

Alle Abbildungen, TEM-Bilder sowie Darstellungen der Rekonstruktion sind so ausgerichtet, dass die Analyserichtung immer vom linken Seitenrand zum rechten verläuft. Andernfalls ist eine Abweichung dazu in der Abbildungsbeschreibung angegeben.

5.1 Analyseparameter für LMO

Die Analyseparameter für die Charakterisierung von LMO wurden hauptsächlich auf Basis von theoretischen Überlegungen, wie dem Ionentransport im Festkörper und durch publizierte Ergebnisse für ähnliche Materialsysteme, sowie eigenen Ergebnissen zu den Parametern gewählt. Verschiedene Werte für die Probertemperatur und die Wellenlänge wurden getestet und eine systematische Untersuchung für die Pulsenergie wurde durchgeführt. Im Folgenden werden die Überlegungen und Informationen zu den Messparametern zusammengefasst und die Ergebnisse zur Studie der Pulsenergie präsentiert.

5.1.1 Temperatur

In Abschnitt 2.2.1 wurde der ionische Transport im Festkörper theoretisch behandelt. Bei einer Temperatur von $T = 30\text{ K}$ liegt der Fluss von Li in LMO nach Gleichung 2.2 bei $J_{Li} = 1,69 \times 10^{-27}\text{ m}^{-2}\text{ s}^{37}$, was gleichbedeutend mit keinem signifikant messbaren Transport in der Atomsonde ist. Bei höheren Temperaturen von 300 K kommt

³⁷Für die Berechnung des Flusswertes wurden die folgenden Parameter verwendet: $\theta_{Li} = 6,5 \times 10^{18}\text{ m}^{-1}$, $\nu = 5 \times 10^{11}\text{ s}^{-1}$, $E_A = 0,349\text{ eV}$, $k_B = 8,617 \times 10^{-5}\text{ eV K}^{-1}$, $d = 3,57 \times 10^{-10}\text{ m}$, $F = 4,5 \times 10^7\text{ V m}^{-1}$. Die Flächenladungsdichte θ_{Li} und die Sprungweite d ergeben sich aus geometrischen Überlegungen zur Einheitszelle von LMO. Die Aktivierungsbarriere E_A und die Anklopfrequenz ν sind das Ergebnis der Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen mittels Impedanzspektroskopie an LMO-Pulver, unter Vernachlässigung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Messung wurde von Katharina Bösebeck, PCI Leibnizuniversität Hannover, durchgeführt. Eine Simulation schätzte die Feldstärke F innerhalb einer Probe bei einer Basisspannung von 4,5 kV ab.

es zu einem signifikanten Transport. Nach Gleichung 2.2 beträgt der Fluss von Li^+ $J_{\text{Li}} = 2,81 \times 10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ s}$ und auch experimentell lässt sich ein Fluss von Li^+ nachweisen. Abbildung 5.1 zeigt das Massenspektrum von LMO bei Raumtemperatur. Es ist nur ein Signal von Li mit den Ionen der beiden Isotope $^6\text{Li}^+$ und $^7\text{Li}^+$ sichtbar. Der Peak bei 19,33 u gehört zu $\text{Li}_x\text{O}_y^{3+}$, da ein Teil des Li mit dem Restgas in dem Vakuumrezipienten reagiert und feldverdampft [106]. Bei der Messung lag eine konstante Basisspannung von 3,0 kV an und die Laserpulse hatten eine Energie von 69,5(5) nJ, bei einer Wellenlänge von 355 nm. Die Analyse umfasst eine Anzahl von ca. 45,2 M Events. Mit einer Li-Dichte in LMO von $14,273 \text{ nm}^{-3}$ und mit der Abschätzung, dass der Anteil an den detektierten Events ca. 35 M Li – Atome beträgt, ergibt sich ein vollständig deinterkaliertes Volumen von ca. $2,5 \times 10^6 \text{ nm}^3$. Dies entspricht einer Deinterkalation der Probe auf einer Länge von ca. 300 nm, unter der Annahme eines Probendurchmessers von ca. 100 nm. Bei tiefen Probertemperaturen kommt es durch die Laserpulse zu einem starken Temperaturanstieg. Für TiO_2 wurde ein Anstieg von mehr als 100 K publiziert [86]. Dieses Verhalten wurde in Abschnitt 2.3.4 und der zugehörigen Abbildung 2.13 diskutiert und

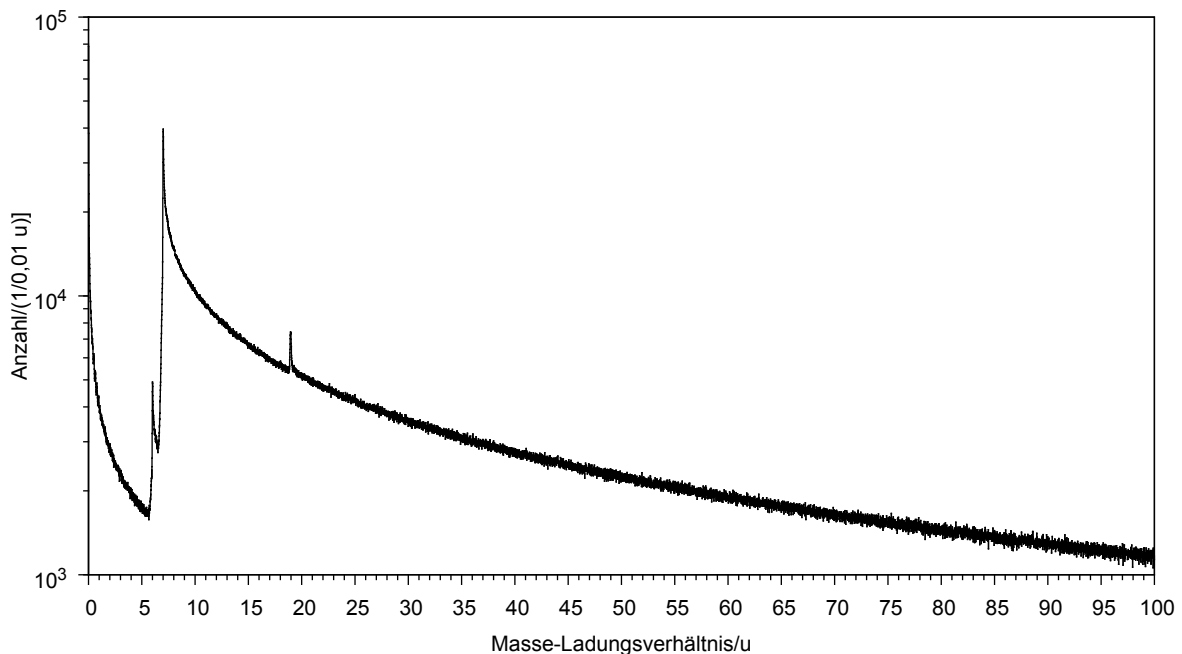


Abbildung 5.1

Darstellung des Massenspektrums von LMO. Die Messung wurde bei Raumtemperatur mit einer Wellenlänge von 355 nm, bei 69,5(5) nJ Pulsenergie durchgeführt. Aufgetragen ist die Anzahl an Events in Masse-Ladungsverhältnisintervallen der Breite 0,01 u gegen das mittige Masse-Ladungsverhältnis dieser Intervalle. Im gesamten Spektrum sind insgesamt nur drei Peaks identifizierbar und das Spektrum hat ein sehr hohes Rauschniveau.

veranschaulicht. Durch die Temperaturüberhöhung steigt auch die Mobilität von Li an und muss berücksichtigt werden. Die durch den Laserpuls induzierte Temperaturüberhöhung ist nur eine kurze Zeit vorhanden, da die Temperatur über den Schaft der Probe abfließt. Aus der Temperaturüberhöhung und der Basistemperatur ergibt sich somit eine mittlere Temperatur, die für den Fluss von Li^+ in der Probe berücksichtigt werden muss. Der genaue Temperaturanstieg durch den Laserpuls und der zeitliche Verlauf der Temperatur ist unbekannt. Somit kann der zu erwartende Fluss nicht genauer spezifiziert werden. Die Basistemperatur der Probe wird aufgrund dessen so gering wie möglich gehalten, um den Fluss von Li^+ auf dem kleinsten realisierbaren Niveau zu halten. Deshalb ist die Basistemperatur von 30 K, die geringste zu erreichende Temperatur, zu wählen. Tatsächlich unterscheidet sich das Massenspektrum bei dieser Temperatur deutlich von dem bei Raumtemperatur, wie im Vergleich der beiden Abbildungen 5.1 und 5.2 zu sehen ist. Neben den beiden Peaks der Li-Isotope sind auch Peaks von Mn und O sowie weitere zu erkennen. Diese weiteren Peaks stammen von Molekülen aus Kombinationen

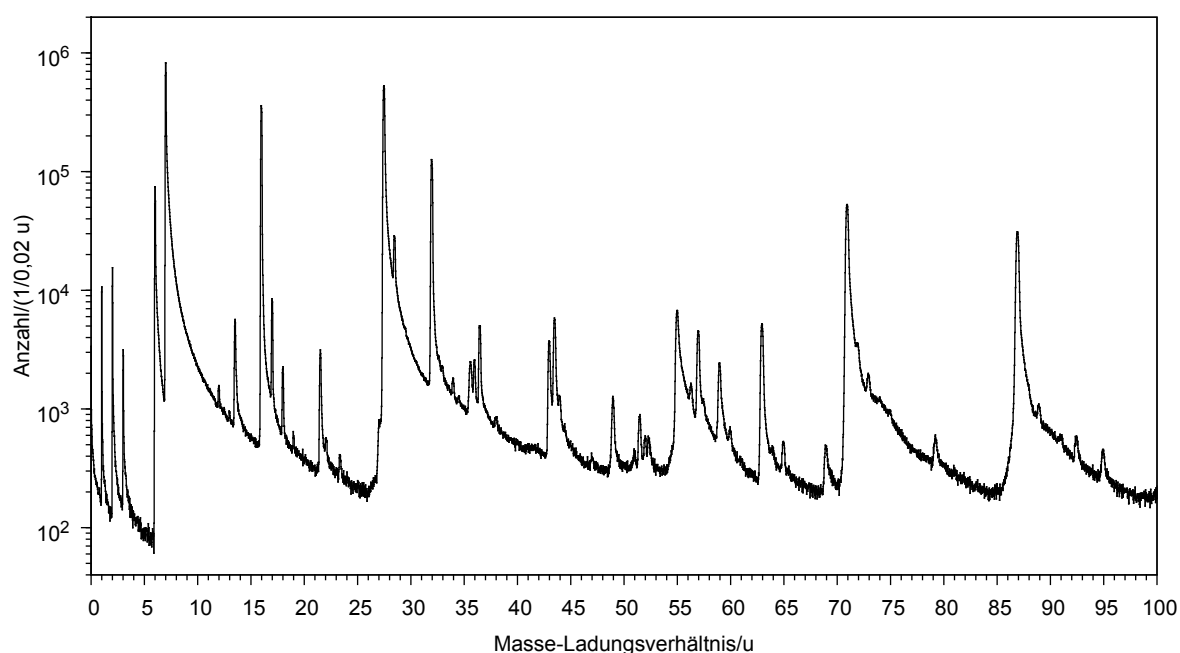


Abbildung 5.2

Darstellung des Massenspektrums von LMO. Die Messung wurde bei 30 K mit einer Wellenlänge von 355 nm bei 27,5(4) nJ Pulsenergie durchgeführt. Aufgetragen ist die Anzahl an Events in Masse-Ladungsverhältnisintervallen der Breite 0,02 u gegen das mittige Masse-Ladungsverhältnis dieser Intervalle. Im Vergleich zum Massenspektrum bei Raumtemperatur (Abb. 5.1) sind deutlich mehr Peaks, unter anderem von Mn und O zu erkennen. Auf dieses Massenspektrum von LMO bei 30 K wird in Abschnitt 5.2 genauer eingegangen.

von Mn, D und O, sowie von Restgas aus dem Vakuumrezipienten und werden in Abschnitt 5.2 noch genauer betrachtet.

Um auszuschließen, dass es bei einer Basistemperatur von 30 K dennoch zu einer Veränderung der Probe durch Transport von Li kommt, wurde ein Experiment durchgeführt, das im folgenden Abschnitt beschrieben ist.

5.1.2 Transport von Lithium bei 30 K

Eine genauere Untersuchung soll die Überlegungen des vorherigen Abschnitts zum Fluss von Li bei einer Basistemperatur von 30 K vertiefen. Hierfür wurde das folgende Experiment durchgeführt: Die Spannungsnachführung wurde während einer Messung ausgeschaltet³⁸ und der Feldverdampfungsfluss von Li, Mn und O³⁹ gemessen und in Abbildung 5.3 aufgetragen.⁴⁰ Für alle drei Elemente fällt der Fluss mit der Zeit ab.

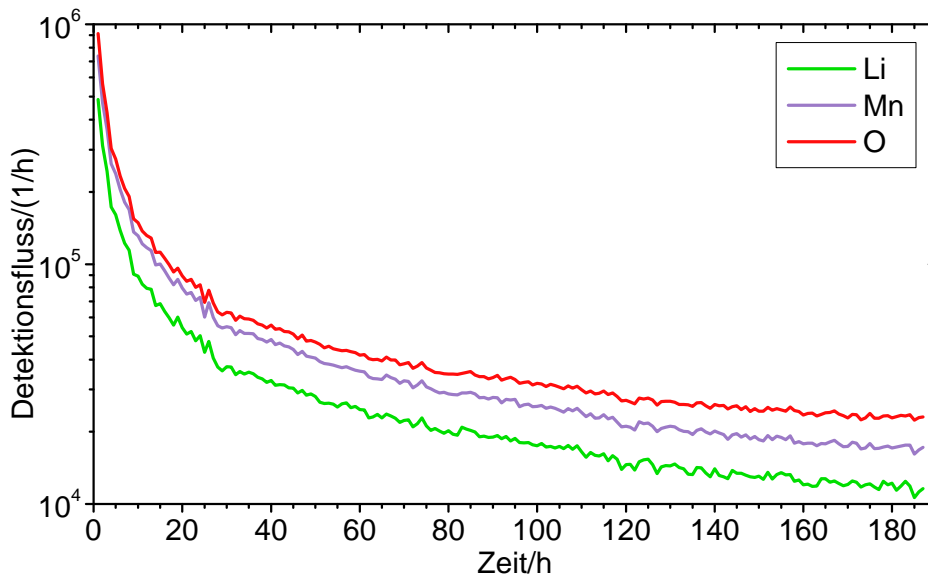


Abbildung 5.3

Auftragung des Feldverdampfungsflusses von Li, Mn, O bei konstanter Basisspannung von 5,8 kV gegen die Zeit. Die Analyse wurde bei 30 K, mit einer Wellenlänge von 355 nm und 27,5(4) nJ Pulsenergie durchgeführt. Zum Fluss der Elemente zählen auch deren Anteile aus molekularen Events.

³⁸Durch dieses Vorgehen hat die Probe eine definierte Form und Oberflächenschädigungen, zum Beispiel durch die Präparation, sind nicht vorhanden.

³⁹Die Dotierung ist hier nicht mit berücksichtigt. Aufgrund des geringen Anteils in der Probe von < 2 at.%, ist das Signal nach ca. 20 h nicht signifikant vom Rauschen unterscheidbar.

⁴⁰Die Auswertung der Messung wurde in Zusammenarbeit mit Björn Pfeiffer durchgeführt.

Anfänglich ist die Änderung sehr groß und wird mit der Zeit immer kleiner. Die Messung wurde nach ca. 185 h gestoppt. Es war über den gesamten Zeitraum möglich, im Massenspektrum Peaks von Li, Mn und O zu identifizieren und daraus den Fluss zu berechnen. Am Ende der Messung war ein Fluss von etwas mehr als $10\,000\text{ h}^{-1}$ für Li und um $20\,000\text{ h}^{-1}$ für Mn und O vorhanden. Abbildung 5.4 zeigt den Fluss, normiert auf den Gesamtfluss aller Events nach Abzug des zeitunabhängigen Rauschens $R \propto (m/n)^{1/2}$ (Gl. 2.22, Abschn. 2.4.1). Die Auftragung stellt folglich ein Maß für die atomaren Anteile,

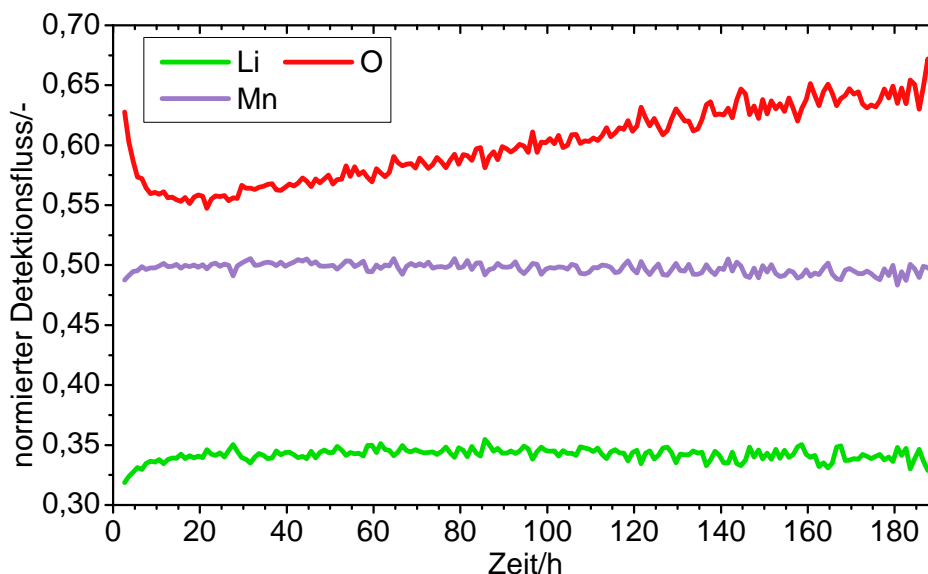


Abbildung 5.4

Normierte Auftragung des Flusses aus Abbildung 5.3. Der Fluss für Li, Mn und O sind mit dem Gesamtfluss aller Events normiert, wobei im Gegensatz zu dem Fluss der Elemente nicht zwischen den Events unterschieden wird, ob sie molekulare sind.

in Abhängigkeit der Messzeit dar.⁴¹ In den ersten 20h fällt der normierte Fluss von O stark von 0,6 auf 0,55 ab, gleichzeitig steigt der von Li im gleichen Zeitraum von 0,32 auf 0,34 an. Der normierte Fluss von Mn steigt zu Beginn auch leicht von 0,49 auf 0,50 an. Der Anstieg ist allerdings nur auf den Zeitraum bis 10 h nach Abschalten der Spannungsnachführung begrenzt. Nach 20 h ändert sich der normierte Fluss für Li und Mn nicht mehr signifikant. Hingegen für O steigt der Fluss über den Zeitraum von 20 h bis 185 h linear an.

⁴¹Zur Berechnung des Gesamtflusses wurde nicht berücksichtigt, ob es sich bei den Events um molekulare handelt. Bei der Berechnung der Flüsse für Li, Mn und O dagegen schon. Daher addieren sich die Flüsse der Elemente in der normierten Auftragung nicht zu eins.

Die Ergebnisse zeigen, dass es unter typischen Analysebedingungen mit 355 nm Wellenlänge und 27,5(4) nJ keinen signifikanten Transport von Li bei der Basistemperatur von 30 K gibt, da es sonst im normierten Li-Fluss einen Anstieg wie bei O geben müsste. Dies ist genauer im Abschnitt 6.1 diskutiert. Eine Charakterisierung des Materials ist somit unter diesen Bedingungen möglich.

5.1.3 Wellenlänge

Die Abbildung 5.5 zeigt einen Ausschnitt aus zwei Massenspektren, die mit 355 nm und 532 nm Wellenlänge gemessen wurden. Mit 532 nm Wellenlänge ist das Rauschniveau

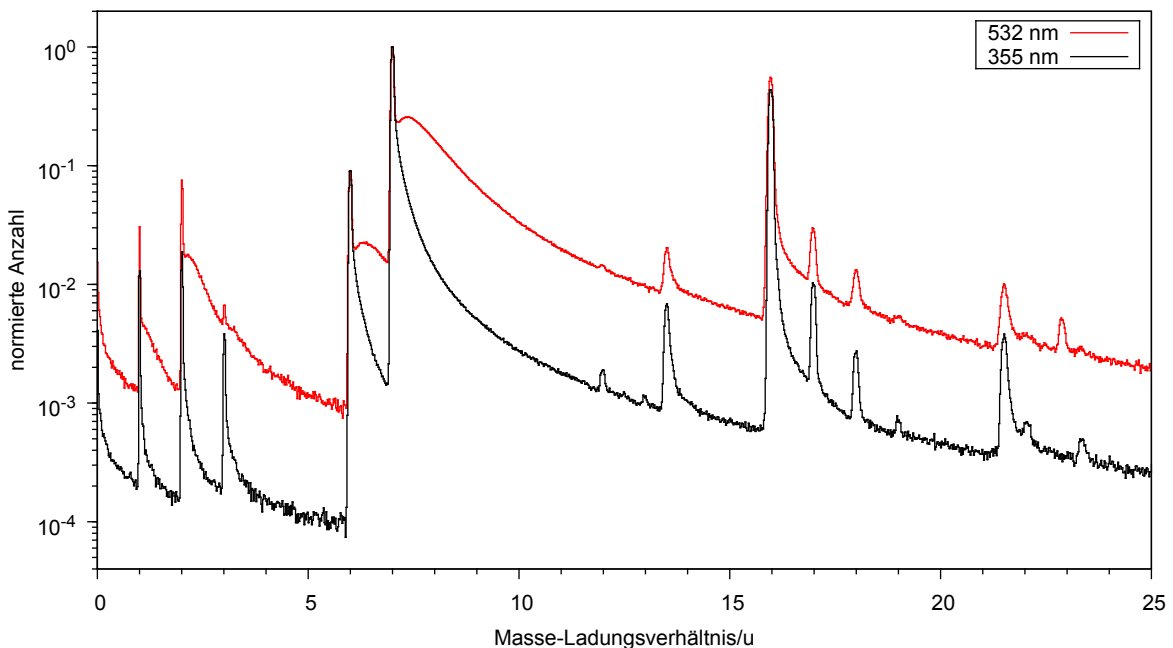


Abbildung 5.5

Ausschnitt aus dem Massenspektrum von LMO zum Vergleich des Einflusses der verwendeten Wellenlänge. Die Analysen wurden beide bei 30 K und Pulsenergien von 27,5(4) nJ und 40,7(3) nJ für eine Wellenlänge von 355 nm und 532 nm respektive durchgeführt.

im gesamten Spektrum deutlich höher als mit einer Wellenlänge von 355 nm und die Peaks haben eine länger auslaufende Seite zu größeren Masse-Ladungsverhältnissen. Bei leichten Elementen, wie H oder Li, befindet sich rechts neben dem eigentlichen Peak ein weiterer, deutlich breiterer Peak. Bei größeren Masse-Ladungsverhältnissen gibt es keinen erneuten Anstieg der Anzahlen nach einem eigentlichen Peak.

Die Zusammensetzungen, in Abhängigkeit der Wellenlänge, sind in Tabelle 5.1 gegenübergestellt. Im Vergleich zu dem Ergebnis mit 355 nm Wellenlänge ist der Anteil von

Element	Li	Mn	Dotierung	O
355 nm	21,43(2)	34,65(2)	1,740(5)	42,18(2)
532 nm	19,94(2)	30,77(2)	1,12(1)	48,17(2)

Tabelle 5.1

Zusammensetzung von LMO zum Vergleich des Einflusses der verwendeten Wellenlängen auf das Messergebnis. Die Unsicherheiten geben 2σ nach der Statistik der Messung an.

Li, Mn und Dotierung, bei Messung mit 532 nm Wellenlänge, verringert. Folglich ist der Anteil von O, bei Messung mit 532 nm Wellenlänge größer als bei 355 nm Wellenlänge. Dieses Verhalten ist qualitativ aus der Literatur bekannt. Für LiFePO_4 wurde ein Li-Anteil, bei Messung mit einer Wellenlänge von 532 nm publiziert, der um 44,9 %, gegenüber dem bei Messung mit 355 nm Wellenlänge, verringert war [15]. Die beobachteten Satellitenpeaks können durch Absorptionseigenschaften der Probe entstehen. Aufgrund der Probengeometrie kann es zu lokalen Absorptionsmaxima kommen, die von der verwendeten Wellenlänge abhängig sind [107, 108].

Aufgrund dessen werden die Ergebnisse als geeigneter eingeschätzt, die mit einer Wellenlänge von 355 nm gemessen wurden. Daher wird im Folgenden nur diese Wellenlänge für die Analyse von LMO verwendet.

5.1.4 Pulsenergie

Der Einfluss der Pulsenergie auf die Messung ist vielfältig. Neben der Beeinflussung des Signal-Rauschverhältnisses (vgl. Abschn. 2.3.4) hat sie Einfluss auf die gemessene Zusammensetzung und die Homogenität der Rekonstruktionsergebnisse. Durch den Temperaturanstieg kann es bei zu großer Pulsenergie zur Veränderung der Probe kommen. Aus diesen Gründen wurde eine Studie zur idealen Pulsenergie durchgeführt, bei der die einzelnen Punkte untersucht wurden. Die Ergebnisse zur Variation der Pulsenergie, mit der Wellenlänge von 355 nm werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

Die Pulsenergie wurde während einer Analyse auf acht verschiedene Energiewerte eingestellt. Sie wurde von 2,8(2) nJ auf 129,0(5) nJ erhöht und abschließend zur Kontrolle erneut auf 27,5(4) nJ und 2,8(2) nJ eingestellt. Diese Kontrollpunkte wurden erstellt, um den Einfluss der Probe auf die Ergebnisse einschätzen zu können. Vor der Änderung der Pulsenergie wurde die Basisspannung um 0,5 kV bis 0,8 kV heruntergeregelt. Je größer die Pulsenergie wurde, desto mehr wurde die Basisspannung vor der Änderung verringert. Zur Änderung der Pulsenergie wurde die interne Wellenplatte des Lasers verwendet, was durch eine konstante Schrittweite in der gewählten Abschwächung zu einer inkonstanten Änderung in der Pulsenergie führt (vgl. Abb. 4.5).

Pro Messpunkt, bei einer Pulsenergie, wurden ca. 3 MEvents mit einem Fluss von 0,004 Events pro Puls bis 0,008 Events pro Puls detektiert. Für die gesamten Daten der Analyse wurden Massenfenster für alle identifizierten Ionen erstellt.⁴² Abbildung 5.6 zeigt das Signal-Rauschverhältnis in Abhängigkeit der Pulsenergie. Hierfür wurden alle

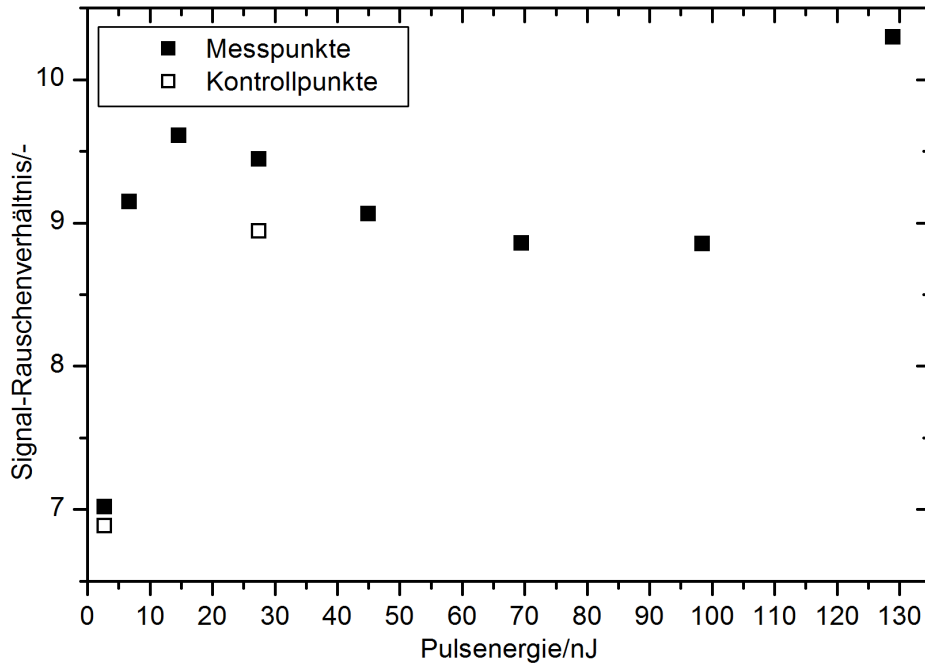


Abbildung 5.6

Auftragung des Signal-Rauschverhältnisses in Abhängigkeit der Pulsenergie, bei einer Wellenlänge von 355 nm. Die Pulsenergie wurde sukzessive von 2,8(2) nJ auf 129,0(5) nJ erhöht und die Ergebnisse sind als Messpunkte mit ausgefüllten Symbolen dargestellt. Abschließend wurde bei 27,5(4) nJ und 2,8(2) nJ eine erneute Messung durchgeführt, die als Kontrollpunkte bezeichnet sind und durch offene Symbole dargestellt werden.

Events innerhalb eines der definierten Massenfenster als Signal und alle Events außerhalb der Massenfenster als Rauschen definiert.⁴³ Bei kleinen Pulsenergien ist das Signal-Rauschverhältnis mit einem theoretischen Wert von 0,33⁴⁴ bei 0 nJ und dem experimentellen Wert von 7 bei 2,8(2) nJ sehr gering, steigt aber mit einer Erhöhung der

⁴²Massenfenster wurden für alle Peaks im Massenspektrum definiert. Die Peaks bis zu einer Massen von 100 u sind in Abbildung 5.2 zu sehen. Im Anhang befindet sich in Tabelle A.1, die Liste aller identifizierten Ionen.

⁴³Dies ist keine übliche Definition für ein Signal-Rauschverhältnis, spiegelt aber die praktische Wertbarkeit der gemessenen Daten in der Auswertung wieder. Jedes Event, das außerhalb eines Massenfensters liegt, trägt nicht zur weiteren Auswertung bei. Die darin enthaltenen Informationen sind verloren.

⁴⁴Berechnung des Signal-Rauschverhältnisses nach Gleichung 2.21 für zeitunabhängiges Rauschen. Bei der Auswertung ist das zeitunabhängige Rauschen nicht vom Spektrum abgezogen.

Pulsenergie stark an, um bei einer Pulsenergie von 14,6(2) nJ den lokalen Maximalwert von 9,6 zu erreichen. Zu größeren Pulsenergien sinkt das Signal-Rauschverhältnis wieder etwas ab, auf ein Verhältnis von 8,9. Anschließend, bei der größten verwendeten Pulsenergie von 129,0(5) nJ, erreicht das Signal-Rauschverhältnis das absolute Maximum, mit einem Verhältnis von 10,3. Die beiden Kontrollpunkte haben jeweils ein geringeres Signal-Rauschverhältnis als die Messpunkte bei gleicher Pulsenergie.

Mit der Pulsenergie variiert auch die gemessene Zusammensetzung, wie in Abbildung 5.7 zu sehen. Der O-Anteil sinkt mit steigender Energie kontinuierlich ab. Bezogen auf

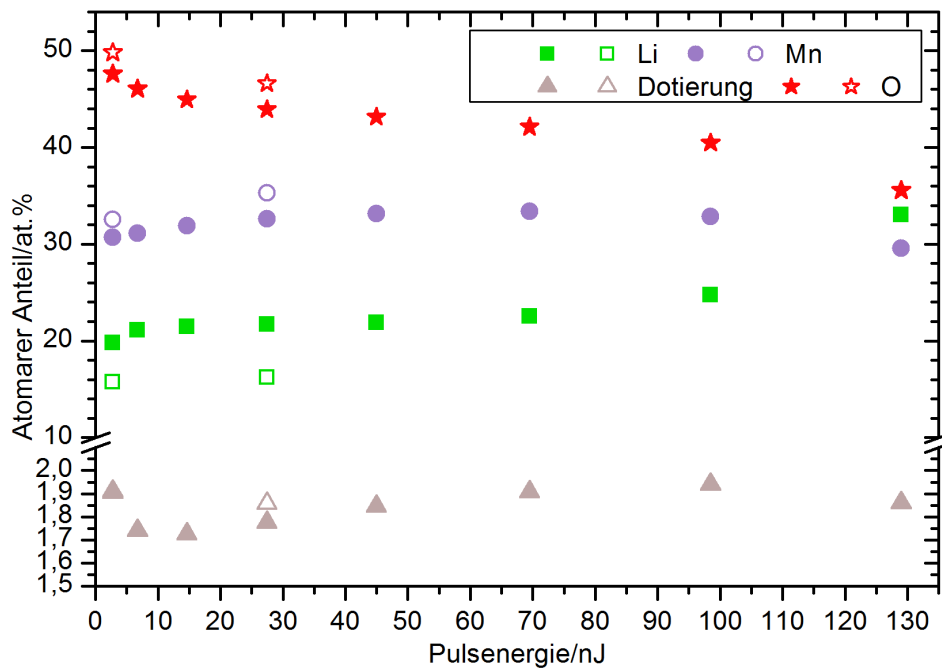


Abbildung 5.7

Auftragung der Zusammensetzung in Abhängigkeit der Pulsenergie. Wie in Abbildung 5.6 sind die Messpunkte als ausgefüllte Symbole und die Kontrollpunkte als offene Symbole gekennzeichnet. Für die Dotierung liegen der Mess- und der Kontrollpunkt bei 2,8(2) nJ in der Darstellung aufeinander. Die Unsicherheit der einzelnen Datenpunkte ist geringer als die Symbolgröße und daher nicht dargestellt.

das Maximum bei 2,8(2) nJ, beträgt die Änderung für die Messpunkte 29,5%. Die Anteile von Mn und der Dotierung zeigen nur kleine und keine stetigen Änderungen. Unter den Messpunkten gibt es für Mn ein Maximum bei 69,5(5) nJ und für die Dotierung bei 99(1) nJ. Die Variation mit der Energie beträgt 10,10% für Mn und 11,08% für die Dotierung, jeweils bezogen auf die Maxima. Für Li zeigt sich das entgegengesetzte Bild wie für O. Der Li-Anteil steigt mit der Pulsenergie stetig, mit einer großen Änderung beim Schritt auf 129,0(5) nJ Pulsenergie, an. Bezogen auf das Maximum beträgt

die Änderung des Li-Anteils 40,06 %, wobei die Änderung beim Schritt auf 129,0(5) nJ 25,17 % ausmacht. Der Kontrollpunkt bei 27,5(4) nJ Pulsenergie zeigt für die Dotierung einen höheren Anteil als der Messpunkt bei gleicher Pulsenergie. Bei der Pulsenergie von 2,8(2) nJ sind der Mess- und Kontrollpunkt für die Dotierung identisch. Für Li, Mn und O gibt es eine systematische Abweichung. Der Li-Anteil ist bei den Kontrollpunkten um bis zu 25,30 % niedriger als bei den Messpunkten bei gleicher Pulsenergie. Für Mn und O ist der Anteil bei den Kontrollpunkten stets größer als bei den Messpunkten mit gleicher Pulsenergie. Die Abweichung ist dabei mit maximal 8,37 % geringer als für Li. Wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben, lässt sich die Verteilung der Elemente im Rekonstruktionsvolumen statistisch untersuchen. Hierfür wurden die Bereiche des Rekonstruktionsvolumens, die mit verschiedenen Pulsenergien gemessen wurden, in Quadervolumen mit einer Anzahl n_b von 200 Ionen/Volumen eingeteilt. Die Kantenlänge a in der xy -Ebene wurde für jeden Bereich so gewählt, dass die meisten Volumen isotrop waren. Hierfür waren Kantenlängen im Bereich von $1,84 \text{ nm} \leq a \leq 2,10 \text{ nm}$ notwendig. Volumina mit einer zu großen Anisotropie, also einer zu großen oder zu kleinen Länge b in z -Richtung, wurden von der weiteren Analyse ausgeschlossen. Die Grenzwerte lagen dafür bei $a/2 \leq b \leq 2a$. Abbildung 5.8 zeigt die Häufigkeitsverteilung von O bei dem Messpunkt

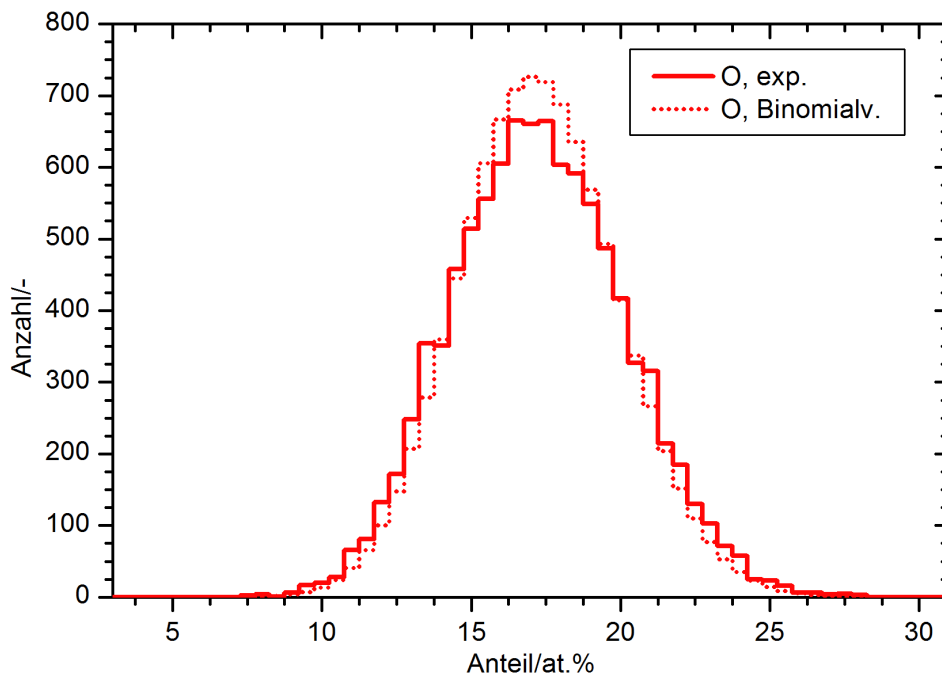


Abbildung 5.8

Auftragung der experimentellen und theoretischen Häufigkeitsverteilung von O für eine Pulsenergie von 27,5(4) nJ gegen den Anteil von O-Atomen in den Analysevolumen. Die experimentellen Werte sind als durchgezogene Linie, die theoretische Binomialverteilung mit gepunkteter Linie dargestellt.

mit 27,5(4) nJ Pulsenergie. Die experimentelle Verteilung und die theoretische Binomialverteilung passen hier sehr gut zusammen. Einzig in dem Bereich des Maximums gibt es eine sichtbare Abweichung. Die theoretische Verteilung sagt für diesen Bereich eine höhere Anzahl voraus. Diese Abweichung zeigt sich auch im zugehörigen Pearson-Koeffizient von $\mu = 0,142$. In Abbildung 5.9 sind die Ergebnisse der Pearson-Koeffizienten für alle Elemente, in Abhängigkeit der Pulsenergie aufgetragen. Abgesehen von der Dotierung

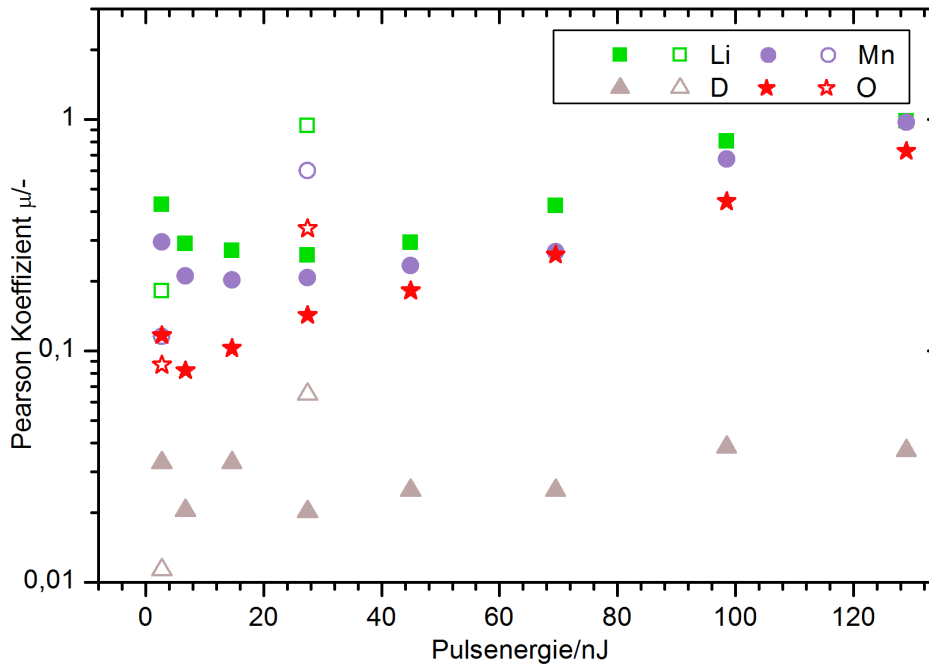


Abbildung 5.9

Logarithmische Auftragung des Pearson-Koeffizienten μ gegen die Pulsenergie aus der Analyse des Rekonstruktionsvolumen, wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben. In der Analyse sind nur die atomaren Events der Elemente berücksichtigt. Analog zu den Abbildungen 5.6 und 5.7 sind die Messpunkte als ausgefüllte Symbole und die Kontrollpunkte als offene Symbole dargestellt.

zeigt sich für alle Elemente ein ähnliches Bild des Pearson-Koeffizienten, in Abhängigkeit der Pulsenergie. Zunächst fällt bei kleinen Pulsenergien der Pearson-Koeffizient mit steigender Energie ab. Nach einem Minimum steigt er zu größeren Pulsenergien wieder bis auf ein globales Maximum bei 129,0(5) nJ an. Bei der Dotierung schwankt der Pearson-Koeffizient auf sehr niedrigem Niveau von $\mu < 0,04$. Die Minima der Messpunkte liegen für Li bei 27,5(4) nJ, für Mn bei 14,6(2) nJ und für O bei 6,8(1) nJ. Für die Kontrollpunkte zeigt sich bei allen Elementen das gleiche qualitative Verhalten. Der Kontrollpunkt bei 27,5(4) nJ ergibt einen viel größeren Pearson-Koeffizienten als der Messpunkt bei gleicher Pulsenergie. Bei 2,8(2) nJ sind die Pearson-Koeffizienten der Kontrollpunkte in allen Fällen geringer als der Messpunkt bei gleicher Pulsenergie. Im Falle von Li, Mn

und der Dotierung hat dieser Kontrollpunkt auch den geringsten Wert aller bestimmten Koeffizienten. Bei O hat nur der Messpunkt bei 6,8(1) nJ einen geringeren Wert für den Pearson-Koeffizienten.

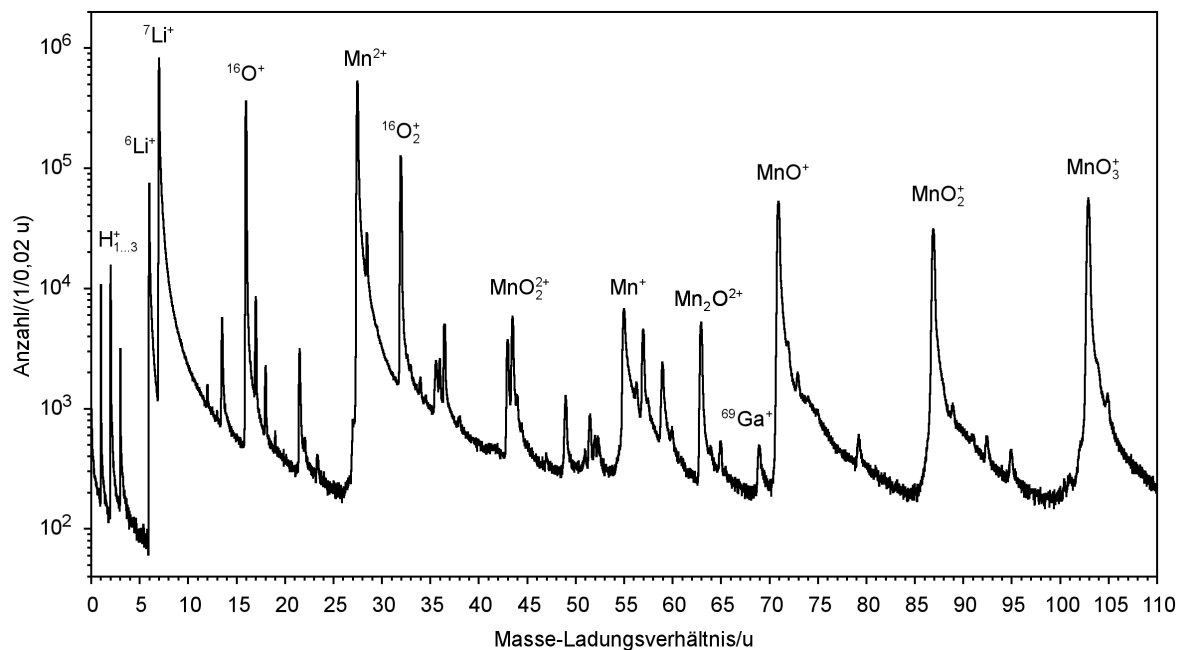
Bei der Interpretation der Ergebnisse zum Einfluss der Pulsenergie ist zu beachten, dass es neben der Pulsenergie auch einen Einfluss der Probe selbst auf das Signal-Rauschverhältnis und den Pearson-Koeffizienten gibt. Für eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse zum Transport bei 30 K und dem Einfluss der Pulsenergie und der darauf basierenden Schlussfolgerungen, ist der Leser/die Leserin auf die Abschnitte 6.1 und 6.2 verwiesen. An dieser Stelle wird nur eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Messparametern und deren Interpretation gegeben, um das Verständnis der folgenden Abschnitte zu erleichtern: Bei einer Basistemperatur von 30 K ist eine Charakterisierung von LMO möglich, ohne die Probe durch signifikanten Transport von Li zu verändern. Die Wellenlänge von 355 nm liefert die besseren Ergebnisse und die zugehörige Pulsenergie liegt idealerweise im Bereich von 15 nJ bis 28 nJ.

5.2 Chemische Charakterisierung von LMO

Abbildung 5.10 zeigt das Massenspektrum von LMO, welches von Li, Mn und O dominiert wird. Alle Peaks im Massenspektrum von LMO können einem Element oder Molekül zugeordnet werden. Eine vollständige Liste der auftretenden Ionen befindet sich im Anhang in Tabelle A.1. Die Isotope von Li sind für die Ionen ${}^6\text{Li}^+$ und ${}^7\text{Li}^+$ mit einem Masse-Ladungsverhältnis von 6,02 u und 7,02 u klar unterscheidbar. Nach Abzug des exponentiellen Abfalls, der das Rauschen oder die abfallende Flanke des vorherigen Peaks beschreibt, ergibt sich ein Verhältnis zwischen den beiden Isotopen von ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} = 12,06$. Dieses Verhältnis stimmt sehr gut mit dem natürlich vorkommenden von 12,16 überein. Die Abweichung des experimentellen Werts beträgt nur 0,8 %.

Zusätzlich zu den höchsten Peaks von Li^+ , Mn^{2+} und O^+ gibt es viele Peaks molekularer Ionen aus Kombinationen von Li, Mn, O und dem Dotierelement D. Unter den molekularen Ionen sind die Ionen MnO_x^+ in Abbildung 5.10 und bei einem Massen-Ladungsverhältnis größer 125 u Mn_2O_x^+ (vgl. Abb. A.1 im Anhang) dominierend. Die Peaks bei 1,01 u, 2,02 u und 3,02 u sind den Ionen H^+ , H_2^+ und H_3^+ zugeordnet und der Peak beim Masse-Ladungsverhältnis von 69,93 u stammt von dem Ion ${}^{69}\text{Ga}^+$.

In Tabelle 5.2 sind die aus dem Massenspektrum bestimmten Anteile von Li, Mn, D und O zusammengetragen. Hierbei sind alle Ionen, unter der Berücksichtigung der Zusammensetzung aller molekularer Ionen, mit einbezogen. Für das experimentelle Ergebnis sind für alle Elemente das Verhältnis zwischen dem Element und der Summe aus Mn und D aufgeführt. Der gemessene Anteil von O ist mit 27 % defizitär gegenüber der nominellen Zusammensetzung von $\text{Li}(\text{Mn},\text{D})_2\text{O}_4$. Dieser Unterschied ergibt sich aus dem Vergleich des gemessenen Anteils und dem nominellen Anteil von O, wie er in Tabelle

**Abbildung 5.10**

Darstellung des typischen Massenspektrums von LMO, das von einer Messung mit 27,5(4) nJ Pulsenergie, bei einer Wellenlänge von 355 nm und einer Proben­temperatur von 30 K stammt. Die dominierenden Peaks sind mit den zugeordneten Ionen beschriftet. Der Masse-Ladungsbereich ab 110 u ist in Abbildung A.1 im Anhang zu sehen. Alle Ionen, die zu den Peaks zugeordnet wurden, sind in Tabelle A.1 aufgelistet.

Element	Li	Mn	D	O
nom. Anteil/at. %	14,286	28,571		57,143
gem. Anteil/at. %	21,43(2)	34,65(2)	1,740(5)	42,18(2)
Verhältnis zu Mn+D	0,5889(7)	0,9522(8)	0,0478(2)	1,1591(9)

Tabelle 5.2

Auflistung der Anteile von LMO. Die nominellen Anteile wurden nach der Summenformel $\text{Li}(\text{Mn},\text{D})_2\text{O}_4$ berechnet. Das nominelle Verhältnis von Mn/D ist nicht bekannt. Deshalb kann nur ein gemeinsamer nomineller Anteil von Mn und D angegeben werden. Aus der Messung mit 27,5(4) nJ Pulsenergie, 355 nm Wellenlänge und 30 K Proben­temperatur wurden die gemessenen Anteile bestimmt. Zu jedem Element ist das experimentelle Verhältnis des Elements zur Summe aus Mn und D angegeben. Das zugehörige Massenspektrum ist in Abbildung 5.10 und A.1 gezeigt. Die Unsicherheiten der Anteile geben 2σ nach der Statistik der Messung an.

5.2 aufgeführt ist. Für D ist der nominelle Anteil unbekannt und es kann kein Wert dafür angegeben werden.

Das zu dem Massenspektrum in Abbildung 5.10 gehörende Rekonstruktionsvolumen ist in Abbildung 5.11 zu sehen. Um der Näherung für kleine Winkel des Rekonstruktionsalgorithmus (vgl. Abschn. 2.5) gerecht zu werden, wurden für die Berechnung des z -Vorschubs nur Events innerhalb des Raumwinkels von $2,5^\circ$ verwendet.⁴⁵ So konnte, wie in Abbildung 5.11 zu sehen, eine Übereinstimmung zwischen der Ausdehnung des Rekonstruktionsvolumens in der z -Richtung und der Längenänderung der Probe durch die Messung erzielt werden. Die beiden Abbildungen 5.12(a) und 5.12(b) zeigen die Zusammensetzungsprofile der rekonstruierten Atome und gesplitteten Moleküle innerhalb eines Zylindervolumens, das in axialer und radialer Richtung in dem Rekonstruktionsvolumen lag. In axialer Richtung steigt der Anteil von Li und Mn bis 200 nm an, während im gleichen Bereich der Anteil von O abfällt. Der Anteil von D steigt über

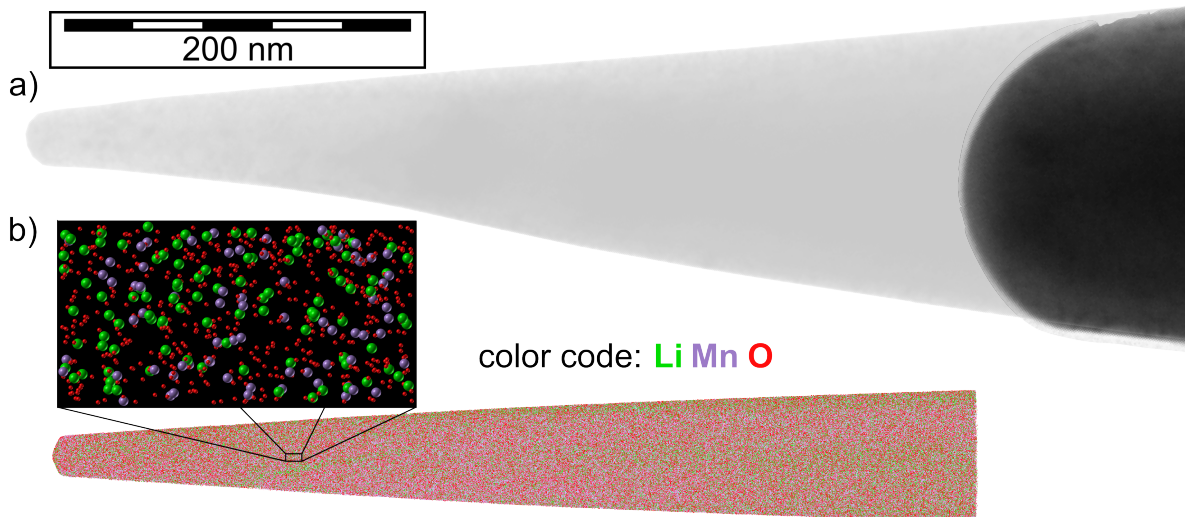
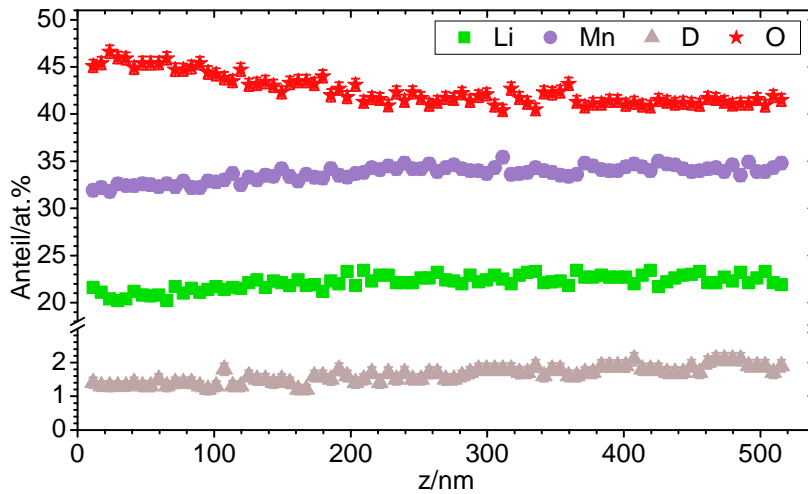


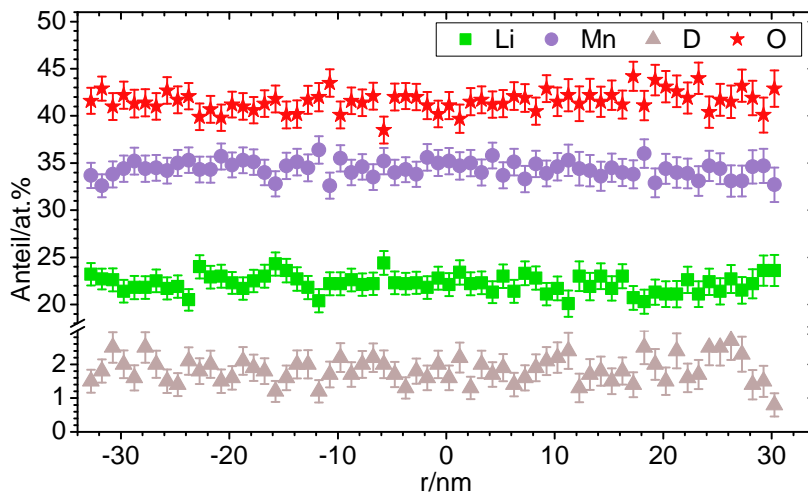
Abbildung 5.11

Zweigeteilte Darstellung zum Vergleich zwischen a) der Hellfeld-TEM-Abbildung der Probe und b) des entsprechenden Rekonstruktionsvolumens der Probe. Die TEM-Abbildung besteht aus zwei Aufnahmen, die zum einen die Probe vor der Atomsondenmessung (helle Kontur) und zum anderen nach der Messung (dunkle Kontur) darstellen. Diese Aufnahmen wurden für diese Darstellung passend übereinander gelegt. Der helle Bereich der Probe wurde demnach in der Atomsonde feldverdampft. Neben dem gesamten Rekonstruktionsvolumen ist eine Vergrößerung auf ein Volumen von $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ gezeigt, welche die einzelnen Atome als Kugeln nach der angegebenen Kolorierung darstellt.

⁴⁵Für die Rekonstruktion wurden die weiteren Parameter $F_{FV} = 27,6 \text{ V nm}^{-1}$, $\beta = 7$, eine Detektoreffizienz von 45 % und ein Bild-Kompressionsfaktor von 0,6 verwendet.



(a) Axiales Profil zentral um die Probenachse. Die Untervolumen waren in z -Richtung 5 nm ausgedehnt und überlappten 2 nm.



(b) Radiales Profil senkrecht zur z -Achse. Die Untervolumen waren in radialer Richtung 1 nm ausgedehnt und überlappten 0,5 nm.

Abbildung 5.12

Darstellung der Zusammensetzungsprofile innerhalb eines Zylindervolumens mit einem Radius von 5 nm. Aufgetragen sind die Anteile der Element gegenüber dem Ort in axialer und radialer Richtung des Rekonstruktionsvolumens aus Abbildung 5.11. Die räumliche Ausdehnung und Überlappung der Untervolumen (vgl. Abschn. 4.2.2) ist zwischen den beiden Profilen verschieden. Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten 2σ aus der Statistik der Messung dar. Für die Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Datenpunkt dargestellt.

die gesamte Länge in axialer Richtung leicht an. In radialer Richtung ist keine systematische Veränderung in Abhängigkeit der Koordinaten zu sehen. Im Gegensatz zum axialen Profil ist die Streuung zwischen den Messpunkten bei radialem Profil größer, wobei die Ausdehnung der Untervolumen für die beiden Fälle unterschiedlich war. Für das radiale Profil ist die räumliche Auflösung höher als für das axiale Profil. Generell ist die Streuung zwischen den Messpunkten größer als die Unsicherheit aus der Zählung der Elemente (vgl. Abschn. 2.4.2).

Analog zu der Auswertung der Homogenität in Abschnitt 5.1.4 kann auch für diese Messung der Pearson-Koeffizient bestimmt werden.⁴⁶ Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Element	Li	Mn	D	O
Anteil/at.%	44,27	41,22	0,36	14,150
μ	0,193	0,119	0,020	0,161

Tabelle 5.3

Anteile und Pearson-Koeffizienten der Elemente nach der Analyse zur Homogenität, wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben. Die praktische Vorgehensweise war analog zu der im vorherigen Abschnitt 5.1.4 beschriebenen. Bei der Analyse wurden nur atomare Events berücksichtigt, sodass die daraus bestimmten Anteile von denen in Tabelle 5.2 abweichen.

5.3 Kristallstruktur von LMO

Die LMO-Partikel sind unregelmäßig facettiert und partiell agglomeriert. In Abbildung 5.13 ist eine REM-Aufnahme des Pulvers zu sehen. Der mittige, große Partikel ist typisch für zur Probenpräparation geeignete Partikel. Die Analyse im TEM zeigt, dass die Partikel oft aus mehreren, großen Körnern im Bereich von μm bestehen (vgl. Abb. 5.14). Durch sorgfältige Präparation der Proben (vgl. Abschn. 3.4.2) war es, trotz der Limitierung im TEM auf eine Drehachse (vgl. Abschn. 3.6) möglich, Beugungsbilder in der Nähe von Zonenachsen anzufertigen. Die Beugungsbilder sind mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ und einer Gitterkonstanten von $8,24 \text{ \AA}$ indizierbar. In Abbildung 5.15 sind zwei Beugungsbilder einer Probe gezeigt. Zwischen den beiden Aufnahmen wurde die Probe um $30,4(5)^\circ$ um die Probenachse gedreht. Die Beugungsbilder konnten den beiden Zonenachsen $[011]$ und $[112]$ zugeordnet werden. Im TEM werden die Proben immer

⁴⁶Die Kantenlänge der Quadervolumen in der xy -Richtung betrug $a = 2,43 \text{ nm}$. In der z -Richtung war die Länge auf $a - 0,5a \leq b \leq a + 0,5a$ begrenzt. Jedes Volumen enthielt 200 Ionen.

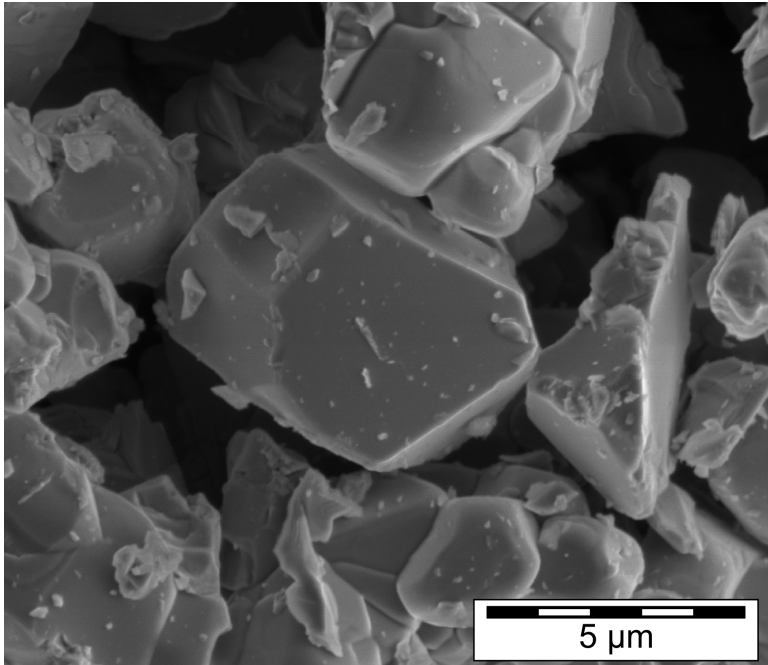


Abbildung 5.13
REM-Sekundärelektronen-aufnahme eines typischen LMO Partikels, der für die Präparation von APT-Proben geeignet ist.

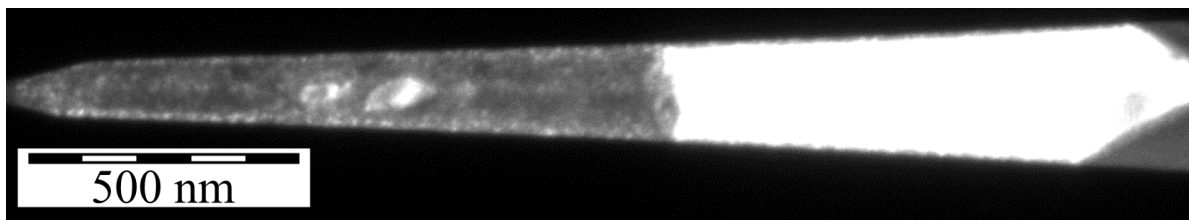


Abbildung 5.14
TEM-Dunkelfeldbild einer Probe. Die Probe ist in zwei Bereiche unterschiedlicher kristallographischer Orientierungen unterteilt. Am rechten Bildrand ist die Klebestelle der zweiten Präparationsmethode (vgl. Abschn. 3.4.2) erkennbar, an der das LMO spitz zuläuft.

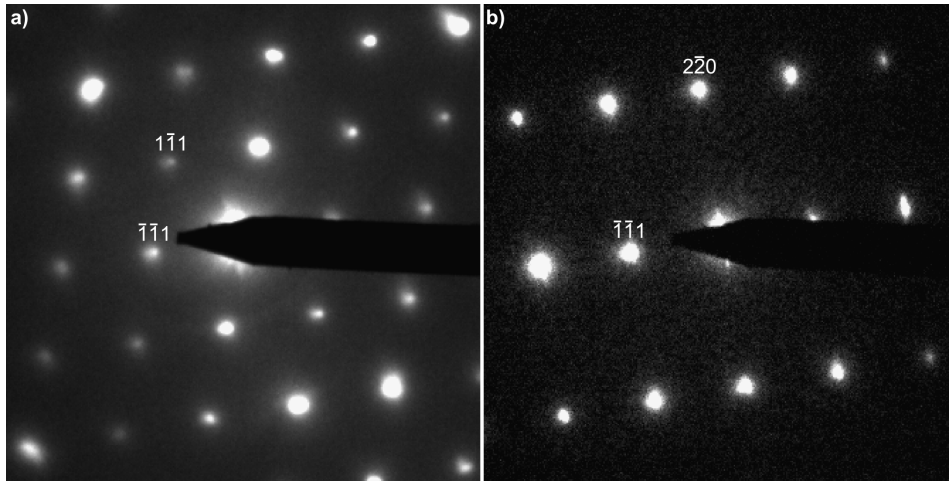


Abbildung 5.15

Beugungsbilder der verwendeten Probe. Dem Beugungsbild in a) wurde die Zonenachse $[011]$ und dem Beugungsbild in b) die Zonenachse $[112]$ zugeordnet.

senkrecht zur Probenachse mit den Elektronen durchstrahlt. Aus den beiden bestimmten Zonenachsen lässt sich damit die kristallographische Ausrichtung der Probenachse über $(0,1,1)^T \times (1,1,2)^T = (1,1,-1)^T$ bestimmen.

Auch aus den Ergebnissen der Atomsondentomographie lassen sich Erkenntnisse zur Kristallographie gewinnen. Abbildung 5.16 zeigt die Feldverdampfungskarte der Probe, mit der die Beugungsbilder (Abb. 5.15) aufgenommen wurden. Bei $(x_D, y_D) \approx (4 \text{ mm}, 1 \text{ mm})$ befindet sich ein Punkt mit geringerer Eventdichte in der Größenordnung von $700 \text{ Events mm}^{-2}$. Um diesen kristallographischen Pol herum ist die größte Eventdichte zu sehen. Nach dem Maximum nimmt die Eventdichte zu größeren Abständen von dem Pol in alle Richtung ab. Die Form des Bereichs um den Pol lässt eine drei- oder sechszählige Symmetrie erkennen. Wie schon in der Feldverdampfungskarte von W (Abb. 4.16(b)), befindet sich bei $(x, y) \approx (0, -20)$ ein weiterer Punkt mit sehr geringer Eventdichte. Dieser Punkt wird durch die Detektorgeometrie hervorgerufen und tritt unabhängig von der Probe auf (vgl. Abschn. 4.3). Ansonsten sind keine weiteren Pole auszumachen. Im Randbereich des Detektors befinden sich an vier Orten eine erhöhte Eventdichte, die jeweils durch Rauschen hervorgerufen wird (vgl. Abschn. 4.3).

Das Auftreten des Pols im Zentrum des Detektors lässt schlussfolgern, dass, falls die räumliche Auflösung hoch genug ist, Netzebenen in dem zugehörigen Rekonstruktions-

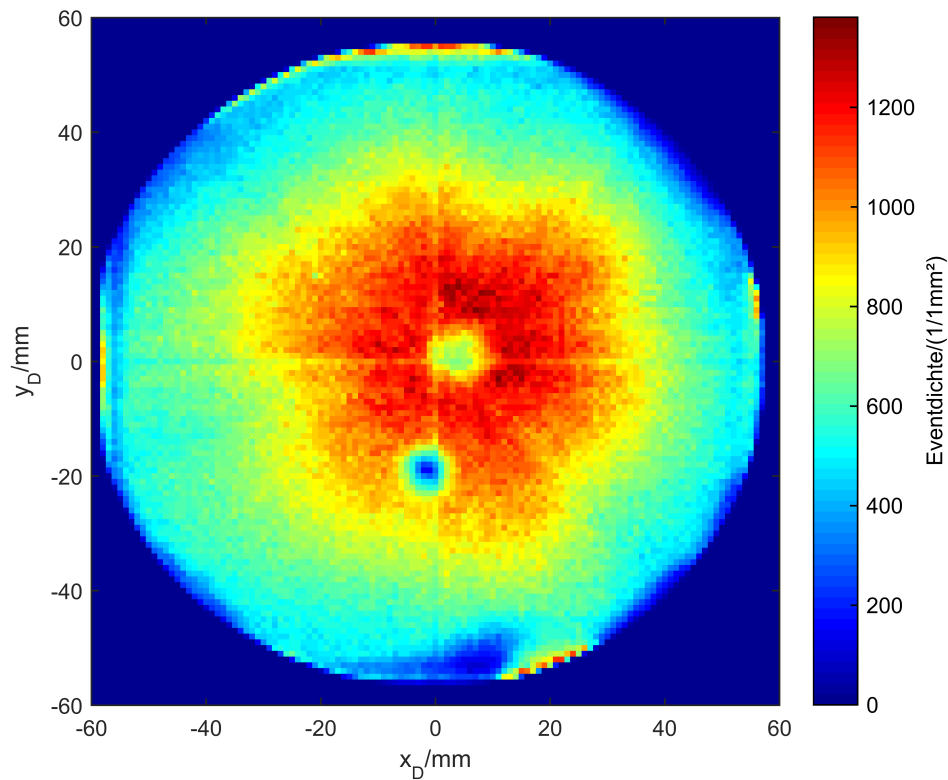
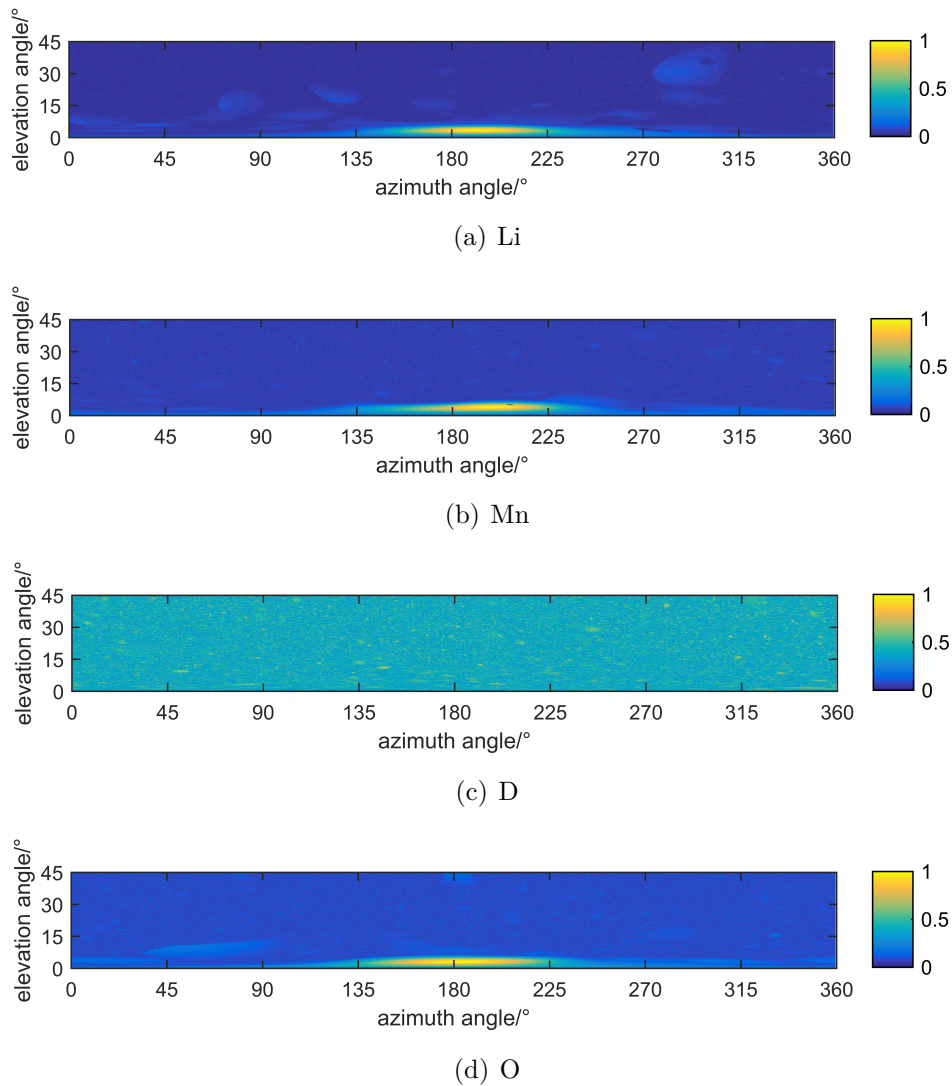


Abbildung 5.16

Feldverdampfungskarte der verwendeten LMO Probe. Dargestellt ist die Eventdichte von insgesamt 7,6 MEvents. farbkodiert gegenüber der Position auf dem Detektor. Die geringe Eventdichte für $y = 0$ mm und $x = 0$ mm sind ein Artefakt und wurden daher nicht weiter berücksichtigt.

volumen⁴⁷ zu finden sind. Das Ergebnis der Analyse von Netzebenen, nach dem in Abschnitt 4.2.5 vorgestellten Algorithmus über eine FFT-Analyse, ist in Abbildung 5.17 zusammengefasst. Dort ist das Maximum aller FFT-Spektren gegen die beiden Raumwinkel (Azimuth und Zenitwinkel, vgl. Abb. 4.13) aufgetragen. Die Auswertung erfolgte an dem Punkt des rekonstruierten Volumens, welches das absolute Maximum aller FFT-Spektren von Mn beinhaltet. Für Li, Mn und O liegt das Maximum bei ähnlichen Winkeln und die Positionen der Maxima sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Für D konnte kein signifikantes Maximum gefunden werden.

⁴⁷Zur Rekonstruktion wurden die Parameter $F_{FV} = 30 \text{ V nm}^{-1}$, $\beta = 5$ und eine Detektoreffizienz von 30% verwendet. Die Detektoreffizienz musste hier für den Rekonstruktionsalgorithmus verringert werden, damit die Skalierung zwischen Rekonstruktion und dem feldverdampften Probenvolumen, bestimmt aus TEM-Bildern, übereinstimmt.

**Abbildung 5.17**

Auftragung der Amplitude des Maximums im FFT-Spektrums für alle vier Elemente Li, Mn, D und O als Farbkonturdarstellung gegenüber den beiden Raumwinkeln θ und ϕ . Zur Analyse wurden alle elementaren Events innerhalb eines Radius von 6 nm berücksichtigt.

Tabelle 5.4

Positionen der Maxima der Amplitude der FFT-Signale aus Abbildung 5.17. Für D ist es nicht sinnvoll ein Maximum anzugeben.

	Li	Mn	O
Zenitwinkel/°	3,5	4,0	4,7
Azimuthwinkel/°	193	199	193

Unter den Winkeln von Mn zeigt sich in dem Rekonstruktionsvolumen für Li, Mn und O eine bevorzugte Anordnung auf Ebenen (vgl. Abb. 5.18). Für D ist es, aufgrund der geringen Anzahl nicht möglich, eine Aussage über die Rekonstruktion der Positionen auf Netzebenen zu treffen. Die Analyse über die FFT-Spektren liefert für diese Richtung einen Netzebenenabstand von 5,46 Å.

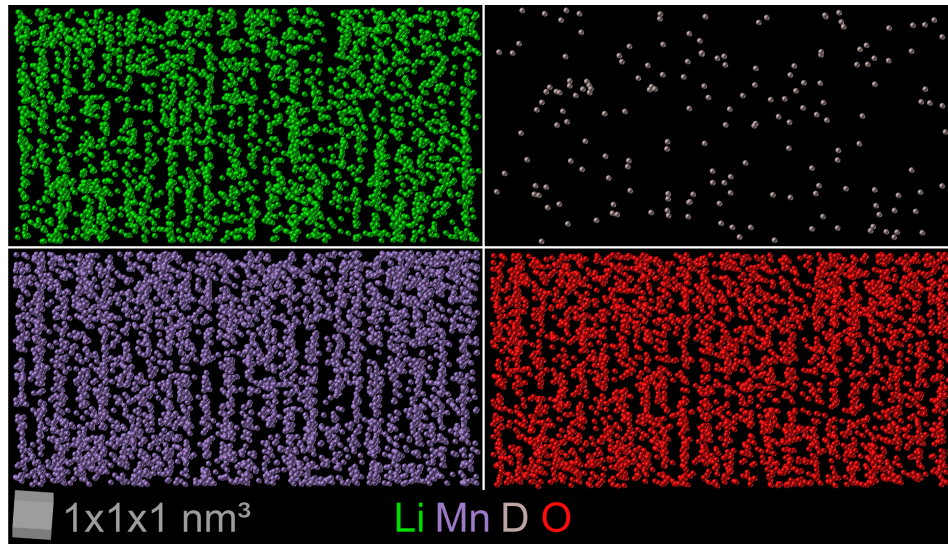


Abbildung 5.18

Ausschnitt aus der Rekonstruktion von LMO. Dargestellt sind die Elemente Li, Mn, D und O aus allen Events, auch aus den molekularen, als farbliche Kugeln nach der angegebenen Farbkodierung. Die Atome der Moleküle sind alle an dem Rekonstruktionsort des Moleküls platziert. Die Rotationsachse der Rekonstruktion ist so aus der Horizontalen verkippt, dass die Ebenen in der Abbildung senkrecht stehen.

5.4 Defekte in LMO

Im folgenden Abschnitt werden Defekte vorgestellt, die in LMO mit der Atomsondentomographie beobachtet wurden. Dabei werden sowohl chemische, wie auch kristallographische Defekte vorgestellt, die von Punktdefekten über Ebenen, bis zu volumetrischen Defekten reichen.

5.4.1 Fremdphase in LNMO

Der Schwerpunkt der Untersuchungen und Charakterisierungen lag auf LMO. Darüberhinaus wurden auch Proben von Lithium-Nickel-Mangan-Oxid (LNMO) untersucht.

Die Charakterisierung von LNMO erfolgte ohne systematische Untersuchung, wie sie für LMO durchgeführt wurde. Die Ergebnisse des LNMO zeigen die Existenz einer Fremdphase im Material.

Das untersuchte LNMO hat eine nominelle Zusammensetzung nach der Summenformel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Bei TEM-Untersuchungen zeigte sich bei einer Probe ein starker Kontrast zwischen zwei Bereichen, die in Abbildung 5.19 zu erkennen sind. Die Probe konnte im TEM mit dem verfügbaren Freiheitsgrad nicht entlang einer Zonenachse ausgerichtet werden. Eine quantitative Analyse, zum Beispiel der Orientierungen oder der Kristallstruktur der beiden Bereiche war nicht möglich. Durch das qualitative Ergebnis lässt sich jedoch die Schlussfolgerung ziehen, dass es sich bei den beiden Bereichen mindestens um unterschiedlich orientierte Körner handeln muss.

Im Anhang befindet sich in Abbildung A.2 das zur Probe zugehörige Massenspektrum von LNMO. Das Rekonstruktionsvolumen⁴⁸ zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Bereichen, vor allem für den Li-Anteil, wie die Darstellung in Abbildung 5.19 als Überlagerung zum TEM-Dunkelfeldbild zeigt. Senkrecht zu dieser Grenzfläche

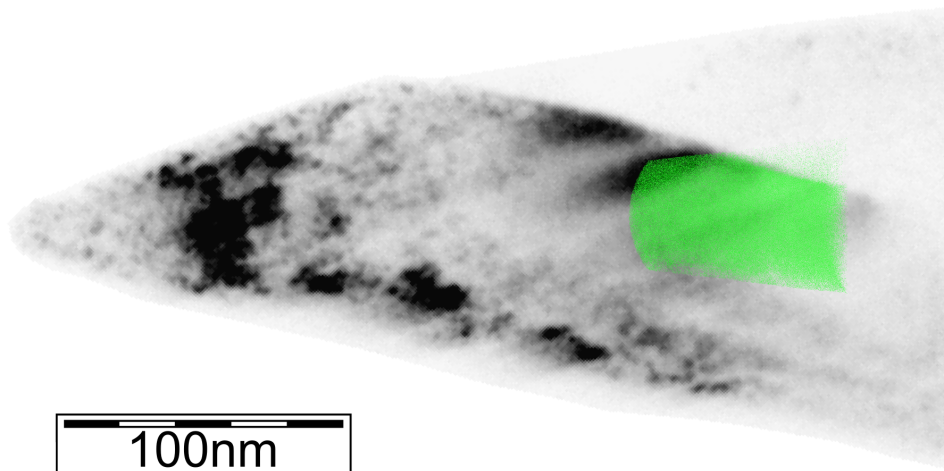


Abbildung 5.19

Darstellung der TEM-Dunkelfeldaufnahme, überlagert mit einem Ausschnitt aus dem zugehörigen Rekonstruktionsvolumen, der nur die Li-Atome darstellt. Die Dunkelfeldaufnahme zeigt deutlich zwei Bereiche, unterschiedlichen Kontrasts, und wurde für die bessere Darstellung invertiert. In der Rekonstruktion zeigt sich bei der Verteilung von Li eine Grenzfläche, die mit der Grenzfläche aus dem Dunkelfeldbild zusammenfällt.

⁴⁸Verwendet wurden die folgenden Parameter $F_{FV} = 28 \text{ V nm}^{-1}$, $\beta = 7$ und eine Detektoreffizienz von 50%. Ein Vergleich des Rekonstruktionsvolumen mit dem feldverdampften Volumen war nicht möglich, da die Probe bei der Messung abbricht und so mit dem TEM keine Aufnahmen des Endzustands der Probe angefertigt werden konnten.

wurde ein Zusammensetzungsprofil erstellt. Das Ergebnis dieser quantitativen Analyse ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Mit dem Abstand zur Grenzfläche variiert die Zusammensetzung sehr stark. Das Profil lässt sich in drei Bereiche unterteilen, die qualitativ aus zwei Bereichen mit konstanter Zusammensetzung und einem dazwischenliegenden Übergangsbereich bestehen. Im rechten Bereich von 22 nm bis 35 nm, beträgt der Anteil von Ni 11,5(2) at.% und der Anteil von Mn 25,4(2) at.%. Diese Anteile ergeben ein Verhältnis zwischen den beiden Elementen von $N_{\text{Ni}}/N_{\text{Mn}} = 0,45(1)$. Da der O-Anteil meist nicht richtig durch die Messung wiedergegeben wird (nähere Erläuterung in Abschnitt 6.2), wird dieser Anteil im Weiteren nicht quantitativ berücksichtigt. Für Li, Ni und Mn ergibt sich im rechten Bereich eine Zusammensetzung nach der Summenformel $\text{Li}_{0,926(7)}\text{Ni}_{0,648(7)}\text{Mn}_{1,426(8)}$. Unter der Annahme, dass es sich bei diesem Anteil der Probe um LNMO handelt, ist der Ni Anteil höher als nominell erwartet. Die Abweichung vom stöchiometrischen Anteil beträgt 30(2) %.

Im linken Bereich von 0 nm bis 12 nm ist der Anteil von Ni, gegenüber dem rechten Bereich auf 17,4(3) at.% gestiegen. Gleichzeitig ist der Anteil von Mn auf einen Wert von 10,2(3) at.% für den gesamten Bereich gefallen, sodass es zu einem Verhältnis zwischen

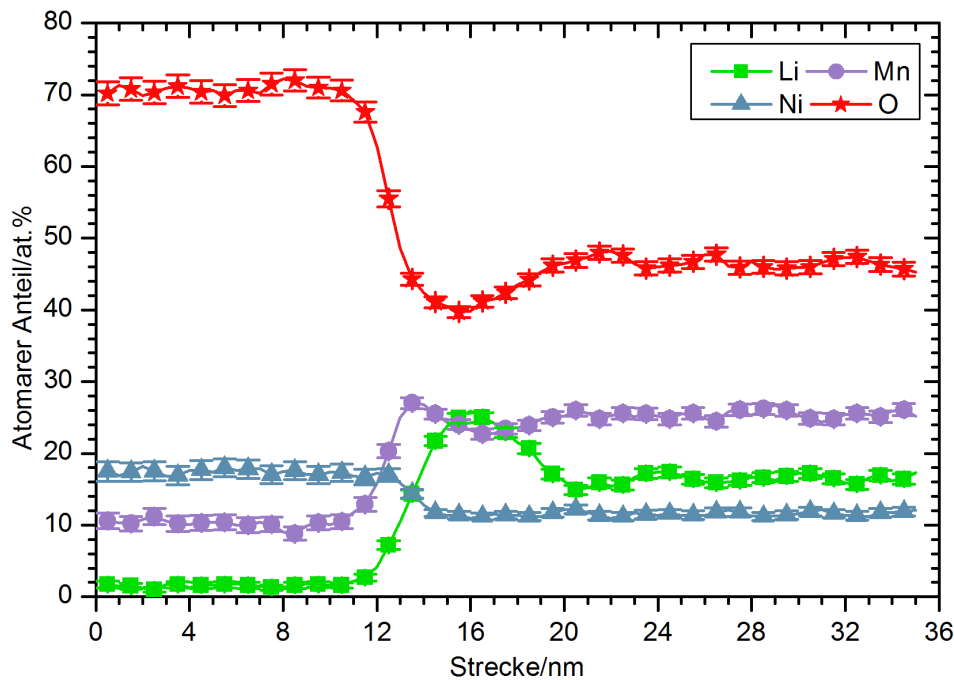


Abbildung 5.20

Darstellung des Zusammensetzungsprofils von LNMO aus der lokalen Analyse, senkrecht zur Grenzfläche, die in Abbildung 5.19 zu sehen ist. Das Verhalten der einzelnen Anteile mit der Position ist im Text genauer beschrieben. Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten 2σ aus der Statistik der Messung dar. Für die Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Datenpunkt dargestellt.

den beiden Elementen von $N_{\text{Ni}}/N_{\text{Mn}} = 1,71(6)$ kommt. Im Vergleich zum rechten Bereich, zeigt sich ein deutlich höherer Anteil von Ni. Abgesehen von O ist Ni das häufigste Element in diesem Bereich. Der Anteil von Li ist, gegenüber dem rechten Bereich stark verringert und befindet sich auf dem Niveau des Rauschens.

Zwischen diesen beiden Bereichen, von 12 nm bis 22 nm, liegt der Bereich, in dem die Anteile, im Gegensatz zum linken und rechten Bereich, mit der Position stark variieren. Die Anteile von Li und Mn haben ein Maximum in diesem Bereich. Die Positionen der Maxima sind für die beiden Elemente nicht gleich, sondern um 2,5 nm zueinander verschoben. An der Position des Maximums von Li haben die Anteile von Mn ein lokales Minimum und von O ein globales Minimum. Für Mn ist dieses Minimum nicht sehr ausgeprägt. Im Gegensatz zu den drei Elementen Li, Mn und O hat Ni im Übergangsbereich keine Extremstellen.

5.4.2 Zwillinge in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$

In einer anderen Probe wurden lamellare Kontraste bei TEM-Untersuchungen beobachtet, die in Abbildung 5.21 gezeigt sind. Die schmalen Lamellen haben ein leicht verschiedenes Beugungsbild von den breiteren Lamellen (vgl. Abb. 5.21). Über eine Spiegelung an der blauen, gestrichelten Linie können die Beugungsbilder der beiden Lamellentypen in Abbildung 5.21 ineinander überführt werden. Diese Möglichkeit, die Beugungsreflexe über eine Spiegelung in Übereinstimmung zu bringen, legt nahe, dass es sich bei den beiden Lamellen um kristallographische Zwillingen handelt.

Das Massenspektrum der Messung zeigt einen signifikant höheren Anteil von Li als bei anderen Messungen. Mit 30,99(2) at.% liegt der Anteil etwa 10 at.% über dem der anderen Proben. Für das Verhältnis zu Mn und D ergibt sich ein Wert von $\text{Li}/\text{Mn}+\text{D} = 1,013(2)$, was zu einer Zusammensetzung mit der Summenformel $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ passt. In dem Rekonstruktionsvolumen befinden sich keine großvolumigen Unterschiede im Li-Anteil, die für eine unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Lamellentypen sprechen würden. Die detaillierte Analyse offenbart eine räumlich inhomogene Li-Verteilung auf sehr kurzen Längenskalen von nur wenigen nm und nur einem geringem Unterschied im Li-Anteil. Abbildung 5.22 zeigt die quantitative Analyse des Li-Anteils über eine der dünnen, hellen Lamellen in Abbildung 5.21. An zwei Positionen zeigt sich ein signifikant erhöhter Anteil über mehrere Messpunkte. Diese beiden Positionen werden als die beiden Grenzflächen von einer schmalen Lamelle gewertet. Der Grenzflächenexzess liegt im Bereich von 10 Atomen pro nm^2 , der entlang der Grenzfläche nicht homogen verteilt ist.

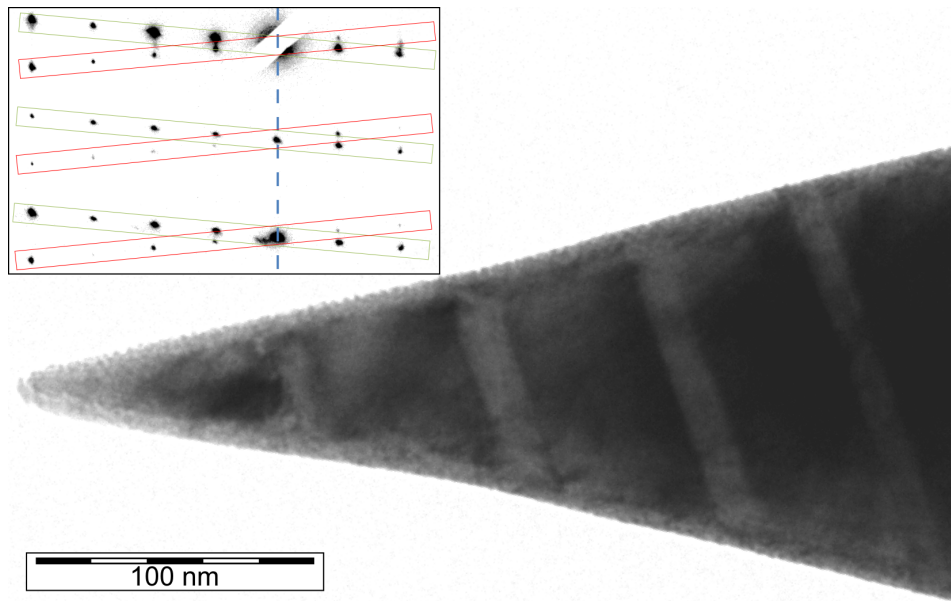


Abbildung 5.21

TEM-Hellfeldbild der Probe mit den Lamellen. Es sind vier parallele dünnere Lamellen mit hellem Kontrast zu sehen, die schräg durch die Probe verlaufen. In der oberen linken Ecke ist das zugehörige Beugungsbild gezeigt. Die rot umrandeten Beugungsreflexe stammen von den dünnen, hellen Lamellen und die grün umrandeten von den breiten, dunklen Lamellen. Die gestrichelte blaue Linie stellt die Spiegelebene dar, über welche die Reflexe der beiden Lamellentypen ineinander überführt werden können.

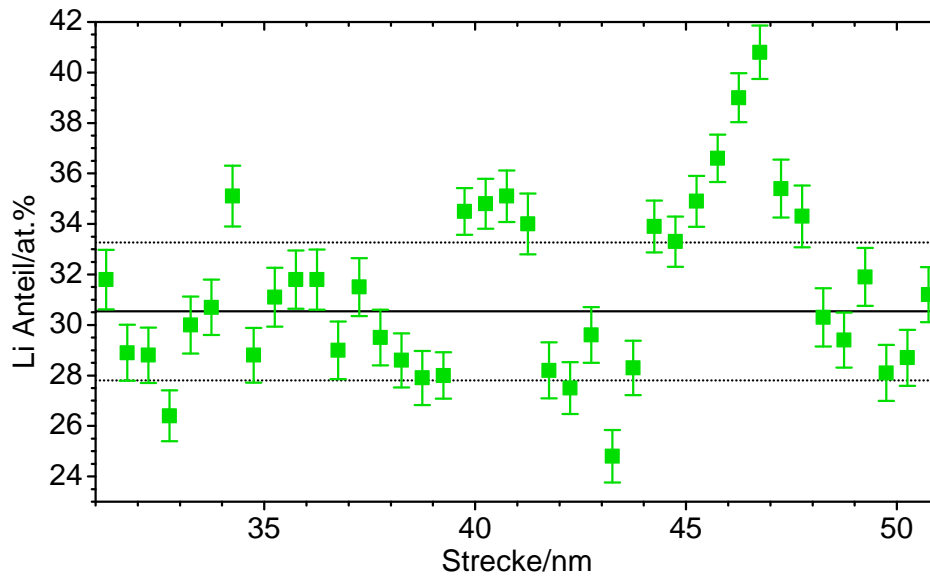


Abbildung 5.22

Anteil von Li, senkrecht zu einer der dünnen Lamelle, wie in Abbildung 5.21 gezeigt. Der mittlere Anteil ist durch die durchgezogene Linie und die Standardabweichung durch die beiden gestrichelten Linien veranschaulicht. Zwei Stellen mit erhöhtem Li-Anteil sind an den Grenzflächen der Lamellen bei 40 nm und 47 nm zu sehen. Die Fehlerbalken geben die 1σ -Unsicherheit der Werte, auf Basis der Statistik der Messung an.

5.4.3 Dotierung

Wird der Festkörper nur aus den drei Elementen Li, Mn und O mit seiner Kristallstruktur, wie in Abschnitt 3.1, als idealer angenommen, so kann die Dotierung des Materials auch als Defekt angesehen werden.

Die räumliche Verteilung der Dotierung wurde in dem Abschnitt 5.2 statistisch über die Häufigkeitsverteilung, wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben, analysiert. Der dabei bestimmte Pearson-Koeffizient für die atomaren Events von D lag mit $\mu = 0,02$ nahe bei null. Dieses Ergebnis zeigt eine homogene räumliche Verteilung in dem Rekonstruktionsvolumen an. Die Kantenlänge der am häufigsten auftretenden Untervolumen betrug dabei 2,43 nm.

Eine weitere Möglichkeit etwas über die lokale räumliche Verteilung des Dotierelements zu lernen, sind lokale Profile der Zusammensetzung. Hierbei beschränkt sich die Information auf einen Teil der Rekonstruktion, wie in den beiden Abbildungen 5.12(a) und 5.12(b) auf einen Zylinder mit Radius $r = 5$ nm. Im axialen Profil beträgt die Ausdehnung der Untervolumen 5 nm (Überlappung: 2 nm) in z -Richtung. Für das axiale Profil beträgt die Länge der Untervolumen 1 nm (Überlappung: 0,5 nm) in radialer Richtung.

Im axialen Profil ist zwischen den einzelnen Messpunkten nur eine geringe Streuung zu sehen, aber eine langreichweitige Veränderung des Anteils von D, mit Analysetiefe z der Messung. In radialer Richtung zeigt sich das umgekehrte Bild. Die Streuung zwischen den einzelnen Messpunkten ist groß, es gibt aber keine langreichweitige Änderung des Anteils.

5.4.4 Lamellen mit reduziertem Lithiumanteil

Neben den in Abschnitt 5.4.2 beschriebenen lamellaren Strukturen in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, wurden auch in LiMn_2O_4 und $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, mit $x < 1$, ähnliche Strukturen nachgewiesen. Abbildung 5.23 zeigt die Verteilung der Dichte von Li in der yz -Ebene auf einer Fläche. In dieser Verteilung sind fünf verschiedene dünne Lamellen mit geringerer Dichte als umgebend zu erkennen. Im Unterschied zu den Lamellen aus Abschnitt 5.4.2, besteht die Variation des Anteils für Li hier zwischen den dünnen Lamellen und dem umgebenden Material. Die dünnen Lamellen, mit einer Breite im Bereich von 5 nm haben einen geringeren Li-Anteil als das umgebende Material. Generell ist der Li-Anteil in der Probe durch eine in-situ Deinterkalation bei Raumtemperatur (vgl. Abschn. 5.1.1) geringer als in stöchiometrischem LMO. Von den fünf Lamellen in Abbildung 5.23 laufen drei parallel von links unten nach rechts oben, diagonal durch die Probe. Die beiden weiteren Lamellen laufen diagonal von links oben nach rechts unten durch die Probe und treffen sich an der obersten der drei parallelen Ebenen. Unter kristallographischer Betrachtung gibt es somit drei verschiedene Orientierungen der Lamellen, die wie in der Abbildung 5.23 als α , β_1 und β_2 bezeichnet werden. Aus dem Schnittbild in Abbildung 5.23 und einem weiteren, dazu senkrechten (in der xy -Ebene), wurden die Ebenengleichungen für die drei Orientierungen bestimmt. Bei dieser Probe handelt es sich um die gleiche Probe, bei der auch die Ebenen rekonstruiert wurden (vgl. Abschn. 5.3), wobei die Rekonstruktionen von zwei verschiedenen Messungen stammen. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden

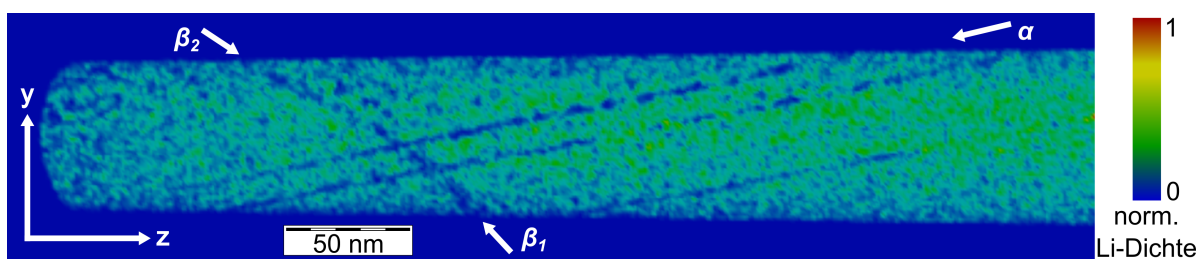


Abbildung 5.23

Farbkonturdarstellung der Li-Dichte in der yz -Ebene. Die Pfeile α , β_1 und β_2 markieren die drei Orientierungen der Lamellen mit niedrigerem Li-Anteil. Die Orientierungen dieser Lamellen sind im Text genauer beschrieben. Aufgrund der hier dargestellten Projektion auf die yz -Ebene, entsprechen die Winkel in der Abbildung nicht den realen Winkeln zwischen den Lamellen.

im Anschluss an die Ergebnisse zur Rekonstruktion von Ebenen gewonnen. Somit ist auch die kristallographische Ausrichtung der Probenachse bekannt und entspricht $[11\bar{1}]$, wie in Abschnitt 6.4 ausgeführt wird. Die Winkel zwischen den Orientierungen der Lamellen und den $(11\bar{1})$ Ebenen der Probe betragen $\angle(\alpha, \beta_1) = 70,1^\circ$, $\angle(\alpha, \beta_2) = 59,1^\circ$, $\angle(\beta_1, \beta_2) = 18,9^\circ$, $\angle(\alpha, (11\bar{1})) = 80,6^\circ$, $\angle(\beta_1, (11\bar{1})) = 77,6^\circ$ und $\angle(\beta_2, (11\bar{1})) = 71,6^\circ$. Diese Winkel zwischen den Lamellen und den $(11\bar{1})$ Ebenen ermöglichen den Vergleich zu theoretischen Winkeln zwischen kristallographischen Orientierungen im Spinell. Die theoretischen Winkel zwischen Ebenen mit Millerschen Indizes von $-2 \leq h, k, l \leq 2$ wurden berechnet und mit den experimentell bestimmten Winkeln verglichen. In Tabelle 5.5 sind die kristallographischen Orientierungen für α , β_1 und β_2 mit der geringsten mittleren Abweichungen zu den experimentell bestimmten Winkeln aufgelistet.

α			β_1			β_2			mittl. Abweichung/ $^\circ$
h	k	l	h	k	l	h	k	l	
-2	1	-1	-1	-2	-2	-2	-2	-2	3,0557
-2	1	-2	-1	-2	-2	-2	-2	-2	3,7751
-2	0	-1	1	-1	-1	-2	1	1	4,2317
-2	0	-2	-2	2	1	2	-1	0	5,4143
-1	-2	-1	2	-1	2	-2	0	-1	5,6559

Tabelle 5.5

Auflistung der möglichen Indizierungen der drei Orientierungen der Li-armen Lamellen in Abbildung 5.23. Dargestellt sind die fünf Kombinationen mit der geringsten Abweichung zwischen den theoretischen und den experimentell bestimmten Winkeln. Die Millerschen Indizes waren auf ein Intervall von $-2 \leq h, k, l \leq 2$ beschränkt.

Ähnlich wie in Abschnitt 5.4.2, kann auch hier eine Anreicherung von Li an den Grenzflächen der Lamellen nachgewiesen werden. Bei der Mittelung über einen größeren Bereich der Grenzflächen, durch die Auswahl eines großen Volumens, wie es in Abbildung 5.24(a) dargestellt ist, zeigt sich die Anreicherung. Insbesondere an der zweiten und dritten Lamelle, bei 36 nm und 59 nm, ist der Li-Anteil gerade an der Grenzfläche erhöht. An den anderen Stellen lässt sich auch eine Anreicherung vermuten. Der Nachweis wird dort durch den generell radial abfallenden Li-Anteil erschwert. Dieser radiale Abfall ist durch die Deinterkalation der Probe entstanden, der im Ausgangsmaterial nicht beobachtet wird (vgl. Abb. 5.12(b)). Bei Analyse des Li-Anteils in einem räumlich kleineren Bereich, senkrecht zu den drei parallelen Lamellen, ist die Segregation von Li an den Grenzflächen nicht mehr so deutlich zu erkennen (vgl. Abb. 5.24(b)). Generell steigt aber der Unterschied zwischen dem Anteil in den schmalen, Li-armen Lamellen und den breiten Lamellen an.

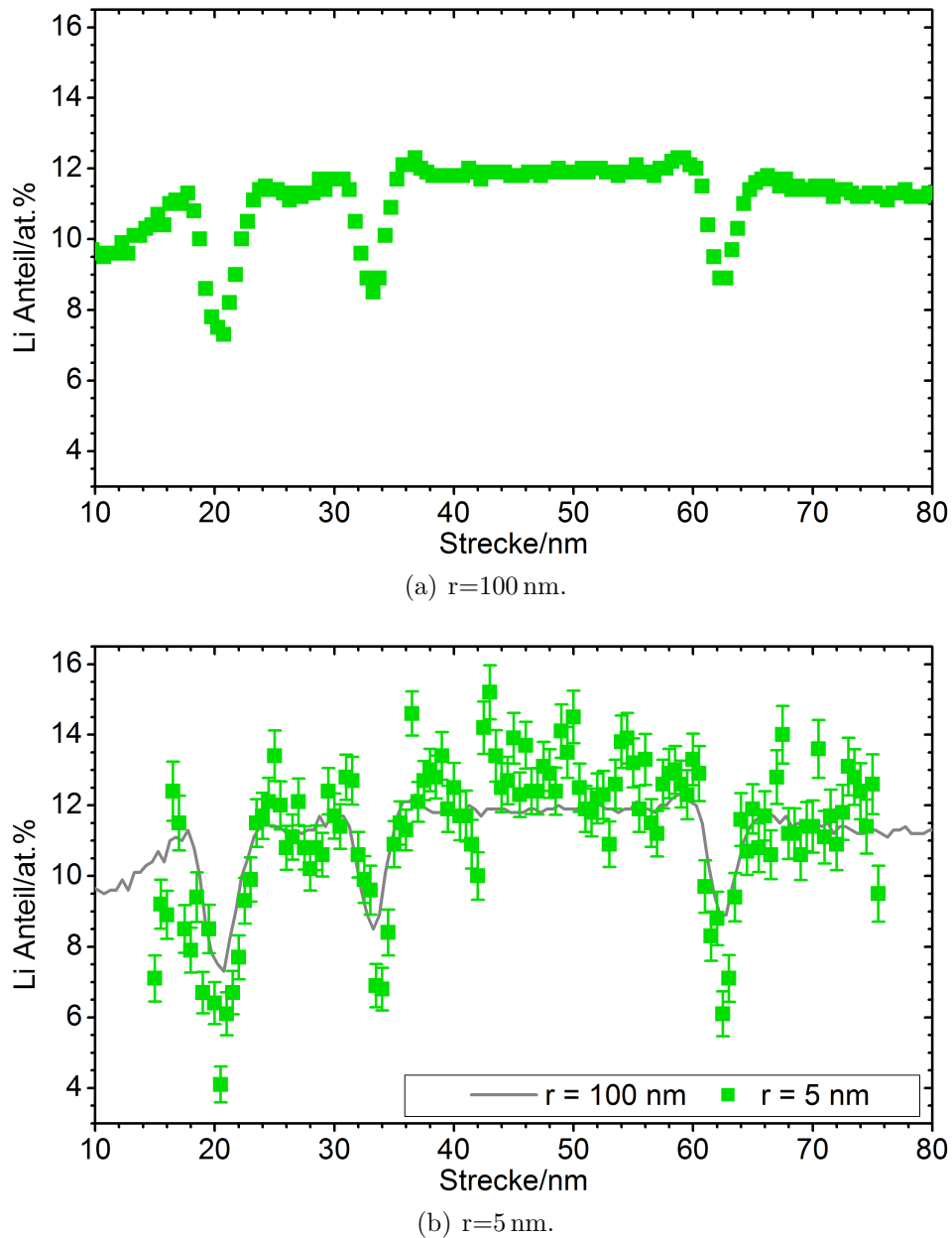


Abbildung 5.24

Profile des Anteils von Li über die drei parallelen Lamellen aus Abbildung 5.23. Abbildung (a) stellt den Ausschnitt aus dem Li-Anteil in einem Zylinder mit dem Radius von 100 nm dar und Abbildung (b) den Li-Anteil in einem Zylinder mit einem Radius von 5 nm. Zum Vergleich ist der Verlauf des Anteils im Zylinder mit dem Radius von 100 nm als graue Linie eingezeichnet. Durch die Deinterkalation der Probe kommt es radial zu einem abfallenden Li-Anteil, der im Ausgangsmaterial nicht beobachtet wird (vgl. Abb. 5.12(b)). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten 1σ aus der Statistik der Messung dar. Für Abbildung (a) liegen die Unsicherheiten der Daten, nach der Statistik der Messung im Bereich der dargestellten Datenpunktgrößen und sind deshalb nicht gezeigt.

Die drei parallelen Lamellen teilen die Probe in vier Bereiche. Die Zusammensetzungen dieser Probenbereiche sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Hier zeigt sich, dass im vorderen Bereich der Li-Anteil geringer ist und zum hinteren Bereich stetig ansteigt.

Element	Bereich 1	Bereich 2	Bereich 3	Bereich 4
Li	10,27(2)	11,36(3)	11,89(2)	12,78(2)
Mn	36,87(3)	36,63(5)	36,69(3)	36,48(3)
D	1,629(8)	1,58(2)	1,568(7)	1,557(7)
O	51,23(3)	50,42(5)	49,85(3)	49,18(3)

Tabelle 5.6

Zusammensetzungen der verschiedenen Bereiche, welche durch die drei dünnen Lamellen mit α -Ausrichtung getrennt sind. Die Bereiche sind parallel zu den drei Lamellen ausgerichtet und in senkrechter Richtung zu den Lamellen maximal 20 nm groß. Einzig Bereich 2 hat in dieser Richtung nur eine Ausdehnung von 8 nm, aufgrund des geringen Abstands der beiden angrenzenden Li-armen Lamellen (vgl. Abb. 5.23). Die Unsicherheiten geben 2σ nach der Statistik der Messung an.

5.5 Zyklisiertes LMO

Neben der Charakterisierung des LMO-Ausgangsmaterials, wurden auch Proben untersucht, die aus Kathoden präpariert wurden. Diese Kathoden wurden in Testzellen elektrochemisch im Bereich $0 \leq x \leq 1$ für $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ zyklisiert. Die elektrochemische Zyklisierung wurde von Kooperationspartnern der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt und ist in Abschnitt 3.2 beschrieben. Alle Proben aus zyklisiertem LMO wurden im FIB mit der zweiten Methode, mit Transfer des ausgeschnittenen Keils präpariert (vgl. Abschn. 3.4.2), da durch das Vorliegen der LMO-Partikel im Verbund der Kathode keine Extraktion einzelner Partikel erfolgen konnte.

5.5.1 Ergebnisse der Röntgenbeugung

Die Kathoden wurden mit Röntgenbeugung in der $\Theta - 2\Theta$ Geometrie analysiert, um Informationen über eine größere Anzahl von Partikel zu erhalten. Es wurden drei verschiedenen Kathoden mit unterschiedlichem SOD (0 %, 50 % und 100 %) ⁴⁹ vermessen. ⁵⁰

⁴⁹Der SOD (engl. State of Discharge) beschreibt den Entladezustand der Testzelle, in der die Kathode verbaut war. Der SOD kann nicht direkt in den Li-Anteil umgerechnet werden. Ein höherer SOD bedeutet aber, dass die Kathode im Mittel einen größeren Li-Anteil hat.

⁵⁰Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Marian Bongers, Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen, durchgeführt.

Alle drei Messungen wurden direkt hintereinander durchgeführt, sodass es nicht durch die Apparatur zu einer Verschiebung der Spektren untereinander kommen konnte. Abbildung 5.25 zeigt die aufgenommenen Spektren der drei Kathoden. Alle Peaks konnten LMO in der Spinell-Phase zugeordnet werden. Für das Signal-Rauschverhältnis von $10/1$ sind alle erwarteten Peaks vorhanden. Zwischen den Spektren der Kathoden sind deutliche Verschiebungen zu erkennen. Um diese Verschiebungen in einen Gitterparameter umrechnen zu können, wurde an alle Peaks eine Pseudo-Voigt-Funktion mit der Funktionsgleichung

$$y = y_0 + A \left[\frac{2\mu}{\pi} \frac{w}{4(2\Theta - 2\Theta_c)^2 + w^2} + (1 - \mu) \frac{\sqrt{4 \ln(2)}}{\sqrt{\pi} w} \cdot \exp\left(-\frac{4 \ln(2)(2\Theta - 2\Theta_c)^2}{w^2}\right) \right]$$

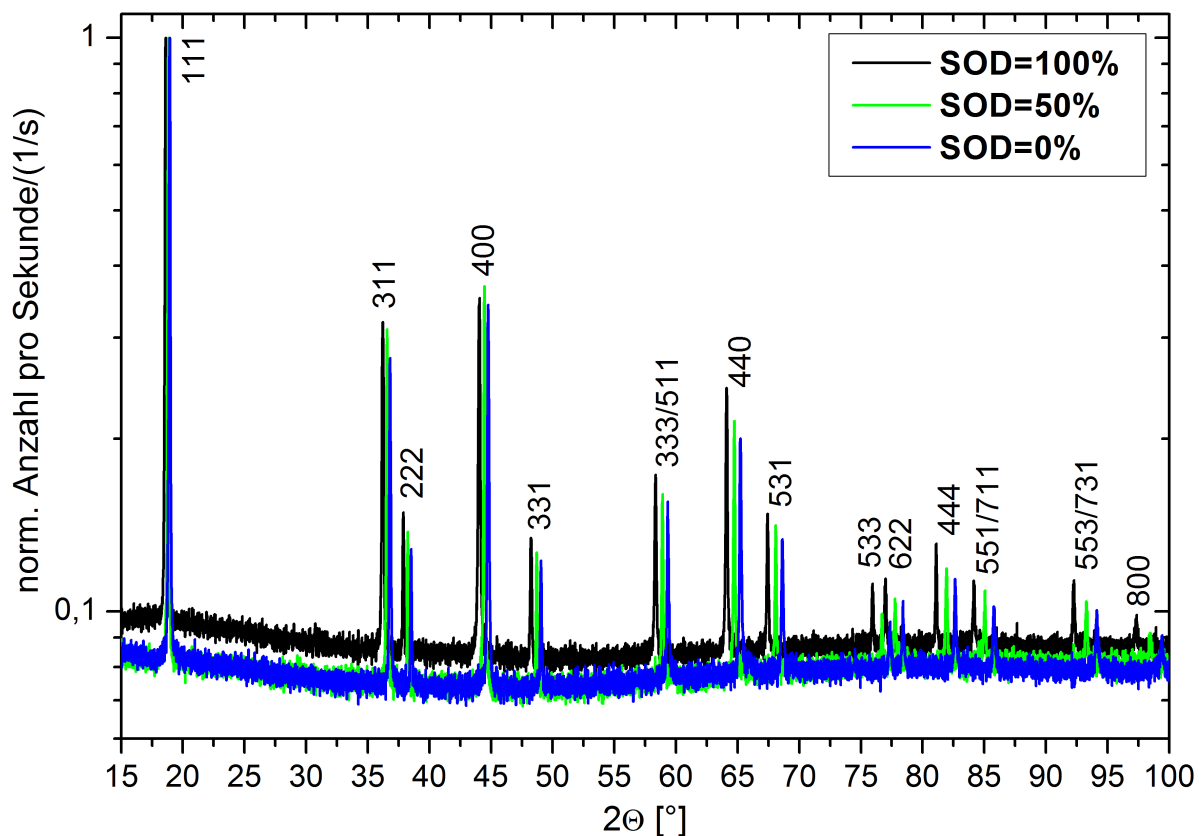


Abbildung 5.25

Darstellung der Θ - 2Θ Spektren der Kathoden. Eine sukzessive Verschiebung der Peaks zu größeren 2Θ -Winkel mit abnehmenden SOD ist deutlich erkennbar. Alle Peaks sind mit der Spinellstruktur der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ indizierbar.

angepasst⁵¹. Aus den Positionen $2\Theta_c$ der angepassten Pseudo-Voigt-Funktionen wurde mit der Bragg-Gleichung die Gitterkonstante a berechnet. Der gewichtete Mittelwert aus allen Positionen ist in Tabelle 5.7 für die drei Kathoden aufgelistet. Zwischen den drei Kathoden gibt es signifikante Unterschiede in den Gitterkonstanten.

Tabelle 5.7

Gitterkonstanten a des LMO in den drei Kathoden mit unterschiedlichem SOD.

SOD/%	100	50	0
$a/\text{Å}$	8,22(2)	8,15(2)	8,09(2)

5.5.2 Ergebnisse der Atomsondentomographie

Für den Li-Anteil in den zyklisierten Kathoden mit 0 % und 50 % SOD ist zu erwarten, dass ein deutlicher Unterschied zu dem Li-Anteil in den Proben des LMO-Ausgangsmaterials besteht. Aufgrund dessen lag der Fokus der Messungen auf der 0 % SOD-Kathode und es wurden zusätzlich Messungen aus der Kathode mit 50 % SOD durchgeführt.

Für 50 % SOD wurde eine Probe aus einem Partikel des Randbereichs der Kathode präpariert. In dem Rekonstruktionsvolumen sind keine Auffälligkeiten, wie eine inhomogene Li-Verteilung, auszumachen. In Abbildung 5.26 ist das axiale Profil abgebildet. Auch dieses Profil zeigt, dass die Verteilung in axialer Richtung homogen ist. Einzig der O-Anteil ist auf den ersten 100 nm etwas erhöht. Diese Abweichung ist deutlich geringer als die in Abbildung 5.12(a). Die Zusammensetzung aus der Atomsondentomographie ist in Tabelle 5.8 aufgelistet.

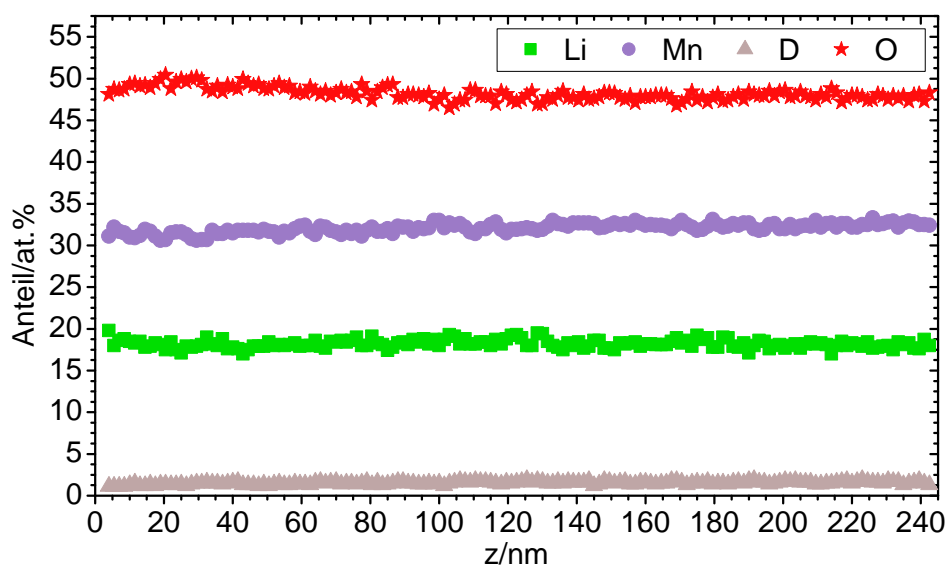
Von der Kathode aus der Testzelle mit 0 % SOD wurden Proben von zwei verschiedenen Partikeln untersucht. Der eine Partikel befand sich im Randbereich und der zweite Partikel wurde aus der Mitte der Kathode ausgewählt, wobei explizit ein kleinerer Partikel gewählt wurde. Der große Partikel, aus dem Randbereich der Kathode, hat eine gemessene Zusammensetzung, die hauptsächlich der Zusammensetzung entspricht, wie sie

Element	Li	Mn	D	O
Anteil/at. %	18,65(2)	32,24(2)	1,604(5)	47,51(2)
Verhältnis zu Mn+D	0,5511(7)	0,9526(9)	0,0474(2)	1,404(2)

Tabelle 5.8

Zusammensetzung für die Probe aus der 50 % SOD-Kathode.

⁵¹Verwendet wurde der 'Impulse Analyzer' des Programms *OriginPro 8.5G* mit Subtraktion eines kubischen Hintergrunds. Der Parameter w gibt die Halbwertsbreite der Funktion an und über den Parameter μ wird die Linearkombination aus Gaußfunktion und Lorentzfunktion eingestellt.

**Abbildung 5.26**

Darstellung des Zusammensetzungsprofils in axialer Richtung, innerhalb eines Zylindervolumens mit Radius von 5 nm entlang der Probenachse für die Probe aus der 50 % SOD-Kathode. Die Unsicherheiten 2σ der Daten nach der Statistik der Messung liegen im Bereich der dargestellten Datenpunktgrößen und sind deshalb nicht gezeigt.

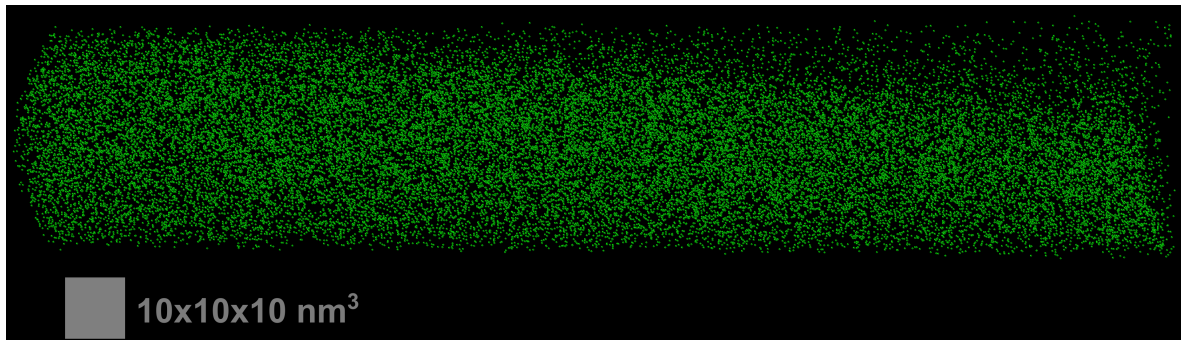
beim Ausgangsmaterial LiMn_2O_4 gemessen wurde. Bei einer Probe aus diesem Partikel zeigt das Rekonstruktionsvolumen einen kleinen Bereich mit geringerem Li-Anteil (vgl. Abb. 5.27(a)). Die Zusammensetzung der gesamten Probe ist in Tabelle 5.9 aufgelistet und weist ein Verhältnis von Li zu Mn und D von $0,6754(8)^{52}$ auf. Dieses Verhältnis ist größer als das des Ausgangsmaterials (vgl. Tab. 5.2). Abbildung 5.27(b) zeigt den gleichen Ausschnitt des rekonstruierten Volumens, wie in Abbildung 5.27(a) gezeigt, nur in diesem Fall sind die detektierten Ga-Atome dargestellt. In dem Bereich mit geringerem Li-Anteil ist der Anteil von Ga erhöht. Abbildung 5.28 zeigt die quantitative Analyse senkrecht über die Grenzfläche in Abbildung 5.27(a) und 5.27(b) hinweg. Ab 15 nm sinkt

Element	Li	Mn	Dotierung	O
Anteil/at.%	22,52(2)	31,78(2)	1,555(5)	44,14(2)
Verhältnis zu Mn+D	0,6754(8)	0,9534(9)	0,0466(2)	1,324(2)

Tabelle 5.9

Zusammensetzung der Probe aus dem Randbereich der zyklerten Elektrode mit 0 % SOD.

⁵²Weitere Proben aus dem gleichen Partikel hatten ein Verhältnis von Li zu Mn und D von $0,5888(8)$, was dem des Ausgangsmaterials entspricht (vgl. Tab. 5.2).



(a) Li.



(b) Ga.

Abbildung 5.27

Ausschnitt der Rekonstruktion der Probe aus dem Randbereich der Kathode mit 0% SOD. Dargestellt sind jeweils nur Li und Ga. In dem gleichen Bereich der Rekonstruktion, in dem der Anteil von Li abfällt, steigt der Anteil von Ga an. Eine qualitative Auswertung dieses Bereichs ist in Abbildung 5.28 dargestellt.

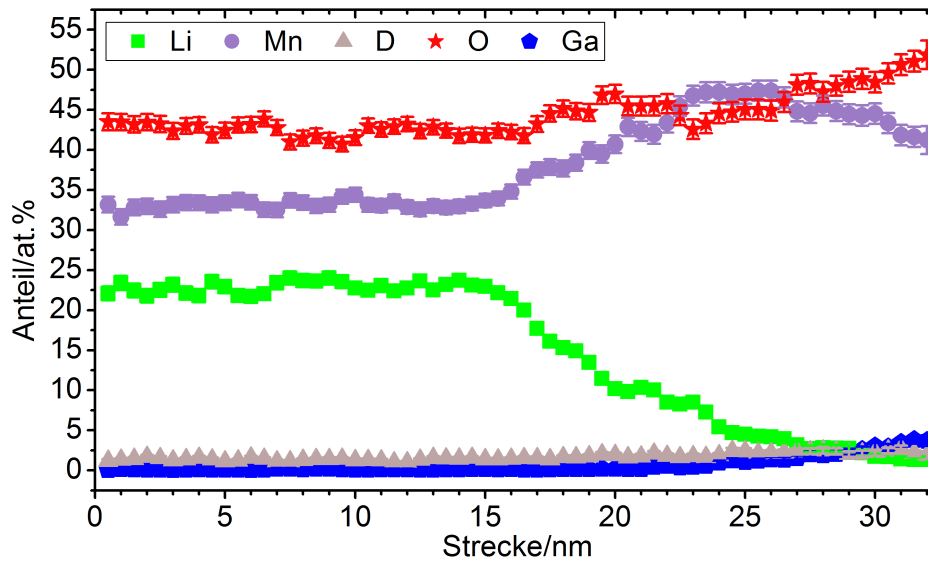


Abbildung 5.28

Darstellung des Zusammensetzungsprofils senkrecht zur Grenzfläche, die sich in der Verteilung von Li in Abbildung 5.27(a) abzeichnet. Die Beschreibung der Verläufe der einzelnen Anteile befindet sich im Text. Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten 2σ aus der Statistik der Messung dar.

der Li-Anteil stark ab und fällt bis 32 nm unter das Niveau der Dotierung. Der Anteil von Ga steigt ab der Distanz von 21 nm signifikant an und übersteigt ab 30 nm sowohl den Anteil von Li, wie auch den des Dotierelements.

Die Probe, präpariert aus einem kleineren Partikel mittig aus der Kathode, zeigt zwei unterschiedliche Bereiche. In den TEM-Ergebnissen sind die beiden Bereiche besonders bei der Betrachtung zweier Dunkelfeldaufnahmen, wie in Abbildung 5.29 gezeigt, zu erkennen. Abbildung 5.30 zeigt das zugehörige Beugungsbild der Probe, in dem die beiden Beugungsreflexe für die Dunkelfeldbilder markiert sind. Im Beugungsbild zeigt sich die Überlagerung der Beugungsbilder beider Bereiche. Der Reflex (b) hat einen etwas geringeren Abstand zum Reflex des Nullstrahls als der Reflex (a). Im Hellfeldbild in Abbildung 5.29 ist ein Kontrast zwischen den beiden Bereichen zu erkennen. Da die Grenzfläche zwischen den beiden Bereichen nicht parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet ist, gibt es in der Aufnahme einen kontinuierlichen Übergang ihnen. Am Apex der Probe ist eine Stufe zu erkennen. Bei der Stufe beginnt die eigentliche Probe des LMO, der Fortsatz ist FIB-Pt, das bei der Präparation nicht vollständig entfernt wurde. Die Grenzfläche zwischen den beiden Bereichen lässt sich aus den beiden Dunkelfeldbildern auf den Bereich zwischen 100 nm bis 200 nm vom Apex entfernt eingrenzen und läuft in diesem Intervall vom oberen Rand der Probe diagonal zum unteren Rand der Probe. Diese Zweiteilung der Probe findet sich auch in der Rekonstruktion wieder.

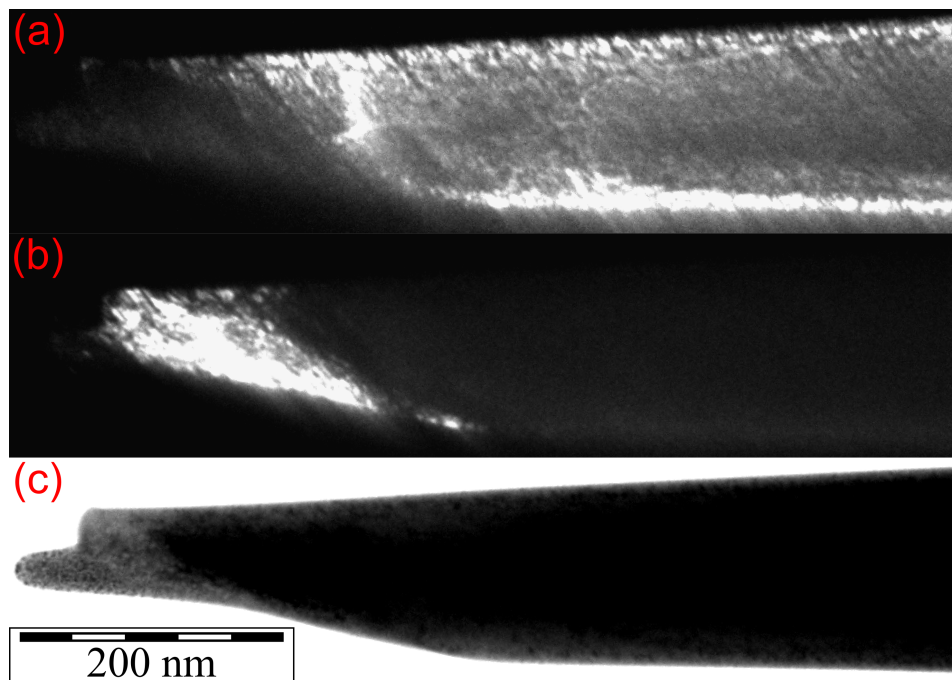
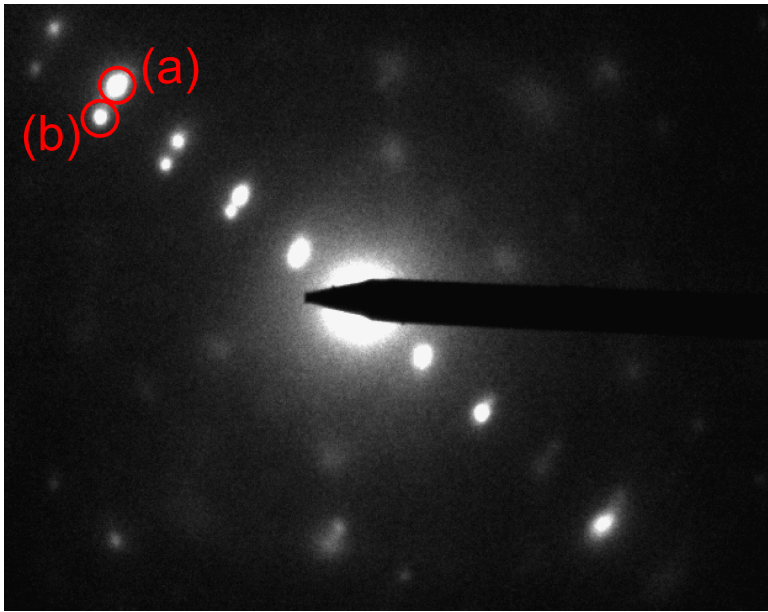


Abbildung 5.29

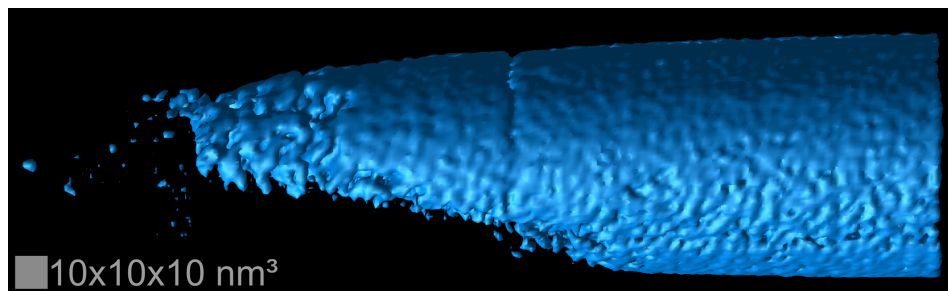
Darstellung von zwei TEM-Dunkelfeldbildern (a), (b) und einer TEM-Hellfeldaufnahme (c). Das zugehörige Beugungsbild ist in Abbildung 5.30 gezeigt, in dem auch die beiden verwendeten Reflexe für die Dunkelfeldbilder (a) und (b) markiert sind. Es sind zwei Bereiche verschiedener Struktur oder Orientierung zu erkennen, was auch durch das Beugungsbild gestützt wird. Die eigentliche Probe, das LMO, beginnt an der Stufe, die im Hellfeldbild zu sehen ist. Der Fortsatz darauf besteht aus FIB-Pt, das bei der Präparation deponiert und nicht vollständig abgetragen wurde (vgl. Abschn. 3.4.2).

**Abbildung 5.30**

Beugungsbild zu den Hell- und Dunkelfeldbildern in Abbildung 5.29. Die Reflexe für die beiden Dunkelfeldbilder sind entsprechend markiert.

In Abbildung 5.31 ist eine Isokonzentrationsfläche von Li gezeigt. Mit einer diagonal durch die Probe verlaufenden Grenzfläche wird der vordere Bereich, mit einer niedrigen Li-Konzentration, vom hinteren Bereich der Probe, mit höherer Li-Konzentration, getrennt.

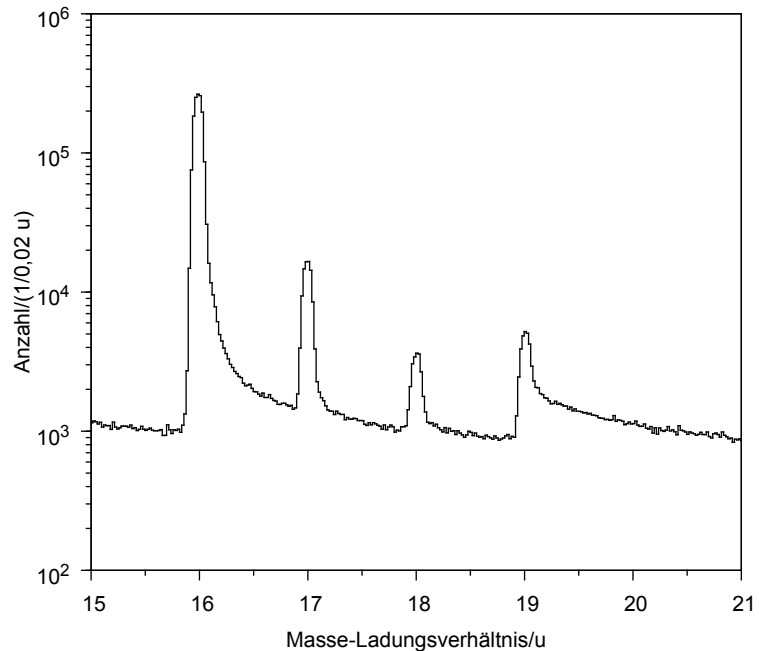
Gegenüber allen anderen Proben zeigt das Massenspektrum dieser Probe eine Besonderheit: Der Peak bei einem Masse-Ladungsverhältnis von $m/n = 19$ u ist größer als der von $m/n = 18$ u (vgl. Abb. 5.32), was in allen anderen Fällen umgekehrt war. Der Anteil der Ionen dieses Masse-Ladungsverhältnisses an der gesamte Probe ist mit 0,81 at.% sehr gering. Bei Betrachtung der räumlichen Verteilung dieser Ionen ergibt sich ein ähnli-

**Abbildung 5.31**

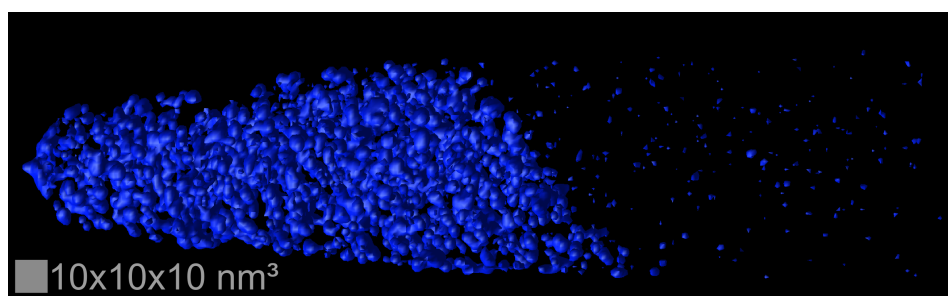
Darstellung der Isokonzentrationsfläche von Li für die Dichte von 7 nm^{-3} . Im direkten Apexbereich ist der Li-Anteil geringer und durch eine schräge Grenzfläche von dem Bereich mit hohem Li-Anteil getrennt. Eine quantitative Analyse senkrecht zu dieser Grenzfläche ist in Abbildung 5.35 dargestellt.

Abbildung 5.32

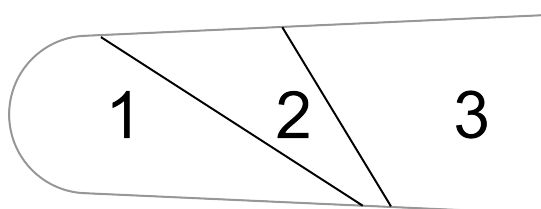
Ausschnitt aus dem Massenspektrum für den Bereich von 15 u bis 16 u. In diesem Bereich liegen die Masse-Ladungsverhältnisse der Ionen $^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{OH}^+$, $^{16}\text{OH}_2^+$ und $^{16}\text{OH}_3^+$ bei 16 u, 17 u, 18 u und 19 u respektive. Es ist deutlich sichtbar, dass der Peak bei 19 u größer ist als der bei 18 u. Der Peak ist eine Besonderheit für diese Probe, da er sonst kleiner als der Peak bei 18 u ist (vgl. Abb. 5.10).



ches Bild, wie für Li. Die Darstellung einer Isokonzentrationsfläche für diese Ionen ist in Abbildung 5.33 zu sehen. Sie zeigt, dass im vorderen Bereich der Probe eine erhöhte Konzentration der Ionen mit $m/n = 19$ u vorliegt und im hinteren Bereich eine geringere Konzentration. Eine diagonale Grenzfläche trennt auch in diesem Fall die beiden Teile voneinander ab. Im vorderen Bereich ist die Verteilung der Ionen mit $m/n = 19$ u nicht homogen. Die räumliche Verteilung ist geprägt von einzelnen Punkten mit einer hohen Dichte. Der Anteil der Ionen mit dem Masse-Ladungsverhältnis von $m/n = 19$ u steigt in diesen Clustern auf bis zu 20 at.% an. Beim Vergleich der beiden Abbildungen der Isokonzentrationsflächen von Li (Abb. 5.31) und den Ionen mit $m/n = 19$ u (Abb. 5.33) zeigt sich, dass die Bereiche mit hoher und niedriger Konzentration für die beiden Abbildung nicht zusammenfallen. Die Grenzflächen dazwischen unterscheiden sich in ihrer Lage und Ausrichtung. Es gibt demnach in der Probe insgesamt drei Bereiche, die in Abbildung 5.34 schematisch skizziert sind. Im ersten und vordersten Bereich ist die Li-Konzentration niedrig und die der Ionen mit $m/n = 19$ u hoch. Bereich 2 zeichnet sich durch eine hohe Konzentration beider Ionen aus. Im hintersten und dritten Bereich ist die Konzentration von Li hoch und die der Ionen mit $m/n = 19$ u niedrig. Diese drei Bereiche wurden einzeln aus dem Rekonstruktionsvolumen extrahiert und analysiert. In Tabelle 5.10 sind die Zusammensetzungen der drei Bereiche aufgelistet. Für den Li-Anteil ist eine stetige Erhöhung über die drei Bereiche zu erkennen. Hingegen sinkt der Anteil der Ionen mit $m/n = 19$ u ab. Da die beiden Grenzflächen zwischen den drei Probenbereichen nicht gleich ausgerichtet sind, kann ein Zusammensetzungsprofil immer

**Abbildung 5.33**

Darstellung der Isokonzentrationsfläche des Peaks bei 19 u für die Dichte von 1 nm^{-3} . Eine hohe Konzentration ist im vorderen Bereich der Probe zu sehen. Die räumliche Verteilung ist dabei nicht homogen.

**Abbildung 5.34**

Skizze zu den drei verschiedenen Bereichen in der Probe. Die Grenzfläche zwischen 1 und 2 ist in Abbildung 5.31 durch die Darstellung der Isokonzentrationsfläche von Li zu sehen und die Grenzfläche zwischen Bereich 2 und 3 ist in der Isokonzentrationsfläche der Ionen mit einem Masse-Ladungsverhältnis von 19 u zu erkennen (vgl. Abb. 5.33).

	Element	Li	Mn	D	O	$m/n = 19 \text{ u}$
1	Anteil/at. %	5,64(3)	44,76(7)	2,31(2)	47,29(7)	1,49(2)
	Verhältnis zu Mn+D	0,1198(7)	0,951(3)	0,0491(5)	1,005(3)	-
2	Anteil/at. %	17,84(4)	35,86(5)	2,01(2)	44,29(6)	1,08(2)
	Verhältnis zu Mn+D	0,471(2)	0,947(2)	0,0531(6)	1,170(3)	-
3	Anteil/at. %	20,50(3)	34,38(3)	1,701(8)	43,42(3)	0,419(4)
	Verhältnis zu Mn+D	0,568(1)	0,953(2)	0,0471(3)	1,203(2)	-
ges.	Anteil/at. %	17,10(2)	36,65(3)	1,883(6)	44,37(3)	0,811(4)
	Verhältnis zu Mn+D	0,4438(7)	0,951(2)	0,0489(2)	1,151(2)	-

Tabelle 5.10

Zusammensetzung der Probe für 0% SOD. In der Angabe für die gesamte Probe sind die Übergangsbereiche zwischen den Bereichen mit berücksichtigt, die in den Analysen der einzelnen Bereiche ausgespart wurden. Für die Angaben von Li, Mn, D und O wurden die Anteile von den Ionen mit einem Masse-Ladungsverhältnis von $m/n = 19 \text{ u}$ nicht berücksichtigt. Hingegen wurden für die Angaben für $m/n = 19 \text{ u}$ alle fünf Elemente berücksichtigt. Für $m/n = 19 \text{ u}$ ist es daher nicht sinnvoll ein Verhältnis zu Mn+D anzugeben. Die Unsicherheiten der Anteile geben 2σ nach der Statistik der Messung an.

nur senkrecht zu einer der beiden Grenzflächen erstellt werden. Abbildung 5.35 zeigt das Profil senkrecht zur Grenzfläche zwischen dem ersten und zweiten Bereich, sodass die Grenzfläche zwischen dem zweiten und dritten Bereich schärfer sein könnte, als hier dargestellt.

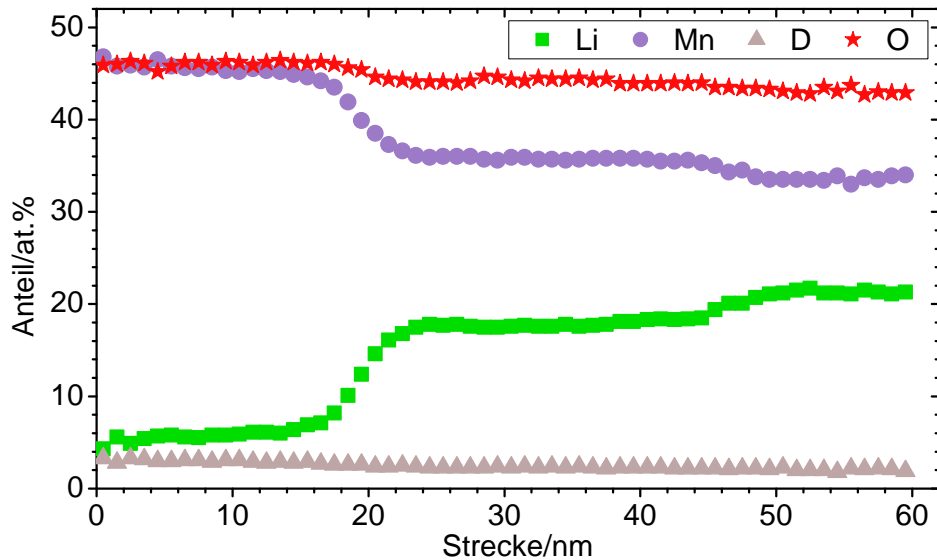


Abbildung 5.35

Darstellung des Zusammensetzungsprofils senkrecht zur Grenzfläche, wie sie in Abbildung 5.31 zu sehen ist. Dargestellt sind die Anteile der Elemente innerhalb eines Zylinders mit einem Radius von 25 nm. Zwischen den Untervolumen besteht keine Überlappung. Der Anstieg des Li-Anteils bei 20 nm korreliert mit der Grenzfläche aus Abbildung 5.31, was dem Übergang von Bereich 1 in Bereich 2 entspricht. Entsprechend korreliert der Anstieg bei 50 nm mit der Grenzfläche, wie sie in Abbildung 5.33 zu sehen ist und den Übergang von Bereich 2 in Bereich 3 darstellt. Die Unsicherheiten 2σ der Daten nach der Statistik der Messung liegen im Bereich der dargestellten Datenpunktgrößen und sind deshalb nicht gezeigt.

6 Diskussion

Die Ergebnisse werden in gleicher Reihenfolge wie in Kapitel 5 behandelt. Dabei werden die Ergebnisse in Hinblick auf die Li-Mobilität und die Relevanz für Batterien diskutiert.

6.1 Transport von Lithium bei 30 K

Um eine verlässliche Charakterisierung von LMO mit der Atomsondentomographie zu erzielen, muss der Einfluss der Messbedingungen auf das Material verstanden werden. Von besonderem Interesse ist dabei das Li-Verhalten. Als Aktivmaterial in Batteriekathoden eingesetzt, ermöglicht LMO eine entsprechende Mobilität der Li⁺-Ionen. Eine solche Mobilität und damit Veränderung des Materials ist für die Charakterisierung hinderlich und sollte vermieden werden. Zum Verständnis des Einflusses der Messbedingungen auf den Li-Transport wurde ein Experiment durchgeführt, dessen Ergebnisse in Abschnitt 5.1.2 zusammengefasst sind und in dem folgenden Abschnitt diskutiert werden.

Wie in Abschnitt 5.1.2 gezeigt, nimmt der Fluss der Elemente bei konstanter Basisspannung mit der Zeit ab. Diese Abnahme ist durch den positiven Schaftwinkel der Probe erklärt. Durch die Feldverdampfung der Oberflächenatome am Apex der Probe und dem positiven Schaftwinkel, vergrößert sich mit der Zeit der Apexradius R . Durch den größer werdenden Apexradius und der konstanten Basisspannung, sinkt nach Gleichung 2.7 die Feldstärke am Apex nach der Proportionalität

$$F \propto \frac{1}{R}$$

ab. Damit verringert sich auch der gemessene Feldverdampfungsfluss (Abschn. 2.3.3). Aus Gleichung 2.14 folgt mit den Gleichungen 2.7 und 2.15 der detektierte Fluss

$$J_D = C \cdot R^2 \cdot \exp\left(\frac{B}{R}\right)$$

in Abhängigkeit des Apexradius, mit den beiden Konstanten

$$C = \frac{A_D Q J_{FV}^0 \gamma^2}{L^2} \exp\left(-\frac{Q_0}{2k_B T}\right) \quad ; \quad B = \frac{U Q_0}{2k_B T \beta_{FV}} \quad . \quad (6.1)$$

Je größer der Apexradius wird, desto mehr Atome müssen von der Oberfläche verdampft werden, um eine konstante Änderung des Apexradius zu erlangen. Zusätzlich verringert sich der Fluss durch die abnehmende Feldstärke, was wiederum zu einer langsameren Änderung des Apexradius führt. Die Abnahme des Flusses und die Zunahme des Apexradius beeinflussen sich somit gegenseitig und die Änderung des Radius wird demnach mit der Zeit stetig langsamer. Durch diese zeitliche Abnahme fällt der gemessene Feldverdampfungsfluss, siehe Abbildung 5.3, nur anfänglich entsprechend der Gleichung 6.1 ab. Im Zeitverlauf wird die Änderung geringer und der tatsächliche Verlauf ist immer weiter von dem der Gleichung 6.1 entfernt.

Sollte es einen signifikanten Li-Fluss bei 30 K und einer Pulsenergie von 27,5(4) nJ bei einer Wellenlänge von 355 nm geben, so würde Li zum Apex transportiert und der Feldverdampfungsfluss von Li würde langsamer Abfallen als der Fluss der anderen Elemente. Die Unterschiede im Feldverdampfungsfluss der Elemente lassen sich besser in der normierten Auftragung in Abbildung 5.4 sehen. Anhand des Verlaufs für O lassen sich die Ergebnisse in die beiden Bereiche vor und nach einer Zeit von 20 h einteilen. Die beiden Bereiche entstehen durch zwei gegensätzliche Effekte, die Einfluss auf den Feldverdampfungsfluss von O haben. Zu Anfang fällt das Feld am Apex, wie oben beschrieben, besonders schnell ab und für O ist bekannt, dass der gemessene Anteil sensibel von der Feldstärke abhängt [80]. O ist gegenüber vielen anderen Elementen nur schwer feldverdampfbar und wird daher in Oxiden oft nur defizitär nachgewiesen. Die geringe Nachweiswahrscheinlichkeit von O kann auf die folgenden Faktoren zurückgeführt werden: die hohe Elektronegativität, Dissoziation von molekular feldverdampften Spezies nahe des Apex [109] oder auf das Desorbieren von neutralen Spezies [80]. Diese Desorption kann zum Beispiel durch die Ansammlung und Anreicherung von O an der Apexoberfläche, durch bevorzugte Feldverdampfung der anderen Elemente bedingt sein. In Folge bildet sich neutrales O₂, das von der Oberfläche desorbiert [110]. Die ersten 20 h sind von der starken Änderung des O-Flusses geprägt. Der Anstieg des normierten Flusses von Li und Mn im gleichen Zeitraum kann durch die Abnahme des O-Flusses erklärt werden. Der Fluss von O sinkt in diesem Zeitraum deutlich schneller als der von Li und Mn, was zu einem Anstieg von Li und Mn im normierten Fluss führt.

Der Anstieg des normierten Flusses von O ab 20 h ist durch einen Antransport von O bedingt. Es ist nicht zu erwarten, dass O in der Probe mobil ist und es einen anderen Ursprung für den zusätzlichen O geben muss. Bei einem Hintergrunddruck von ca. 1×10^{10} mbar ergibt sich für eine typische Apexoberfläche der Probe von 5×10^3 nm² eine Auftreffrate nach der *Hertz-Knudsen* Gleichung von 2×10^4 Moleküle/h für O₂ oder

H₂O. Unter der Berücksichtigung, dass der partielle Hintergrunddruck der Spezies mit O geringer ist als der absolute Hintergrunddruck und dass nicht alle Moleküle auf der Oberfläche adsorbieren, stellt diese Auftreffrate nur eine obere Abschätzung dar [106]. Nach Abzug einer Konstanten von 4500 h^{-1} vom Feldverdampfungsfluss von O ergibt sich in der normierten Auftragung eine Konstante für lange Zeiten (vgl. Abb. 6.1). Der

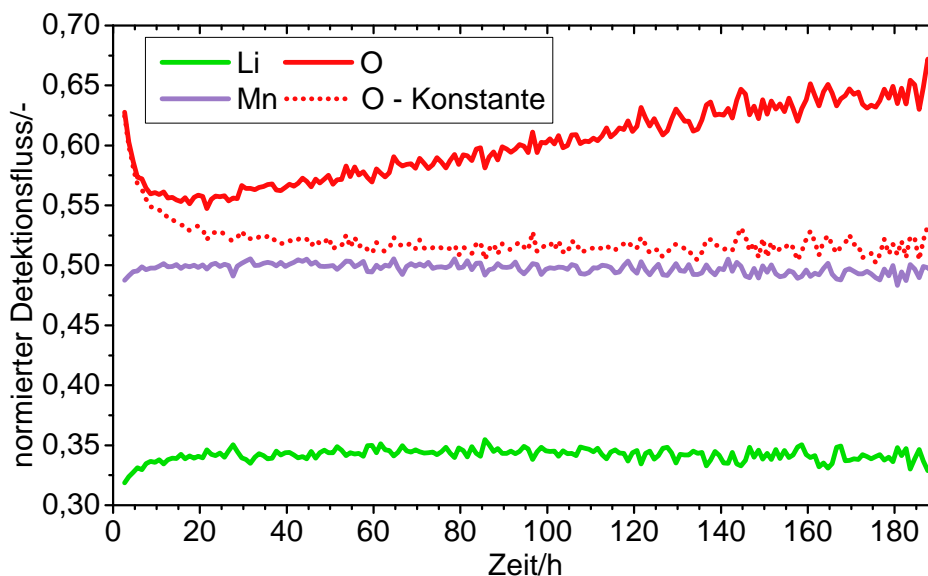


Abbildung 6.1

Normierte Auftragung des gemessenen Feldverdampfungsflusses der Elemente gegenüber der Zeit, wie in Abbildung 5.4. Zusätzlich wurde ein konstanter Wert von 4500 h^{-1} vom O-Fluss abgezogen und mit aufgetragen. Damit ergibt sich für alle drei Elemente ein konstanter normierter Fluss für lange Zeiten. Der Ursprung des zusätzlichen Flusses von 4500 h^{-1} für O wird im Text beschrieben.

konstante Anstieg des O-Flusses mit der Zeit von 4500 h^{-1} ist demnach durch den Antransport von O aus der Gasphase und anschließender Reaktion und Feldverdampfung erklärt. Gegenüber der Abnahme des Feldverdampfungsflusses durch die abnehmende Feldstärke wird der Fluss von 4500 h^{-1} aus der Gasphase ab etwa 20 h signifikant. Hätte es einen Fluss von Li in der Probe zum Apex gegeben, wäre für den Li-Feldverdampfungsfluss ein Anstieg wie bei O zu erwarten. Li ist mit einer Feldverdampfungsstärke von 14 V nm^{-1} [59, S. 492] das Element in LMO, das am leichtesten feldverdampft wird. Diese geringe Feldverdampfungsstärke wird auch aus dem Massenspektrum bei Raumtemperatur (Abb. 5.1) ersichtlich. Dort feldverdampft Li bei Bedingungen unter denen Mn und O nicht feldverdampft werden, da nur Li im Spektrum zu sehen ist. Im Falle eines Transports von Li im Material wird dieses auch feldverdampft, sodass ein Fluss in der Probe auch im Feldverdampfungsfluss messbar wäre. Eine signifikante Mobilität von Li bei den Parametern 30 K Proben temperatur, 355 nm Wellenlänge und einer Pulsenergie von $27,5(4) \text{ nJ}$, ist somit auszuschließen.

Werden alle normierten Feldverdampfungsflüsse in Abbildung 5.4 (Abb. 6.1) addiert, so steigt die Summe ab der Zeit von 20 h stetig an. Dieser Anstieg zeigt, dass im Verhältnis eine ansteigende Anzahl der Events molekulare sein müssen. Abbildung 6.2 zeigt genau diesen Zusammenhang des ansteigenden Anteils aus molekularen Events mit der Zeit. Das Verhältnis des Anteils von Mn und O aus molekularen Events, wie Mn_xO_y , zu den

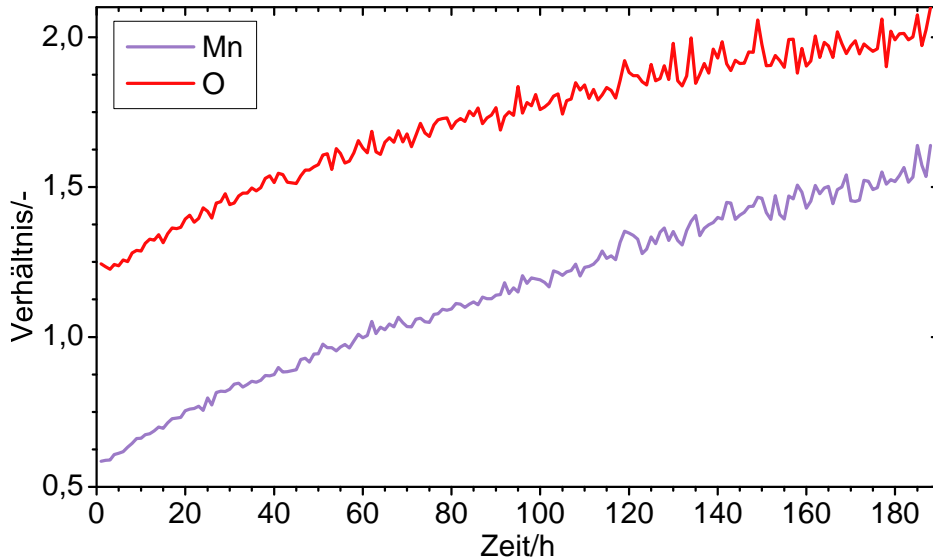


Abbildung 6.2

Auftragung der Verhältnisse der Anteile von Mn und O aus komplexen Molekülen (Mn_xO_y^z) zu dem Anteil aus elementreinen Events (Mn^+ , Mn^{2+} , O^+ , O_2^+) gegenüber der Zeit. Mit der Zeit nimmt der Anteil aus komplexen Molekülen weiter zu.

Anteilen aus den elementreinen Events (Mn^+ , Mn^{2+} , O^+ , O_2^+), steigt für beide Elemente an. Die Zunahme im normierten Fluss des O geht somit auf komplexe Moleküle (Mn_xO_y) zurück und der O aus dem Restgas erleichtert die Feldverdampfung der Komplexe, gegenüber dem Fall ohne Einfluss des O aus dem Restgas. Moleküle wie Mn_xO_y haben demnach im Zusammenspiel mit dem O aus dem Restgas eine niedrigere Feldverdampfungsfeldstärke gegenüber Mn^+ , Mn^{2+} , O^+ und O_2^+ .

Die Ergebnisse zeigen, dass es unter den Analysebedingungen von 355 nm Wellenlänge Laserpulse mit 27,5(4) nJ Pulsenergie und einer Basistemperatur von 30 K keinen signifikanten Transport von Li gibt. Eine Veränderung der Probe durch die Mobilität von Li ist damit ausgeschlossen und die Charakterisierung des Materials unter statischen Bedingungen möglich.

6.2 Einfluss der Pulsenergie

Die Messbedingungen bei der Atomsondentomographie haben sowohl Einfluss auf die Ergebnisse, wie auch auf deren Qualität. Über die verwendete Pulsenergie werden das Signal-Rauschverhältnis, die Zusammensetzung und auch die räumliche Verteilung der einzelnen Atome im rekonstruierten Volumen beeinflusst. Unter diesen Randbedingungen muss die ideale Pulsenergie für die Analyse von LMO gefunden werden.

Einfluss auf das Signal-Rauschverhältnis

Für jede der verwendeten Pulsenergien wurde von der Messsoftware die Basisspannung so eingestellt, dass ein konstanter Feldverdampfungsfluss gemessen wird (vgl. Abschn. 4.1.2). Der am Detektor gemessene Feldverdampfungsfluss hängt von der Feldstärke und der Temperatur, wie in Gleichung 2.14 dargestellt, ab. Durch eine niedrigere Pulsenergie sinkt die mittlere Temperatur (vgl. Abschn. 2.3.4) der Spitze ab und somit auch der Feldverdampfungsfluss. Dieser Abfall des Flusses wird durch eine Erhöhung der Basisspannung und damit der Feldstärke kompensiert. Mit der höheren Feldstärke steigt der statische Feldverdampfungsfluss, also der Fluss, welcher auch ohne Laserpulse gemessen würde, an. Die durch den statischen Fluss detektierten Events sind nicht mit den Laserpulsen und damit der Flugzeitmessung korreliert. Somit steigt das Rauschniveau an. Gleichzeitig sinkt der Fluss von Events, die durch den Laserpuls ausgelöst werden und das Signal-Rauschverhältnis nimmt dementsprechend ab. Diese Abnahme ist in Abbildung 5.6 auch experimentell für Pulsenergien kleiner als 14,6(2) nJ zu sehen. Andere Quellen für Rauschen im Massenspektrum, wie zum Beispiel das der Elektronik, sind nicht von der Pulsenergie oder der Feldstärke beeinflusst. Ihr Einfluss auf das Spektrum nimmt somit mit sinkender statischen Feldverdampfung zu. Durch die Erhöhung des Gesamtflusses der Messung lässt sich der Einfluss dieses Rauschens minimieren. Der höhere Fluss führt aber wiederum zu Problemen in der Datenverarbeitung, wie in Abschnitt 2.3.4 erklärt wurde.

Mit steigender Pulsenergie steigt auch die durch den Laserpuls erzeugte maximale Temperatur am Apex. Dadurch vergrößert sich der Zeitraum, in dem die Temperatur über der Schwelle für einen signifikanten Feldverdampfungsfluss ist. Hierdurch kommt es zu einer breiteren Verteilung der Flugzeiten der einzelnen Ionen und dadurch zur breiteren Verteilung im Massenspektrum. Die Breiten der Massenfenster sind für die einzelnen Peaks im Massenspektrum starr definiert.⁵³ Dadurch kommt es bei einer breiteren Verteilung

⁵³Die Definition des Signal-Rauschverhältnisses über die Anteile innerhalb und außerhalb der Massenfenster ist keine übliche Definition für ein Signal-Rauschverhältnis, spiegelt aber die praktische Verwertbarkeit der gemessenen Daten in der Auswertung wieder. Jedes Event, das außerhalb eines Massenfensters liegt, trägt nicht zur weiteren Auswertung bei. Die darin enthaltenen Informationen sind verloren.

dazu, dass mit steigender Pulsenergie eine zunehmende Anzahl an Events statt innerhalb, außerhalb der Massenfenster liegen. Hierdurch fällt das Signal-Rauschverhältnis wieder ab. Dieser Abfall ist in den experimentellen Daten (Abb. 5.6) ab einer Pulsenergie von 27,5(4) nJ zu beobachten.

Abbildung 6.3 zeigt die Peakbreite des größten Peaks im Massenspektrum bei verschiedenen Höhen, bezogen auf das Maximum. Hierbei ist zu beobachten, dass die Peaks vor allem in den unteren Bereichen ihre Breite in Abhängigkeit der Pulsenergie verändern. Die größte absolute Veränderung unter den Messpunkten gibt es bei einer Höhe von 1 %

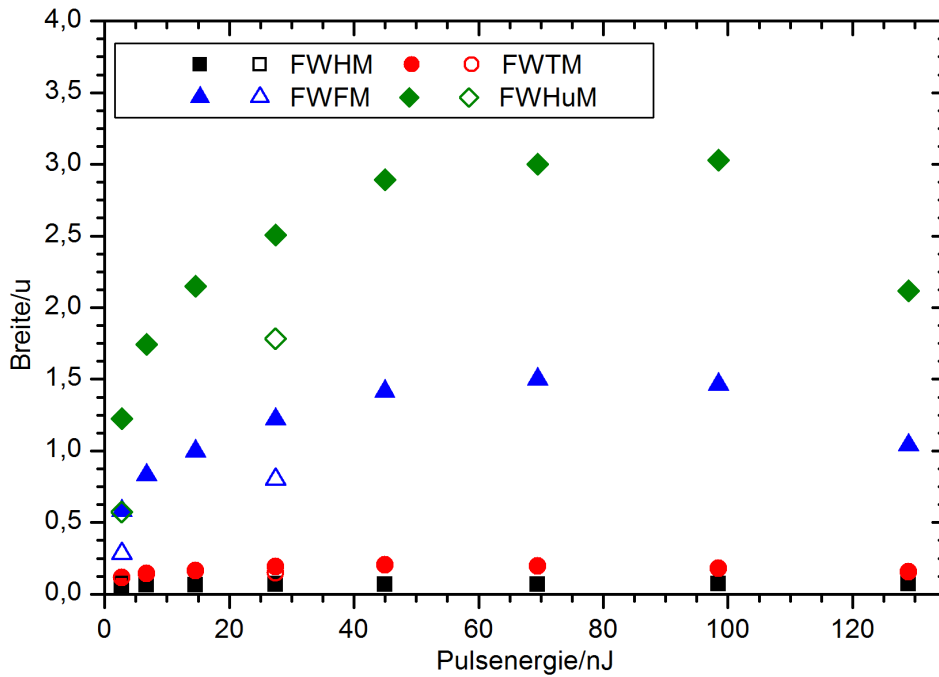


Abbildung 6.3

Auftragung der Peakbreite bei verschiedenen Höhen für den ${}^7\text{Li}^+$ -Peak gegenüber der Pulsenergie. Die Höhen sind wie folgt definiert: 50 % (FWHM), 10 % (FWTM), 2 % (FWFM), 1 % (FWHuM), jeweils bezogen auf das Maximum des ${}^7\text{Li}^+$ -Peaks. Über eine lineare Interpolation zwischen den beiden Masse-Ladungsverhältnissen, welche die gesuchte Anzahl an Events umgeben, wurde die Breite berechnet. Die ausgefüllten Symbole stellen die Messpunkte und die offenen Symbole die Kontrollpunkte dar, wie sie in Abschnitt 5.1.4 eingeführt wurden.

des Maximums. Hierbei ist auch zu erkennen, dass die Peakbreiten mit steigender Pulsenergie auf einem Niveau stagnieren und dann wieder abnehmen. Einzig für die Breite bei 50 % steigt diese mit der Pulsenergie an und die beiden Kontrollpunkte haben die größten Breiten. Dies zeigt, dass der Peak nicht nur breiter wird, sondern auch seine Form ändert. Die Änderungen der Breite und Form sorgen dafür, dass der Abfall des Signal-Rauschverhältnisses in Abbildung 5.6 für größer werdende Pulsenergien stagniert

und ab 129,0(5) nJ sogar wieder steigt. Warum die Peakbreite mit steigender Pulsenergie wieder abnimmt, ist nicht eindeutig zu klären. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Pulsenergie nicht ausschlaggebend ist, sondern die Probe selbst. Die Messung mit der größten Pulsenergie wurde am Ende der Messreihe durchgeführt und die Probe hat bis dahin eine Veränderung durch die Feldverdampfung durchzogen. Der Absorptionsmechanismus in der Atomsonde ist für LMO bei der Wellenlänge von 355 nm unbekannt. Sowohl die Form der Proben, wie auch das anliegende elektrische Feld können die Absorptionseigenschaften signifikant beeinflussen. Es ist unklar, ob die Laserpulsenergie an der Oberfläche oder im Volumen der Proben absorbiert wird und lokale Absorptionsmaxima [107, 108] können eine Rolle spielen. Der Absorptionsmechanismus kann somit zu dem unerwarteten Verhalten des Signal-Rauschverhältnisses bei hohen Pulsenergien führen. Dass es einen Einfluss der Probe gab, wird durch die unterschiedlichen Peakbreiten zwischen den Messpunkten und Kontrollpunkten bei 2,8(2) nJ und 27,5(4) nJ unterstützt (vgl. Abb. 6.3). Bei den Kontrollmessungen lagen die Breiten, bis auf die Breite bei 50 %, unterhalb der Messpunkte.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich das Fazit ziehen, dass, abgesehen von dem Signal-Rauschverhältnis bei 129,0(5) nJ, die ideale Laserpulsenergie nach Abbildung 5.6 im Bereich von 15 nJ bis 28 nJ liegt.

Einfluss auf die Zusammensetzung

Der abnehmende Anteil von O mit steigender Pulsenergie in Abbildung 5.7 ist aus der Literatur bekannt. Mit steigender Pulsenergie wird die Temperatur der Probe im Schnitt höher und nach Gleichung 2.14 muss für einen konstanten Fluss⁵⁴ die Feldstärke abnehmen. Diese Abnahme der Feldstärke bedingt den sinkenden Anteil von O, wie es im vorherigen Abschnitt 6.1 schon diskutiert wurde.

Für Li und Mn steigt der Anteil mit steigender Pulsenergie zunächst an. Dieser Anstieg ist durch den Abfall des O-Anteils zu erklären, der dadurch kompensiert wird. Das Verhältnis von Li zu Mn variiert im Bereich bis 69,5(5) nJ Pulsenergie nur geringfügig um 4,5 %. Der zu größeren Pulsenergien anschließend signifikant ansteigende Anteil von Li, lässt die Anteile der anderen Elemente absinken. Im Fall von O ist der Abfall noch stärker. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Der Anstieg des Li-Anteils ist durch einen signifikant erhöhten Li-Fluss in der Probe bedingt. Die durch den Laserpuls eingebrachte Energie steigert die Proben temperaturen derart, dass die Mobilität der Li⁺-Ionen stark erhöht ist. Bei der Änderung der Pulsenergie auf 129,0(5) nJ wurde beobachtet, dass der Feldverdampfungsfluss direkt im eingestellten Regelbereich war, ohne die Basisspannung anzuheben, wie es bei den niedrigeren Pulsenergien notwendig war. Hierbei wurde nur Li detektiert, ähnlich zu den Messungen bei Raumtemperatur

⁵⁴Die Messung wurde mit einem konstanten Fluss durchgeführt.

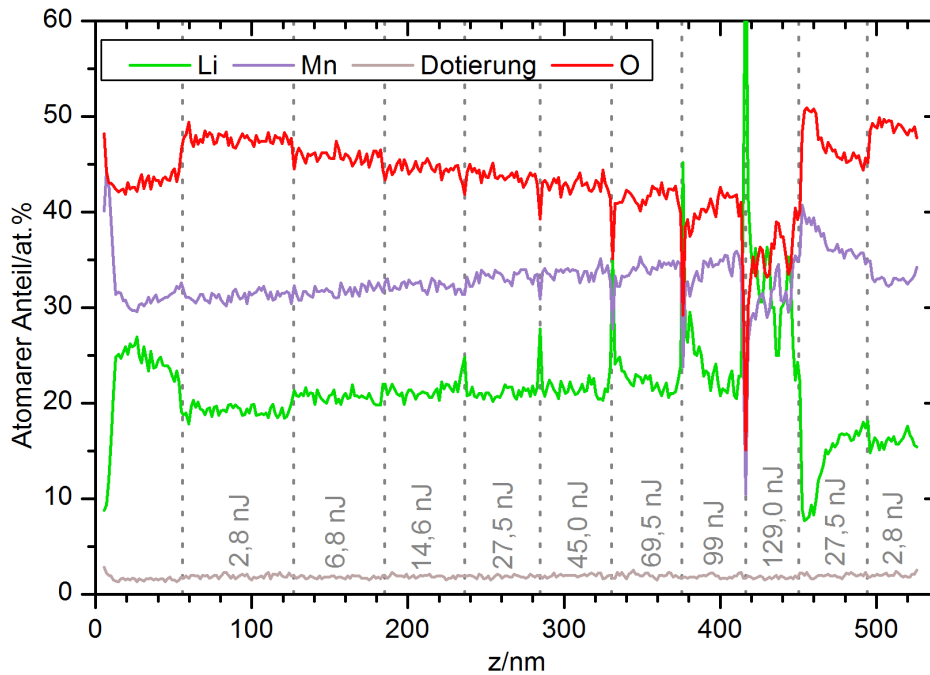


Abbildung 6.4

Zusammensetzungsprofil der gesamten Messung, bei der die einzelnen Pulsenergien für bestimmte Bereiche verwendet wurden, entlang der Probenrichtung z . Die einzelnen Bereiche unterschiedlicher Pulsenergie sind durch gestrichelte, vertikale Linien voneinander getrennt. Je größer die Pulsenergie wird, desto höher die Temperatur in der Probe und es kommt zu einem signifikanten Transport von Li in der Probe. Dieser Transport ist durch den größer werdenden Peak zu Beginn der Messabschnitte zu erkennen. Insbesondere für Pulsenergien größer als 69,5(5) nJ, ist der Einfluss nicht mehr stark lokalisiert und der Peak im Li-Anteil nähert sich über eine Strecke von mehr als 20 nm einem Gleichgewichtswert an. Zur Berechnung des Profils wurden die innersten Events auf einem Radius von 5 nm, einer Ausdehnung der Untervolumen von 2 nm und einer Überlappung von 0,5 nm ausgewertet.

(Abschn. 5.1.1). Dieses Verhalten wird daher so interpretiert, dass die Probentemperatur so stark angestiegen ist, wodurch es zu einem signifikanten Transport von Li in der Probe kam. Die Beobachtung, dass der Fluss innerhalb von einer Minute wieder abfiel und die Basisspannung angehoben werden musste, um den Fluss im Regelbereich zu halten, wird als Limitierung des signifikanten Transports von Li in der Probe auf einen Bereich von wenigen nm interpretiert. Mit einer höheren Basisspannung wurde erneut Mn und O feldverdampft.⁵⁵ Dieses Verhalten stellt sich ebenfalls in dem Zusammensetzungsprofil, entlang der z -Achse für die gesamte Analyse dar (Abb. 6.4). Im Gegensatz zur Deinterkalation bei Raumtemperatur kam es hier nicht zu langreichweitigen star-

⁵⁵Der Bereich, in dem alleinig Li feldverdampft wurde, ist nicht in die Berechnung der Zusammensetzung in Abbildung 5.7 einbezogen.

ken Deinterkalation und der Fluss von Li ist insgesamt geringer. Andernfalls wäre es nach der anfänglichen alleinigen Feldverdampfung von Li nicht dazu gekommen, dass auch Mn und O feldverdampft werden. Der durch den Laserpuls erzeugte Energieeintrag führt zu einer inhomogenen Temperaturverteilung mit dem Maximum am oder nahe des Apex. Entlang des Schafts nimmt die Temperatur ab. Diese Temperaturverteilung führt zu inhomogener Mobilität des Li, sodass zunächst das Li nahe des Apex mit ausreichender Mobilität zum Apex transportiert und dort feldverdampft wurde. Somit entsteht ein deinterkalierter Bereich, aus dem Mn und O feldverdampft werden und gleichzeitig Li aus dem apexnahen Bereich antransportiert wird. Weiterhin ist in Abbildung 6.4 für den gesamten Bereich mit 129,0(5) nJ Pulsenergie ein erhöhter Li-Anteil mit starken Schwankungen in Abhängigkeit der Analyserichtung z zu sehen. Hingegen für 99(1) nJ Pulsenergie ergibt sich ein qualitativ gleicher Verlauf des Li-Anteils, wobei er insgesamt geringer ist und die Schwankungen kleiner ausfallen. Der Anteil fällt mit steigender Analysetiefe z auf das Niveau der vorherigen Bereiche zurück. Es stellt sich ein dynamischer Zustand aus der Feldverdampfung von Mn und O des deinterkalierten Bereichs und dem Fluss von Li zum Probenapex, mit anschließender Feldverdampfung ein. In diesem Gleichgewicht entsprechen die gemessenen Anteile nahezu denen, die ohne signifikanten Li-Fluss in der Probe gemessen wurden.

Abbildung 6.4 macht darüber hinaus deutlich, dass es auch bei geringeren Pulsenergien einen, qualitativ zu den hohen Pulsenergien, ähnlichen Verlauf des Li-Anteils mit der Analysetiefe gibt. Für die Pulsenergie von 27,5(4) nJ und 45,0(4) nJ zeigt sich ein Peak beim Wechsel der Pulsenergie und für eine Pulsenergie von 69,5(5) nJ reicht der höhere Anteil von Li in den Bereich hinein. Hierfür, und für größere Pulsenergien, kann von einer signifikanten Veränderung der Probe durch die Analyse selbst ausgegangen werden. Die starke Deinterkalation des nahen Apexbereichs wird auch durch das Zusammensetzungsprofil der Kontrollmessungen gestützt. Nach der Deinterkalation der Probe mit 129,0(5) nJ ist der Anteil von Li direkt danach deutlich unter 10 at.% und steigt dann auf einen Bereich um 15 at.% an. Auf diesem Niveau bleibt der Anteil für die Kontrollmessungen und steigt nicht weiter auf den Ausgangswert von etwa 21 at.% an.

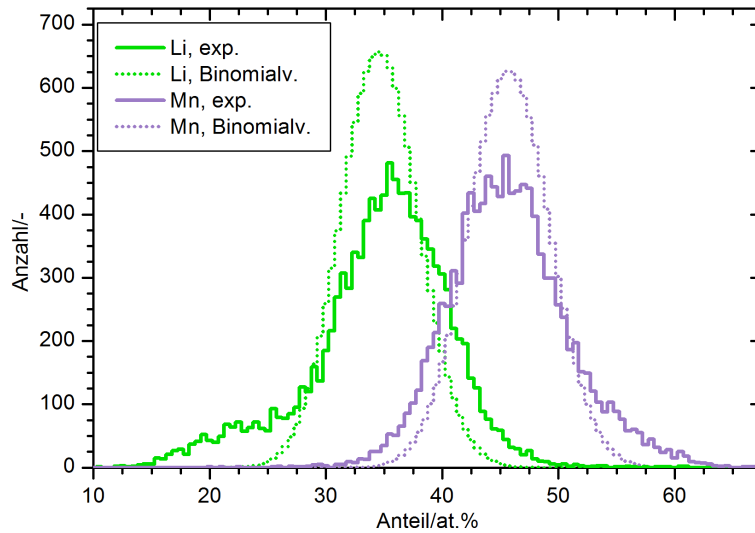
Einfluss auf die räumliche Verteilung

Dass die hohen Pulsenergien Einfluss auf die Messungen haben, wird ebenso bei der Betrachtung des Pearson-Koeffizienten in Abbildung 5.9 deutlich. Ab einer Pulsenergie von 45,0(4) nJ steigt der Pearson-Koeffizient für Li und Mn deutlich an. Für die Kontrollmessung mit 27,5(4) nJ, die direkt nach der Messung mit 129,0(5) nJ Pulsenergie durchgeführt wurde, zeigt sich für alle Elemente ein deutlich höherer Pearson-Koeffizient, gegenüber dem Messpunkt bei gleicher Pulsenergie. Dass es zu einer inhomogenen Verteilung der Elemente Mn und O im Material kam, ist sehr unwahrscheinlich. Hingegen

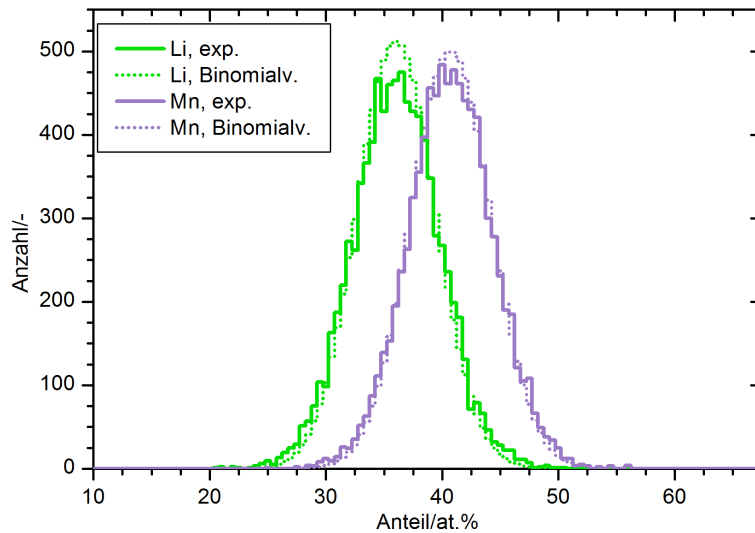
für Li wurde bereits gezeigt, dass eine signifikante Mobilität bei hohen Pulsenergien vorlag und es sogar zur Deinterkalation der Probe kam. Ist eines der Elemente inhomogen verteilt, beeinflusst das, durch die konstante Anzahl n_E an Atomen in den Untervolumen (vgl. Abschn. 4.2.4), auch den Pearson-Koeffizient der anderen Elemente. Darüberhinaus ist die Feldverdampfungsfeldstärke von $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ von dem Li-Anteil abhängig und bei einer inhomogenen Li-Verteilung kommt es so zur inhomogenen Feldverdampfung des Materials. Diese Einflüsse führen letztendlich zu kleinen Unterschieden in der räumlichen Verteilung der Elemente Mn, O und D im rekonstruierten Volumen. In der experimentellen Verteilung der Homogenitätsanalyse ist für Li eine Schulter, bei kleinerem Anteil als im Mittel erwartet, sichtbar (Abb. 6.5(a)). Bei den anderen Elementen zeigt sich eine solche dominante Schulter nicht in den Verteilungen. Die experimentellen Verteilungen sind insgesamt breiter als für eine homogene Verteilung erwartet (Abb. 6.5(a)). Für Li zeigt die experimentelle Verteilung im Bereich der Kontrollmessungen mit 27,5(4) nJ Pulsenergie, dass es zwei Bereiche unterschiedlichen Li-Anteils gibt, wobei die Volumenanteile nicht gleichverteilt sind, was in Übereinstimmung mit Abbildung 6.4 ist. Die erhöhten Pearson-Koeffizienten von Mn und O werden so interpretiert, dass diese durch die Verteilung von Li verursacht sind und die Elemente Mn und O homogen in der Probe verteilt vorlagen.

Bei der wiederum daran anschließenden Kontrollmessung mit 2,8(2) nJ Pulsenergie ist die Schulter in der experimentellen Verteilung von Li wieder verschwunden (Abb. 6.5(b)). Für diesen Kontrollpunkt ist der Pearson-Koeffizient für alle Elemente deutlich geringer als bei dem Messpunkt gleicher Pulsenergie zu Beginn der Messung. Der Li-Anteil in diesem Bereich ist durch die Deinterkalation immer noch geringer als zu Beginn (Abb. 5.7). Der zugehörige Pearson-Koeffizient zeigt, dass die Verteilung von Li in diesem Bereich des rekonstruierten Volumens homogen ist und damit auch in der Probe homogen gewesen ist.

Der Unterschied des Pearson-Koeffizienten bei einer Pulsenergie von 2,8(2) nJ ist relativ groß und bedeutet, dass die räumliche Verteilung der Elemente zu Beginn inhomogener war. Zu Beginn der Messung war der Apexradius gegenüber dem Ende noch sehr klein (im Bereich von 15 nm), sodass die Aspektverhältnisse der Rekonstruktionsvolumen beider Bereiche sehr unterschiedlich ausfallen. Um einen Einfluss dieses Unterschieds auszuschließen, wurde der Pearson-Koeffizient nur für einen Zylinderausschnitt aus diesen beiden Bereiche berechnet. Die Zylindergröße wurde dabei so gewählt (Zylinderachse parallel zur z -Richtung), dass sie kleiner ist als die Größe der beiden Rekonstruktionsvolumen. Die Größe des rekonstruierten Volumens des Messpunktes bestimmt somit den Radius und die Größe des Rekonstruktionsvolumens des Kontrollpunktes bestimmt die Länge des Zylinders. Auch mit dieser Einschränkung ist der Pearson-Koeffizient des Messpunktes signifikant größer als der des Kontrollpunktes. Durch die Einschränkung



(a) 27,5(4) nJ



(b) 2,8(2) nJ

Abbildung 6.5

Darstellungen der experimentellen und theoretischen Häufigkeitsverteilungen von Li^+ und Mn^{+2+} . Die Verteilungen beschreiben die Rekonstruktionsvolumen nach der Deinterkalation durch die höchste Pulsenergie. (a) Direkt nach der Deinterkalation ist vor allem Li inhomogen verteilt. Der Ausläufer zu niedrigen Anteilen in der experimentellen Verteilung zeigt, dass es einen Teilbereich mit sehr wenig Li gibt. Dieser Bereich mit geringem Li-Anteil ist auch im Zusammensetzungsprofil für den Kontrollpunkt mit 27,5(4) nJ (Abbildung 6.4) zu sehen. Die theoretischen Binomialverteilungen wurden mit den Anteilen 34,6% und 45,7% für Li und Mn berechnet. (b) In dem daran anschließenden Volumen, gemessen mit einer Pulsenergie von 2,8(2) nJ, sind die räumlichen Verteilungen von Li und Mn homogen. Die theoretischen Binomialverteilungen wurden mit den Anteilen 36,1% und 40,8% für Li und Mn berechnet.

lässt sich das rekonstruierte Volumen des Messpunktes in drei Teile in der z -Richtung zerlegen und für jede dieser Teile der Pearson-Koeffizient bestimmen. Die Ergebnisse dieser räumlich eingeschränkten Homogenitätsanalyse sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Mit steigender Analysetiefe nimmt der Pearson-Koeffizient für Li, Mn und O auch bei

Element		Li	Mn	Dotierung	O
Messpunkt	$\mu(z \approx 77 \text{ nm})$	0,489	0,291	0,078	0,197
	$\mu(z \approx 93 \text{ nm})$	0,404	0,293	0,043	0,136
	$\mu(z \approx 109 \text{ nm})$	0,327	0,231	0,072	0,147
Kontrollpunkt	$\mu(z \approx 510 \text{ nm})$	0,144	0,165	0,077	0,138

Tabelle 6.1

Zusammenfassung der Pearson-Koeffizienten der beiden Bereiche, die mit 2,8(2) nJ (Messpunkt und Kontrollpunkt) gemessen wurden. Die Daten wurden für beide Bereiche über einen Zylinder mit einem Radius von 18 nm und einer Höhe von 16 nm aus dem Rekonstruktionsvolumen ausgewählt. Für den Messpunkt war es möglich den Zylinder an drei verschiedene z -Positionen zu legen, ohne dass er außerhalb des rekonstruierten Volumens des Bereichs lag.

konstanter Pulsenergie ab. Es gibt daher im vorderen Probenbereich klar einen Einfluss der Probe auf die räumliche Verteilung der Atome in der Probe, möglicherweise bedingt durch die Präparation.

Die Verläufe der Pearson-Koeffizienten in Abbildung 5.9 lassen sich daher durch zwei Effekte erklären. Zu Beginn fallen die Koeffizienten ab, da der Einfluss der Probe überwiegt. Mit fortschreitender Analysetiefe nimmt dieser Einfluss ab und zusätzlich steigt die Pulsenergie, sodass es durch den hohen Energieeintrag zu einer inhomogeneren Feldverdampfung und damit auch Verteilung in der Rekonstruktion kommt. Mit der Pulsenergie von 129,0(5) nJ kommt es zu einer inhomogenen Verteilung der Events auf dem Detektor, ähnlich der bei Deinterkalationsexperimenten bei Raumtemperatur [106]. Im Bereich von 20 nJ Pulsenergie und einer Analysetiefe im Bereich von 250 nm überwiegt der Einfluss durch die höhere Pulsenergie und die Pearson-Koeffizienten steigen an. Das bedeutet, dass die Ergebnisse der Pearson-Koeffizienten für geringe Pulsenergien nicht den Einfluss der Pulsenergie widerspiegeln und den tatsächlichen Pearson-Koeffizienten einer homogenen Probe überschätzen. Aufgrund dieser Ergebnisse ist es für eine möglichst homogene Verteilung der Elemente in der Rekonstruktion ratsam, mit möglichst kleiner Pulsenergie zu messen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einfluss der Pulsenergie auf die gemessene Zusammensetzung in dem für Analysen geeigneten Bereich der Pulsenergie von 15 nJ bis 28 nJ nicht signifikant ist. Der theoretische Anteil von O mit 57,14 at.% aus der Summenformel wird auch bei Pulsenergien von 2,8(2) nJ nicht erreicht (vgl. Abb. 5.7).

Er kann folglich nur mit noch geringeren Pulsenergien erreicht werden. In diesem Bereich wird das Signal-Rauschverhältnis (vgl. Abb. 5.6) sehr schlecht. Es muss sich deshalb die Frage gestellt werden, ob der in dem Bereich höher bestimmte Anteil von O alleinig durch eine vermehrte Feldverdampfung verursacht wird. Bedingt durch die hohe Feldstärke, kann es zu einer höheren statischen Feldverdampfung der anderen Elemente kommen. Die Anteile der anderen Elemente nehmen dadurch ab und der O-Anteil steigt. Aus den Ergebnissen zum Signal-Rauschverhältnis lässt sich ableiten, dass, abgesehen von dem Wert bei 129,0(5) nJ, eine Pulsenergie im Bereich von 15 nJ bis 28 nJ ideal ist. Pulsenergien größer als 45 nJ führen zu einer Veränderung der Probe durch die Messung und die rekonstruierte räumliche Verteilung wird inhomogen (vgl. Abb. 5.9). Die ideale Pulsenergie ist nach der Homogenitätsanalyse möglichst gering zu wählen. Aus allen Erkenntnissen ist für die Charakterisierung von LMO mit einer Wellenlänge von 355 nm und einer Basistemperatur von 30 K die ideale Pulsenergie 15 nJ.⁵⁶

6.3 Chemische Charakterisierung

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, hängt die gemessene Zusammensetzung in der Atomsonde von den Messparametern ab. Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass nicht nur die gemessene Zusammensetzung die idealen Messparameter bestimmt und für die idealen Messparameter Kompromisse eingegangen werden müssen. Dabei wurden die Ergebnisse der gemessenen Zusammensetzung nur relativ zueinander verglichen. Der folgende Abschnitt diskutiert die Ergebnisse in Hinblick auf die zu erwartende Zusammensetzung.

In Abschnitt 5.2 wurde das gemessene Isotopenverhältnis von ${}^7\text{Li}$ zu ${}^6\text{Li}$ mit 0,8% Abweichung geringer als das natürlich vorkommende bestimmt. Zur Bestimmung des Verhältnisses wurden gleich große Massenfenster für beide Isotope verwendet. Aufgrund des absolut höheren Peaks des Isotops ${}^7\text{Li}$ und der Zunahme der Peakbreiten im Massenspektrum mit steigender Masse (bei mit der Masse konstantem Auflösungsvermögen), wird die Anzahl der ${}^7\text{Li}$ -Atome gegenüber den ${}^6\text{Li}$ -Atomen unterschätzt, was die Abweichung erklärt.

Die im Massenspektrum (Abb. 5.10 und A.1) auftretenden Signale der molekularen Spezies sind typisch für Oxide und wurden auch bei weiteren Oxiden wie Lithium-Eisen-Phosphat (LFP), Lithium-Nickel-Mangan-Oxid (LNMO) und anderen beobachtet [15, 17, 79–82]. Die Signale von H^+ , H_2^+ und H_3^+ , die den Peaks bei 1 u, 2 u und 3 u zugeordnet wurden, tauchen häufig in Massenspektren der Atomsondentomographie auf

⁵⁶Dieses Ergebnis bezieht sich auf die Charakteristiken der Atomsonde, wie in Abschnitt 4 beschrieben. Bei Änderungen des Messsystems ergibt sich, aller Voraussicht nach eine andere ideale Pulsenergie.

und der Wasserstoff stammt nicht aus der Probe, sondern gelangt durch Ionisation von H_2 aus dem Restgas des Vakuumrezipienten auf den Detektor [111]. Das im Massenspektrum bei 69 u auftretende Signal stammt von $^{69}\text{Ga}^+$.⁵⁷ Ga wird bei der Präparation mit dem FIB in die Proben implantiert. Hierbei handelt es sich um einen sehr geringen Anteil, der darüber hinaus nur in den Randbereichen der Probe auftritt. Durch den limitierten Raumwinkel des Detektors wird nur der innere Teil der Probe detektiert und so ist lediglich zu Beginn der Messung ein signifikanter Anteil von Ga messbar. In dem Rekonstruktionsvolumen (Abb. 5.11) befindet sich Ga daher auch lediglich in den Randbereichen. Durch die Nachweisbarkeit von Ga können die durch die Präparation geschädigten Bereiche einfach nachgewiesen werden und bei Bedarf von der weiteren Analyse ausgeschlossen werden. In axialer Richtung in Abbildung 5.12(a) liegt der Anteil von Ga⁵⁸ ab $z = 14,5$ nm unterhalb 0,05 at.% und in radialer Richtung in Abbildung 5.12(b) wurde ein Ga-Anteil von über 0,17 at.% bis zu einer Tiefe von 2,0 nm nachgewiesen. Im restlichen Bereich liegt der Anteil unterhalb von 0,17 at.% mit einem Mittelwert unter 0,02 at.%. Der Anteil von 0,17 at.% entspricht einer absoluten Anzahl von vier rekonstruierten Ga-Atomen im entsprechenden Untervolumen ($78,5 \text{ nm}^3$), was durch das Rauschen des Detektors zu erklären ist.

In Abschnitt 6.1 wurde schon das bekannte Problem des unterstöchiometrisch bestimmten Anteils von O bei der Analyse von Oxiden mit UV-lasergepulster Atomsondentomographie diskutiert. Ähnliche Defizite, wie die hier erreichten 27 %, wurden für andere Oxide, wie LFP (15 %) [15] und Spinell LNMO (25 %) [17] berichtet. Die Messparameter wurden hier nicht auf die richtige Stöchiometrie hin optimiert, wie in Abschnitt 6.2 diskutiert, sondern hinsichtlich des Signal-Rauschverhältnisses und der Li-Mobilität in der Probe. Wie in Abschnitt 5.1.4 gezeigt und in Abschnitt 6.2 diskutiert, würde der stöchiometrische Anteil von O potentiell nur bei sehr kleinen Pulsenergien erreicht, was andere Probleme, wie ein sehr niedriges Signal-Rauschverhältnis, mit sich bringen würde.

Das hier analysierte Aktivmaterial ist dotiert, wobei der genaue Anteil unbekannt ist. Häufig wird für LMO von einer Co-Dotierung mit dem Dotierelement und Li im Verhältnis von 1/1 berichtet [7, 112]. Für eine Li-D Co-Dotierung ist die Summenformel durch $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{D}_x\text{O}_4$ gegeben und somit ist das nominelle Verhältnis aus der Anzahl von Li und Mn mit dem Dotierelement D zusammen über die Beziehung

$$\frac{N_{\text{Li}}}{N_{\text{Mn}} + N_{\text{D}}} = \frac{1 + x}{2 - x} \quad (6.2)$$

⁵⁷Neben diesem, mit 60 % am häufigsten auftretenden Isotop von Ga, gibt es ein weiteres mit einer Masse von 70,93 u, dessen Signal mit dem von MnO^+ zusammenfällt. Aufgrund des um etwa 150-fachen höheren Anteils von MnO^+ an dem Signal bei 71 u, kann der Anteil von $^{71}\text{Ga}^+$ nicht berücksichtigt werden.

⁵⁸Bezogen auf die Gesamtheit der Elemente Li, Mn, D, O und Ga.

bestimmt. Unter der Annahme, dass das gemessene Verhältnis von D zu Mn korrekt ist, kann über

$$\frac{N_D}{N_{Mn}} = \frac{x}{2 - 2x} \Rightarrow x = \frac{2N_D/N_{Mn}}{1 + 2N_D/N_{Mn}} \quad (6.3)$$

der Wert für x zu 0,0913(3) bestimmt werden. Für das Verhältnis aus Gleichung 6.2 ergibt sich damit $N_{Li}/N_{Mn+N_D} = 0,5718(3)$. Dieser Wert ist in weitgehender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 0,5889(7) aus Tabelle 5.2. Die Abweichung zwischen den beiden Werten ist kleiner als 3%.

Die Änderungen der Anteile im axialen Profil in Abbildung 5.12(a) auf den ersten 200 nm ist hauptsächlich durch die Abnahme des Anteils von O bedingt. Abbildung 6.6 zeigt die Verhältnisse von Li und O zu Mn für das axiale Profil. Für das Verhältnis Li/Mn

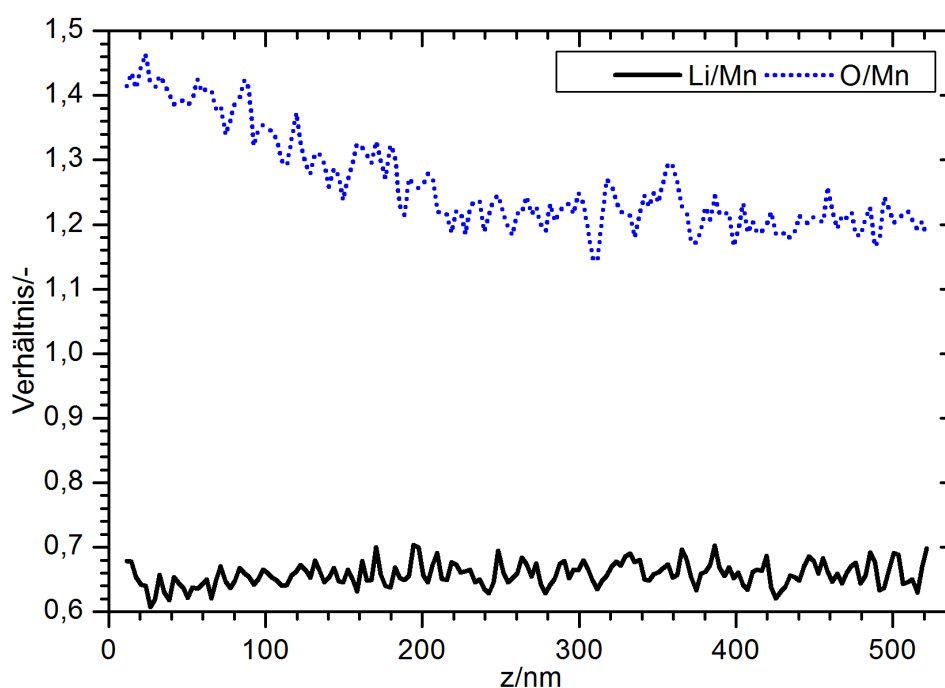


Abbildung 6.6

Auftragung der Verhältnisse von Li und O zu Mn aus den Anteilen des axialen Profils in Abbildung 5.12(a). Es zeigt sich eine starke Veränderung von O/Mn , aber nur eine geringe Änderung von Li/Mn auf den ersten 200 nm. Die Erklärung für das Verhalten findet sich im Text.

ist nur ein geringer Anstieg in dem Bereich auszumachen, wohingegen das Verhältnis O/Mn von einem Wert um 1,45 auf einen Wert von 1,2 abfällt. Der Anteil von O variiert mit der Feldstärke am Apex der Probe, wie in Abschnitt 6.2 diskutiert, und ein geringerer Anteil von O bedeutet eine geringere Feldstärke. Anders als in Abbildung 5.7 wurde hier nicht die Pulsenergie variiert und es gab daher auch keine Notwendigkeit den Feldverdampfungsfluss über eine starke Änderung der Feldstärke (vgl. Gl. 2.13)

konstant zu halten.⁵⁹ Neben der auf die Probe eingestrahlten Pulsenergie des Lasers, ist die Kopplung an die Probe des Laserpulses auch entscheidend für die Temperaturüberhöhung des Apex. In Abbildung 5.11 ist der apexnahe Bereich der Probe dargestellt. Auffällig ist, dass sich auf den ersten 200 nm die Probe bei der Feldverdampfung nicht selbstähnlich geändert hat. Zusätzlich zu einem geometrischen Einfluss, kann auch die Oberfläche der Probe eine entscheidende Rolle spielen. Die durch die Präparation mit dem FIB geschädigte Oberfläche kann zu starker Absorption führen [88]. Eine Änderung der Absorptionsbedingung in der Hinsicht, dass bei der Feldverdampfung der ersten 200 nm der Probe ein immer größerer Anteil der eingestrahlten Pulsenergie absorbiert wurde, würde die beobachtete Veränderung in diesem Bereich erklären. Dieser Effekt trat nicht bei allen Messungen auf, wie das axiale Profil in Abbildung 5.26 zeigt. Eine systematische Änderung, wie in Abbildung 5.12(a) zeigt sich dort nicht.

In Abschnitt 6.2 wurde auf die Änderungen der Pearson-Koeffizienten mit der Pulsenergie eingegangen, aber nicht deren absolute Werte diskutiert. Je näher der Wert des Pearson-Koeffizienten an Null ist, desto homogener ist die räumliche Verteilung. Direkte mit Atomsondentomographie bestimmte Werte des Pearson-Koeffizienten für LMO sind nicht verfügbar. Für Spinell LNMO wurden Werte für den Pearson-Koeffizienten von 0,109 (Li), 0,047 (Ni), 0,073 (Mn) und 0,106 (O) berichtet [17]. Diese Werte wurden so interpretiert, dass die experimentelle Verteilung nur geringfügig von einer homogenen abweicht. Die in Tabelle 5.3 angegebenen Pearson-Koeffizienten für LMO sind für alle Elemente größer als die Werte für LNMO aus der Literatur, aber stets kleiner als 0,2. Für Mn und D kann mit Pearson-Koeffizienten von 0,119 und 0,020 von einer sehr homogenen Verteilung gesprochen werden. Im Vergleich der Elemente, ist die Verteilung von Li mit einem Pearson-Koeffizient von 0,193 am inhomogensten, aber absolut noch immer relativ homogen verteilt.

Zusammenfassend gibt es im Massenspektrum von LMO viele Peaks von molekularen Spezies, die aber allesamt identifiziert sind. Der Anteil von O weicht stark von dem nominellen Anteil ab, was aus publizierten Studien zu Oxiden zu erwarten war. Unter Berücksichtigung dieser Abweichung liegen die Anteile der anderen Elemente in einem sinnvollen Bereich. Insbesondere ist das Verhältnis von Li zu Mn und D in dem erwarteten Bereich von 0,5. Der Li-Anteil wird demnach weder über- noch unterschätzt.

⁵⁹Die Feldstärke am Apex nimmt über eine Messung immer leicht ab, da es durch die Zunahme des Apexradius zu einer Verringerung der Vergrößerung kommt und somit ein größere Apexfläche auf dem Detektor abgebildet wird. Die Regelung der Messung erfolgt auf den Gesamtfluss und die Zunahme des Flusses durch eine größere sichtbare Apexfläche wird durch eine geringfügige Abnahme der Feldstärke kompensiert (vgl. Gl. 2.14 in Abschn. 2.3.3).

6.4 Kristallstruktur

Neben der chemischen Charakterisierung der Probe ermöglicht die Atomsondentomographie eine hohe räumliche Auflösung im Bereich von sub-nm. Diese hohe räumliche Auflösung zeigt sich durch die Rekonstruktion von Gitterebenen, was besonders häufig bei Metallen, aber nur selten für Oxide berichtet wurde. In Kombination mit TEM-Untersuchungen bietet die Atomsondentomographie eine gute Möglichkeit die Kristallstruktur des Materials und das Feldverdampfungsverhalten zu erforschen. Bei der in Abschnitt 5.3 gezeigten Rekonstruktion von Gitterebenen senkrecht zur Analyserichtung stellt sich die Frage, ob es sich bei dem rekonstruierten Ebenenabstand um den zu erwarteten handelt.

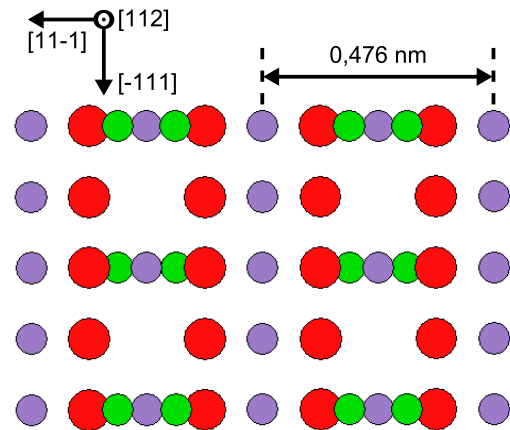
Der gemessene Probenrotationswinkel von $30,4(5)^\circ$ zwischen den beiden Beugungsbildern in Abbildung 5.15 passt gut zur Indizierung. Zwischen den beiden Zonenachsen $[011]$ und $[112]$ liegt ein theoretischer Winkel von $30,0^\circ$, was sehr gut mit dem gemessenen übereinstimmt. Die Zuordnung der Zonenachsen zu den Beugungsbildern ist somit konsistent zu dem gemessenen Probenrotationswinkel.

Bei dem sichtbaren Pol in der Feldverdampfungskarte (Abb. 5.16) handelt es sich um den $[11\bar{1}]$ -Pol. Weitere Pole sind nicht klar zu erkennen, aber die Eventdichteverteilung um den Pol zeigt die erwartete dreizählige Symmetrie für die Projektion der Kristallstruktur in dieser Richtung.

Die rekonstruierten Ebenen (Abb. 5.18) befinden sich nahe der Probenachse und die Ausrichtung der Ebenen (vgl. Tab. 5.4) ist nahezu senkrecht zu dieser. Bei den rekonstruierten Ebenen handelt es sich, nach den Ergebnissen aus den Beugungsbildern und der Feldverdampfungskarte um $(11\bar{1})$ -Ebenen. In Abbildung 6.7 ist die theoretische Kristallstruktur⁶⁰ von LMO beim Blick in $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ -Richtung gezeigt. Die $(11\bar{1})$ -Ebenen liegen vertikal im Bild, wie im Ausschnitt des rekonstruierten Volumens. Für die $[11\bar{1}]$ -Richtung beträgt der translationsinvariante Ebenenabstand $d_{11\bar{1}} = 8,24\text{Å}/\sqrt{3} = 4,76\text{Å}$. Wie in Abbildung 6.7 gezeigt, gibt es neben dem translationsinvarianten Ebenenabstand für alle Elemente einen geringeren Ebenenabstand, der für Mn und O mit $2,38\text{Å}$ die Hälfte von $d_{11\bar{1}}$ ist. Für Li liegen immer zwei Ebenen mit Li dicht beieinander. Der Abstand zwischen diesen Doppelebenen entspricht $d_{11\bar{1}} = 4,76\text{Å}$.

Für das Dotierelement D konnte kein signifikantes Maximum für die beiden Raumwinkel (Abb. 5.17) mit der FFT-Analyse gefunden werden, sodass es in der weiteren Diskussion in diesem Abschnitt nicht berücksichtigt wird. Dass hier für D keine Netzebenen nachgewiesen werden konnten, liegt an der geringen Anzahl und nicht an der eigentlichen Verteilung in der Probe. Es stellt somit keinen Widerspruch zu den

⁶⁰Erstellt mit CaRIne Crystallography 3.1.

**Abbildung 6.7**

Darstellung der theoretischen Kristallstruktur von LiMn_2O_4 beim Blick entlang der $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ -Richtung. Einzelne $(11\bar{1})$ -Ebenen der Elemente Li, Mn und O sind zu sehen. Der translationsinvariante Ebenenabstand $d_{11\bar{1}}$ ist entsprechend gekennzeichnet.

Ergebnissen des Pearson-Koeffizienten dar. Für die anderen drei Elemente ergab die FFT-Analyse den selben Ebenenabstand von $5,46 \text{ \AA}$. Dieser Wert passt wahrscheinlicher zu dem translationsinvarianten Ebenenabstand von $4,76 \text{ \AA}$. Dennoch ist die Abweichung des experimentellen Wertes mit $14,71 \%$ relativ groß. Auf der Probe befand sich nach der Präparation noch FIB-Pt auf dem Apex. FIB-Pt lässt sich schlecht feldverdampfen und es kam zu einem Abriss der Probe. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei diesem Abriss auch ein Teil des LMO mit abgerissen ist und die Skalierung des Rekonstruktionsvolumens somit nicht korrekt ist. Ein Teilabriss des LMO würde dazu führen, dass der experimentell bestimmte Ebenenabstand den realen überschätzt und somit zu einer besseren Übereinstimmung mit dem theoretischen führt. Die Abweichung von $14,71 \%$ zum erwarteten Wert des Ebenenabstands lässt sich folglich durch einen Teilabriss zu Beginn der Analyse erklären.

In den FFT-Spektren in Abbildung 6.8 zeigt sich deutlich ein zum Ebenenabstand von $5,46 \text{ \AA}$ gehörendes Maximum für Li, Mn und O bei $0,183 \text{ \AA}^{-1}$. Bei exakt der doppelten Frequenz von $0,366 \text{ \AA}^{-1}$ haben die Spektren von Mn und O ein weiteres, aber deutlich niedrigeres Maximum bei $0,366 \text{ \AA}^{-1}$. Die Amplitude des FFT-Signals beträgt für diese Frequenz nur $13,5 \%$ der Amplitude bei $0,183 \text{ \AA}^{-1}$, was der zweitgrößte Wert im gesamten Spektrum ist. Zu dieser Frequenz gehört ein Ebenenabstand von $1/0,366 \text{ \AA}^{-1} = 2,73 \text{ \AA}$ im Realraum. In den FFT-Spektren von Mn und O gibt es demzufolge einen Hinweis auf den halben translationsinvarianten Ebenenabstand, wie er nach der theoretischen Kristallstruktur in dieser Richtung zu erwarten ist. In dem Spektrum von Li zeigt sich an dieser Stelle kein Maximum, was auch theoretisch nicht zu erwarten wäre, da es für die Li-Ebenen keinen Abstand in diesem Bereich gibt. Der viel geringere Abstand innerhalb der Li-Doppelebenen kann nicht aufgelöst werden.

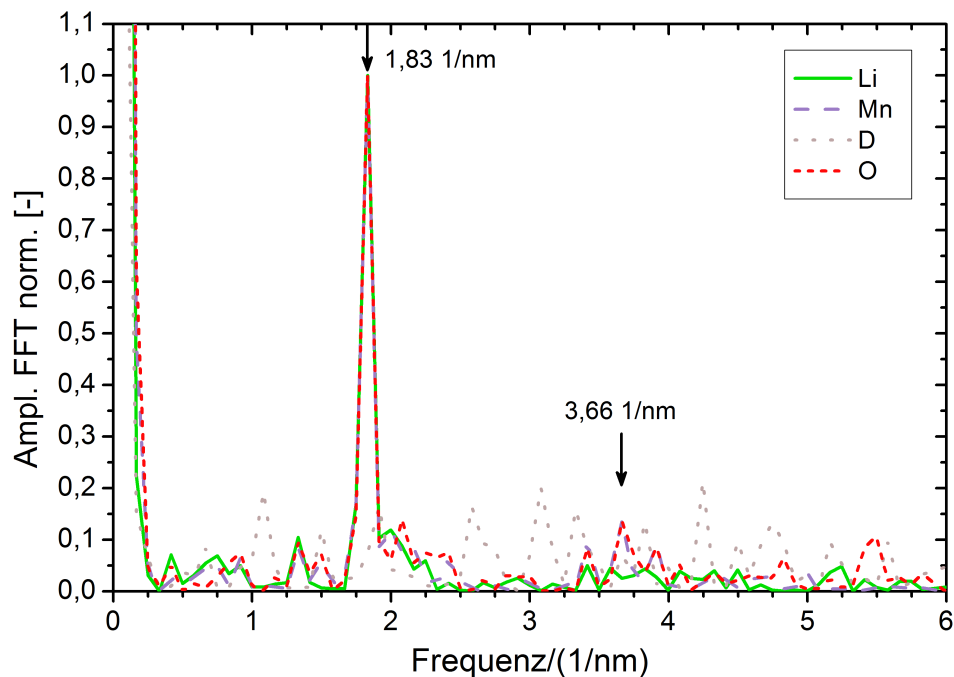


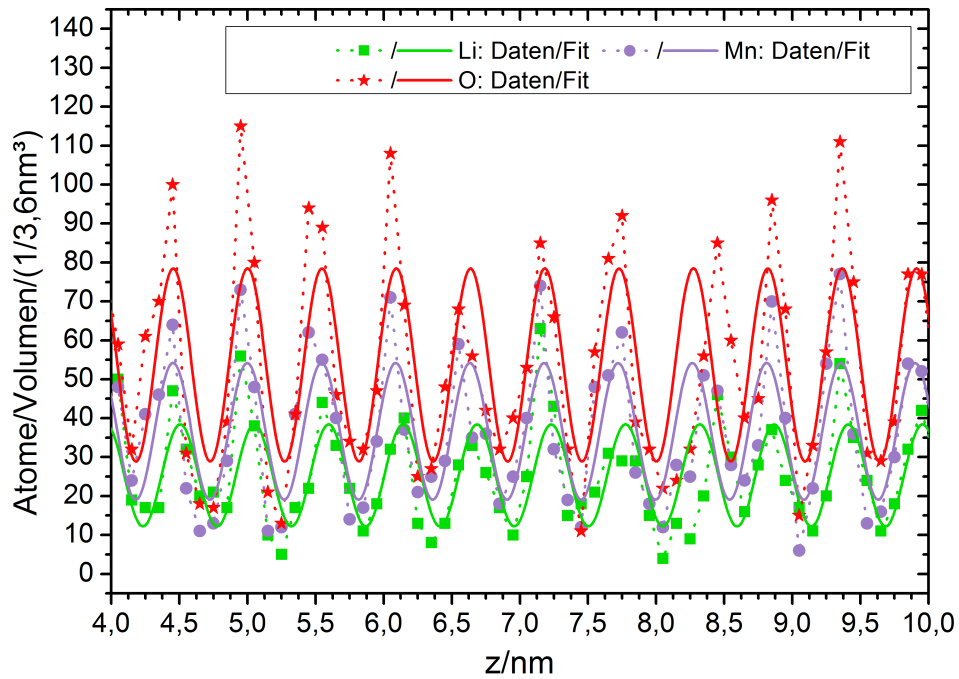
Abbildung 6.8

Normierte Auftragung der Amplituden der FFT-Signale aller Events bei gesplitteten Molekülen, gegenüber dem reziproken Abstand. Die Analyserichtung war dabei für jedes Element so ausgerichtet, dass die maximale Amplitude erreicht wird.

Die theoretische Lage der Ebenen in der $[11\bar{1}]$ -Richtung für LMO zeigt, dass die einzelnen Ebenen der Elemente nicht aufeinander liegen. Um die experimentelle Positionierung im Rekonstruktionsvolumen zu untersuchen, wurde das Rekonstruktionsvolumen in Abbildung 5.18 in $0,1\text{ nm}$ Intervalle senkrecht zu den Ebenen unterteilt und die Atome darin gezählt. Die daraus gewonnenen Häufigkeitsverteilungen gegenüber dem Ort sind in Abbildung 6.9 aufgetragen und an die Daten wurde jeweils die Funktion

$$f(z) = A_0 + A \cdot \left(\sin \left(\pi \cdot \frac{z - z_c}{w} \right) \right)^2 \quad (6.4)$$

angepasst. Dabei entspricht die Wellenlänge w dem Ebenenabstand und z_c der Verschiebung. Die Parameter A_0 und A geben den Versatz und die Amplitude an. Die Summe $A_0 + A/2$ entspricht dem mittleren Anteil des Elements. In Tabelle 6.2 sind die dazugehörigen Ergebnisse zusammengefasst. Für D war es analog zur FFT-Analyse nicht möglich die Verteilung sinnvoll auszuwerten. Für Li, Mn und O ergibt sich die gleiche Wellenlänge. In dem hier gezeigten Fall entsprechen sogar die Werte des Versatzes A_0 und der Amplitude A einzeln den mittleren Anteilen der Elemente, wie Tabelle 6.3 zeigt.

**Abbildung 6.9**

Darstellung der Anzahl an Atomen in einem Volumen von $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm} \times 0,1 \text{ nm}$. Ausgewertet wurde der Teil des Rekonstruktionsvolumens, der in Abbildung 5.18 dargestellt ist. Es zeigt sich, dass Ebenen von Mn und O auf gleichen Positionen und Li-Ebenen um $0,06(3) \text{ nm}$ dazu verschoben rekonstruiert werden. Die angepasste Funktion und Interpretation ist im Text genauer beschrieben.

	A_0	z_c/nm	w/nm	A
Li	12(2)	0,42(2)	0,545(2)	26(3)
Mn	19(2)	0,37(2)	0,545(2)	35(3)
O	29(3)	0,36(2)	0,546(2)	50(5)

Tabelle 6.2

Auflistung der Ergebnisse der Fitparameter für die Funktion in Gleichung 6.4, bei Anpassung an die Elementverteilung aus Abbildung 6.9.

	Anteil aus A_0 /at.%	Anteil aus A /at.%	Anteil aus Messung/at.%
Li	20(4)	23(4)	21,990(5)
Mn	32(4)	32(4)	35,109(8)
O	48(7)	45(6)	42,901(8)

Tabelle 6.3

Vergleich der Anteile, bestimmt aus den beiden Fitparametern A_0 und A (Tab. 6.2) mit den Anteilen aus den gemessenen Events (Tab. 5.2). Der Anteil des Dotierelements wurde dabei herausgerechnet.

Für die Anteile für Li, Mn und O aus der Gesamtanzahl aller gemessenen Events (Tab. 5.2), wurde der Anteil von D herausgerechnet. Die Werte stimmen für alle drei Elemente im Rahmen der Unsicherheiten überein. Einen signifikanten Unterschied zwischen den Elementen gibt es für die Verschiebung z_c auf der z -Achse. Die Werte für Mn und O stimmen im Rahmen der Unsicherheiten sehr gut überein und damit auch die Funktionen. Die Verschiebung für Li weicht vom Mittelwert der beiden anderen um 0,06(3) nm ab, wie es auch für die Funktion in der zugehörigen Abbildung 6.9 zu erkennen ist. Die Ebenen von Mn und O werden demnach aufeinander rekonstruiert und der Abstand der Li-Ebenen zu den anderen beiden entspricht dem Abstand zwischen den Li-Ebenen und den direkt benachbarten Mn- und O-Ebenen (vgl. Abb. 6.7). Es kommt demnach zur korrelierten Feldverdampfung und die rekonstruierten Ebenen fallen aufeinander, wie es für intermetallische Phasen beobachtet wurde [113]. Diese Beobachtung des doppelten Netzebenenabstandes in der $\langle 111 \rangle$ -Richtung tritt auch bei anderen Spinellen auf und scheint für diese Richtung typisch zu sein.⁶¹

Für Metalle ist es häufig der Fall, dass Netzebenen rekonstruiert werden [103, 104]. Bei Oxiden wurden bis heute nur wenige Ergebnisse publiziert [114]. Für die Rekonstruktion von Netzebenen in z -Richtung muss es zu einer sehr geordneten Feldverdampfung kommen. Das heißt, die Atome an den exponierten Orten, wie Ecken und Kanten, feldverdampfen zuerst [72–75]. Ist die Feldstärke an diesen Orten am größten, so ist es wahrscheinlich, dass die Feldverdampfungssequenz nicht unterbrochen wird. Für Oxide, wie LMO, dringt unter der Annahme, dass das Material ein Dielektrikum ist, das Feld in die Probe ein und wirkt, anders als bei Metallen nicht nur auf die Atome an der Oberfläche. Hinzu kommt, dass die Elemente und verschiedene Gitterplätze unterschiedliche Bindungsstärken und damit Feldverdampfungsfeldstärken haben. Dass es bei dielektrischen Materialien dennoch zu hohen räumlichen Auflösungen in den Rekonstruktionsvolumen kommen kann, sodass Netzebenen aufgelöst werden, wird auf die Verhinderung des Eindringens des elektrischen Feldes in das Material durch elektroni-

⁶¹Privates Gespräch zwischen D. Joester und C. Nowak, Juni 2016.

sche Oberflächenzustände oder Bandverbiegungen zurückgeführt [114]. Für Li dotierte Gläser [77] und für MgO [78] wurde eine Abschirmung des Feldes in der äußeren Lage der Probe berichtet. Dass die Sequenz der Feldverdampfung für LMO in der [111]-Richtung nicht vollständig ideal ist und die einzelnen Ebenen dadurch nicht vollständig aufgelöst werden, kann zwei Ursachen haben. Zum einen sind die Bindungsenergien der Atome in den einzelnen Ebenen nicht gleich und andererseits kann das Feld noch zu einem gewissen Grad in die Probe eindringen, sodass es in beiden Fällen zu einer Störung der Sequenz kommt. Dennoch ist die hier gezeigte Auflösung der Netzebenen, im doppelten Abstand als erwartet, ein Nachweis für die hohe räumliche Auflösung der Atomsondentomographie. Das Auflösungsvermögen für LMO liegt dabei im Bereich von 5 Å.

Die einzelnen Ebenen der Kristallstruktur von LMO, wie sie in Abbildung 6.7 gezeigt sind, können nicht vollständig aufgelöst werden. Diese Tatsache liegt in der Natur der Feldverdampfung von LMO in dieser Kristallrichtung begründet. Es kommt zur korrelierten Feldverdampfung der einzelnen Ebenen, wie es durch die Analyse der Ebenenpositionen im Rekonstruktionsvolumen gezeigt wurde. Dennoch zeigt sich anhand dieses Ergebnisses die hohe räumliche Auflösung der Atomsondentomographie.

6.5 Defekte in LMO

Defekte, wie Fremdphasen, Grenzflächen und Punktdefekte, können die Leistungsfähigkeit der Batterie und auch die Mobilität von Li^+ in LMO beeinflussen. Um diesen Einfluss zu untersuchen, müssen die Defekte charakterisiert sein. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse zu den Defekten aus Abschnitt 5.4 und deren Einfluss auf die Li^+ -Mobilität diskutiert.

6.5.1 Fremdphase im LNMO

In Abbildung 5.20 ist das lokale Zusammensetzungsprofil über zwei Phasen in LMO gezeigt. Der Übergangsbereich zwischen den beiden Phasen ist dabei schwierig, korrekt zu interpretieren. Der erhöhte Li-Anteil in diesem Bereich könnte eine Anreicherung an der Grenzfläche sein, ähnlich wie es in Abschnitt 5.4.2 der Fall ist. Ebenso ist es möglich, dass der erhöhte Anteil ein Messartefakt ist, der durch die Phasengrenze im Material entsteht [61, S. 185 ff.]. Aufgrund dessen wird auf diesen Bereich im Folgenden nicht weiter eingegangen.

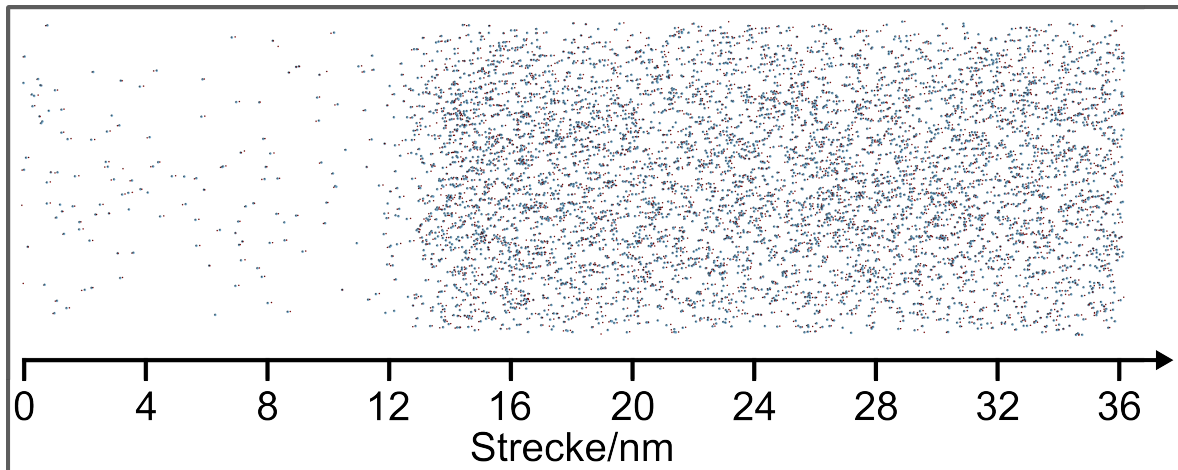
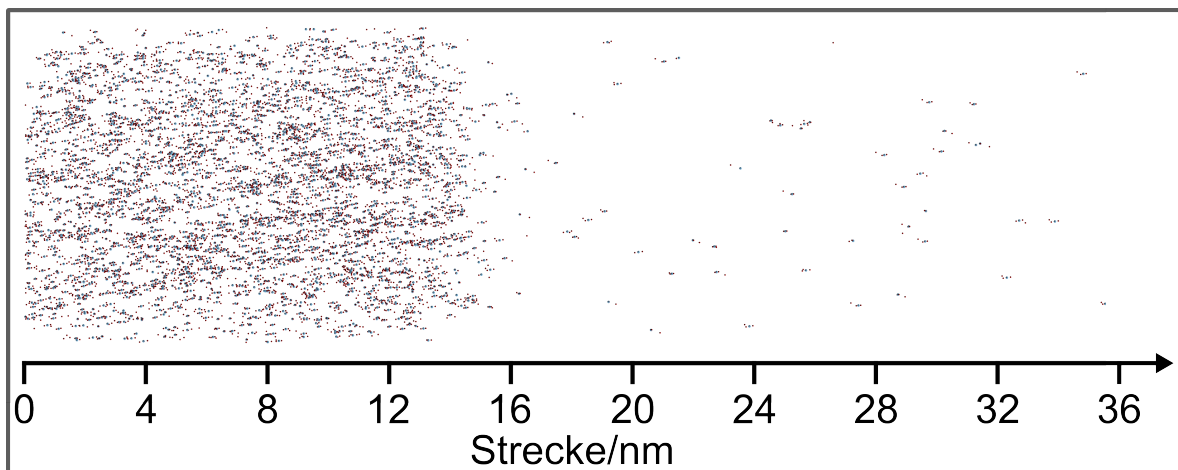
Die Zusammensetzung des Bereichs der Probe, der in der invertierten TEM-Aufnahme hell erscheint (Abb. 5.19) und im lokalen Zusammensetzungsprofil auf der linken Sei-

te ist (Abb. 5.20), weicht stark von der erwarteten Zusammensetzung für LNMO ab. Dieser Unterschied ist nicht anderweitig erklärbar, als durch eine Fremdphase. Ein ähnliches Verhältnis zwischen den Anteilen von Ni und Mn wurde für geschichtetes $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ berichtet [17]. Dem Verhältnis von $Ni/Mn = 1,76$ wurde dort die Phase $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_2$ zugeordnet. Das in dieser Arbeit bestimmte Verhältnis von $Ni/Mn = 1,71(6)$ (Abschn. 5.4.1) ist sehr weit von einem Verhältnis von eins für gleiche Anteile von Ni und Mn entfernt, sodass eine Zuordnung zu einer solchen Phase unwahrscheinlich scheint. In Abbildung 6.10 ist die Verteilung der Ionen NiO^+ und NiO_3^+ in den beiden detektierten Phasen gezeigt. Die unterschiedliche Verteilung weist darauf hin, dass die beiden Phasen unterschiedliche Bedingungen für die Feldverdampfung haben. In Abschnitt 6.2 wurde die Abhängigkeit der gemessenen Zusammensetzung von der verwendeten Pulsenergie diskutiert und zeigt beispielhaft den Einfluss der Messparameter auf die gemessene Zusammensetzung. Aufgrund der fehlenden Parameterstudie für die beiden Phasen ist es möglich, dass nicht die idealen Parameter für die Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen für die Messung gewählt wurden. Somit weicht die tatsächliche Zusammensetzung der Phasen von den gemessenen ab. Die genaue Zusammensetzung der Fremdphase kann aus diesem Grund hier nicht genauer bestimmt werden.

Gibt es in dem LNMO eine Fremdphase mit höherem Ni-Anteil, so muss es auch eine Phase mit weniger Ni-Anteil geben, sodass die Teilchenzahlerhaltung gegeben ist. Ein Bereich mit geringerem Ni-Anteil konnte nicht nachgewiesen werden. Das Bild der Phasenseparation ist somit nicht vollständig. Bei Untersuchungen mit Röntgenbeugung konnte keinerlei Verunreinigung des Materials festgestellt werden [94]. Das Ergebnis der Atomsondentomographie zeigt dennoch die Existenz einer solchen Phase und dass die Phasenseparation unterhalb des Detektionslimits der Röntgenbeugung stattfindet. In der Literatur werden verschiedene Phasen, wie Nickel-Oxid oder Lithium-Nickel-Oxid, als Verunreinigungen von LNMO berichtet [115–118]. Die hier gemessene Zusammensetzung von Ni_xMnO_y ist demnach neu als Fremdphase für LNMO.

Einfluss auf die Batterieleistung

Eine inhomogene Elementverteilung von Ni in der Elektrode wurde im Hinblick auf die Zyklenstabilität diskutiert [119]. Mit räumlich aufgelöster Röntgenfluoreszenzspektroskopie wurden von den Autoren Ni-reiche Regionen auf der Elektrode nachgewiesen. Diese Regionen wiesen gegenüber der restlichen Elektrode einen verringerten Oxidationszustand des Ni von 2+ auf, was die elektrochemische Reaktion negativ beeinflusst und so die Leistung der Batterie. Es ist unklar, ob der niedrigere Oxidationszustand in diesen Regionen durch eine schlechte Kinetik bedingt ist oder ob sich dort durch Seitenreaktionen eine stabile Fremdphase, wie NiF_2 , gebildet hat [119]. Die Ni-reiche Phase,

(a) NiO^+ (b) NiO_3^{2+} **Abbildung 6.10**

Darstellung der räumlichen Verteilung von NiO^+ - und NiO_3^{2+} -Events innerhalb eines Zylinders mit dem Radius von 5 nm. Dieses Volumen wurde zur quantitativen Analyse in Abbildung 5.20 verwendet. Die Grenzfläche der beiden Phasen liegt senkrecht im Volumen.

die in der vorliegenden Arbeit mit der Atomsondentomographie nachgewiesen wurde, könnte eine inaktive Region in der Elektrode sein. Ein inaktiver Bereich verringert die Batterieleistung, wie zum Beispiel die Kapazität. Bei der (De)Interkalation von Li in die Elektrode können inaktive Anteile der Elektrode generell zu zusätzlichen mechanischen Spannungen führen oder Transportvorgänge beeinflussen. Dieser Einfluss führt zu einer schlechteren Zyklenstabilität. Im Zusammenspiel mit Auflösung von Mn oder Ni in den Elektrolyten und anschließender Redeposition [49, 119], kann die hier beobachtete Ni-reiche Fremdphase eine mögliche Nukleationsstelle für die, mit räumlich aufgelöster Röntgenfluoreszenzspektroskopie detektierten, elektrochemisch inaktiven Regionen in der Elektrode sein. Mit der (De)Interkalation von Li können die inaktiven Bereiche somit weiter wachsen.

6.5.2 Zwillinge in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$

Die untersuchte Probe, beziehungsweise der Partikel aus Abschnitt 5.4.2 hatte nicht die erwartete Zusammensetzung von LiMn_2O_4 . Es wurde ein um 10 at.% höherer Anteil als bei allen anderen Proben gemessen, was einem Verhältnis von $\text{Li}/\text{Mn}+\text{D} = 1,013(2)$ entspricht. Dieser erhöhte Anteil von Li ist durchaus erklärbar, da es für ein Vorkommen von Partikeln mit der Zusammensetzung von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ nur notwendig ist, dass der durchschnittliche Li-Anteil der Partikel knapp überhalb von LiMn_2O_4 liegt. Durch die Mischungslücke zwischen den beiden Phasen LiMn_2O_4 und $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ [21] kommt es zur Bildung von geringen Anteilen aus $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Auch in anderen, undotierten LMO-Partikeln wurde mit der Atomsondentomographie in einer Probe ein signifikant erhöhter Li-Anteil nachgewiesen.⁶² Bei TEM-Untersuchungen der in-situ Interkalation von Li in undotiertes LMO wurde die Ausbildung lamellarer Strukturen beobachtet, die mit der Interkalationszeit wachsen. Die beiden Lamellentypen zeigen im Beugungsbild unterschiedliche Reflexe. Diese Reflexe sind über eine Spiegelebene ineinander überführbar, wie es auch in dieser Arbeit gezeigt wurde (vgl. Abb. 5.21). Die Abtastung mit Feinstrahlbeugung senkrecht zu den Lamellen zeigt im Fall des in-situ interkalierten LMO, wie das Beugungsbild zwischen den Lamellen von der einen in die andere Form wechselt. Im Gegensatz zu den hier gezeigten Lamellen, sind die beiden Typen von gleicher Lamellendicke. Die Auswertung von EELS-Spektren konnte keinen signifikanten Unterschied im Mn-Oxidationszustand zwischen den Lamellen belegen und eine Indizierung des Beugungsbildes ist mit der tetragonalen Struktur von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ für beide Lamellentypen möglich. Diese Ergebnisse zeigen, dass es bei der Interkalation von Li in LiMn_2O_4 zu der erwarteten Phasenumwandlung kommt und dabei Zwillingsgrenzflächen im Material

⁶²Private Kommunikation mit Björn Pfeiffer, Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen, im August 2016.

eingebaut werden.⁶³

Untersuchungen mit Röntgenbeugung an den Partikeln zeigen keinen Hinweis für eine Fremdphase. Die Nachweisgrenze für eine potentielle Phase von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ lässt sich dabei auf einen Volumenanteil unter 4% abschätzen. Dieser geringe Anteil macht die Präparation einer Probe aus einem Partikel mit $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ sehr unwahrscheinlich. Andererseits wird für die Präparation eine starke Selektion der Partikel vorgenommen. Bei größeren Partikeln ist die Präparation einfacher durchzuführen und so werden bevorzugt Partikel mit einer Partikelgröße über 5 μm für Proben ausgewählt. Ob ein Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und Partikelzusammensetzung, die den Widerspruch zwischen den Ergebnissen der Atomsondentomographie und der Röntgenbeugung erklären würde, besteht, ist ungeklärt.

Die beiden Bereiche mit höherem Li-Anteil in der lokalen Analyse (Abb. 5.22) haben einen Abstand von wenigen nm im Bereich der Breite der schmalen Lamellen aus dem TEM-Bild (Abb. 5.21).

Einfluss auf die Mobilität von Li^+

Der in dieser Arbeit nachgewiesene Grenzflächenexzess im Bereich von 10 nm^{-2} zwischen den Zwillingen bedeutet eine Anreicherung von Li, geringer als eine Monolage an der Grenzfläche. Für Na wurde nachgewiesen, dass sich dies in LMO an Korngrenzen anlagert und in der Umgebung Ausscheidungen bildet [120]. Die chemische Ähnlichkeit von Na und Li zeigt, dass die Anreicherung von Li an den Zwillingsgrenzflächen plausibel erscheint.

Die nachgewiesenen Lamellen im LMO stellen demnach sowohl eine strukturelle, wie auch chemische Störung im LMO dar. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Grenzfläche zwischen einem Zwillingpaar einen relevanten Einfluss auf den Li-Transport hat, wenn auch der genaue Einfluss unbekannt ist. Der Transport von Li entlang, oder über die Grenzfläche hinweg, mag behindert oder verstärkt sein. In jedem Fall ist der Li-Transport erwartbar lokalisiert und anisotrop.

6.5.3 Dotierung

Wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, hat die Dotierung Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Batterie. Für einen größtmöglichen Nutzen der Dotierung ist eine homogene Verteilung notwendig, solange nicht ein lokalisierter Effekt beeinflusst werden soll. Bei räumlich inhomogener Verteilung des Dotierelements ist auch der Einfluss, wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, inhomogen, was zum Beispiel für die Verringerung der Än-

⁶³Private Kommunikation mit Torben Erichsen, Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen, im Oktober 2016.

derung des Gitterparameters mit der Interkalation zu mechanische Spannungen führen kann, die eigentlich durch die Dotierung verringert werden sollten. Für $\text{Li}_2\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ wurde mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Abtragung des Materials durch Ar-Ionen-Beschuss eine homogene Verteilung der Dotierung für $x = 0,1$ beobachtet. Bei $x = 0,2$ wurde an der Oberfläche ein höherer Anteil des Dotierelements gemessen als im Material [121].

Für das hier untersuchte Material konnten insbesondere keine Ausscheidungen oder Anlagerungen an Grenzflächen durch das Dotierelement D nachgewiesen werden, wie es für die Verunreinigung mit Na in LMO beobachtet wurde [120]. Die räumliche Verteilung ist für charakteristische Längen über 2,5 nm (Kantenlänge der Untervolumen für die Berechnung des Pearson-Koeffizienten) homogen. Insbesondere konnte keine Phasenseparation für das Dotierelement D nachgewiesen werden. Einzig für die Längenskala unterhalb von 2,5 nm ist das Bild der räumlichen Verteilung des Dotierelements zunächst unklar. Die unterschiedlichen Schwankungen zwischen dem axialen und radialen Profil (vgl. Abb. 5.12(a)) und 5.12(b)) sind durch die unterschiedliche Größe der verwendeten Untervolumen zu erklären. Die verwendete Ausdehnung in Analyserichtung der Profile von 5 nm, beziehungsweise 1 nm, führt zu einem Verhältnis in der Unsicherheit der Daten von $1/\sqrt{5} \approx 1/2,2$. Die Schwankungen im radialen Profil (vgl. Abb. 5.12(b)) stammen folglich von der schlechteren Statistik durch die kleineren Untervolumen. Somit ist die Verteilung des Dotierelements auch auf dieser Längenskala homogen und demnach sehr gut geeignet, um den gewünschten positiven Effekt für die Batterieleistung zu erzielen. Neben der homogenen Verteilung von Ni in $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [17] sind die hier gezeigten Ergebnisse die bisher einzigen zur direkten Beobachtung der dreidimensionalen Verteilung von Dotierelementen im LMO mit räumlicher Auflösung im Nanometerbereich. Der Fall der Korngrenzensegregation und Bildung von Ausscheidungen von Na in LMO zeigt, dass die Untersuchung der Verteilung des Dotierelements sehr sinnvoll ist. Des Weiteren wird eine Erklärungsmöglichkeit für Unterschiede in der elektrochemischen Leistung zwischen verschiedenen Dotierelementen geboten.

6.5.4 Lamellen mit reduziertem Lithiumanteil

Die Analyse der drei verschiedenen Orientierungen der Lamellen und der Vergleich zu möglichen Orientierungen im Spinell ergaben eine Vielzahl von möglichen Kombinationen, die alle eine ähnliche Abweichung zwischen den experimentell bestimmten Winkeln und den zu den h,k,l-Kombinationen gehörenden haben. Insbesondere gibt es für den Bereich von $h, k, l \in [-2,2]$ keine Kombination, bei der die Abweichung deutlich geringer als für alle anderen ist. Bei einem größeren Intervall gibt es im Spinell Orientierungen, die besser zu den experimentellen Winkeln passen und so zu kleineren Abweichungen

führen würden.⁶⁴ Da ein kristallographischer Ursprung für Lamellen vermutet wird, ist eine niedrig indizierte Richtung wahrscheinlich, weshalb die Zahlenbereiche für die h, k und l auf -2 bis 2 beschränkt wurden. Weiter ist es bei einem kristallographischen Ursprung naheliegend, dass die Lamellen auf äquivalenten Orientierungen liegen. Aus den in Tabelle 5.5 aufgeführten Kombinationen lässt sich die Kombination⁶⁵ aus (122)-Ebenen ableiten (vgl. Tab. 6.4), die äquivalente Orientierungen aufweist und die geringste mittlere Abweichung zu den experimentellen Winkeln hat. Die Abweichung ist

α			β_1			β_2			mittl. Abweichung/ $^\circ$
h	k	l	h	k	l	h	k	l	
-2	1	-2	-1	-2	-2	-2	-2	-1	7,3195
1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	14,93

Tabelle 6.4

Mögliche Orientierungen für die Lamellen mit äquivalenten Richtungen im kubischen Spinell. Die (122)-Ebenen stellen die äquivalenten Ebenen mit der geringsten mittleren Abweichung dar. (111)-Ebenen wurde in der Literatur in zyklisiertem LMO gefunden und sind deshalb mit aufgeführt [11].

dabei aber auch mit mehr als dem doppelten Wert deutlich größer als die geringste mittlere Abweichung in Tabelle 5.5. Generell muss die Bestimmung der Kombinationen für die Orientierungen der Lamellen kritisch gesehen werden. Die Berechnung der Winkel aus der Rekonstruktion ist sehr fehleranfällig. Eine Abweichung der bestimmten Winkel um 10° von den tatsächlichen ist möglich. Einen starken Einfluss hat auch die Rekonstruktion selbst. Es wurde mit den selben Parametern (in Abschn. 5.3 beschrieben) wie für den vorderen Teil der Probe rekonstruiert. Eine Überprüfung der Skalierung der Rekonstruktion mit dem Vergleich zu TEM-Aufnahmen war nicht möglich, da die Probe während der Messung abbriss. So ist es möglich, dass es einen systematischen Fehler bei der Berechnung der experimentellen Winkel gibt.

Ähnliche Lamellen wurden im LMO in einer TEM-Studie zur Zyklisierung von LMO nachgewiesen [11]. Die dort beobachteten Lamellen haben einen maximalen Li-Anteil von $x = 0,5$ und stellen eine neue Phase dar, die sich bei der Zyklisierung bildet. Die dort nachgewiesenen Lamellen liegen auf $\{111\}$ -Ebenen und der Winkel zwischen verschiedenen $\{111\}$ -Ebenen beträgt im kubischen 70° . Aufgrund der hohen Unsicherheiten bei den bestimmten Winkeln können die in dieser Arbeit nachgewiesenen Lamellen auch auf $\{111\}$ -Ebenen liegen.

⁶⁴Im Falle $h, k, l \rightarrow |\infty|$ findet sich für jede Orientierung eine Konstellation aus h, k, l , die genau den experimentell bestimmten Winkeln entspricht.

⁶⁵Eine entsprechende Permutation der Orientierungen ist auch eine mögliche Kombination.

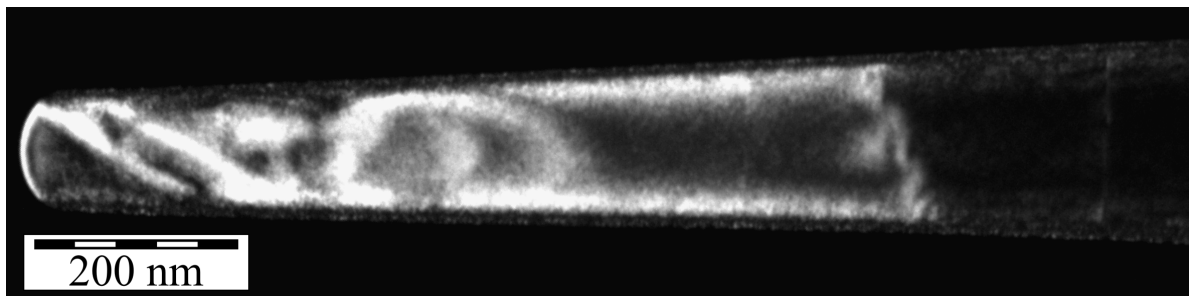


Abbildung 6.11

TEM-Dunkelfeldbild der Probe vor der in-situ Deinterkalation in der Atomsonde. Im vorderen Bereich der Probe sind zwei parallele, helle Streifen zu sehen, die diagonal durch die Probe laufen. Diese Streifen liegen im gleichen Bereich wie die β -Lamellen im Rekonstruktionsvolumen in Abbildung 5.23. Weiter hinten ist eine helle Ellipse zu erkennen. Der Kontrast in dem Bereich stammt von einer der Lamellen mit α -Ausrichtung. Die Probe ist hier so ausgerichtet, dass zu keiner der Lamellen parallel durch die Probe geschaut wird.

Wie in Abschnitt 5.4.4 erwähnt, ist der Li-Anteil in dieser Probe geringer als für LiM_2O_4 , da Li zwischenzeitlich bei Raumtemperatur deinterkaliert wurde. Diese Deinterkalation wirft die Frage auf, ob die nachgewiesenen Lamellen von vornherein in der Probe waren oder ob sie durch die Deinterkalation entstanden sind. Abbildung 6.11 zeigt die Probe vor der Deinterkalation. Im vorderen Bereich der Probe sind zwei helle Streifen zu erkennen. Diese Streifen liegen im Bereich der Probe, in dem auch die Lamellen β im Rekonstruktionsvolumen (Abb. 5.23) beobachtet wurden. Dieser Kontrast im TEM-Dunkelfeldbild zeigt, dass es sich bei den Lamellen um eine kristallographische Störung handeln könnte. Eine genaue Analyse mit dem TEM war durch die Beschränkung auf einen Drehwinkel der Probe nicht möglich. Der Winkel zwischen der Normalen der beiden hellen Streifen in Abbildung 6.11 und der Probenachse beträgt unter dieser Projektion ca. 60° . Es ist davon auszugehen, dass der tatsächliche Winkel davon abweicht. Stammen die beiden hellen Streifen von den beiden vorderen Lamellen mit der Orientierung β (vgl. Abb. 5.23), ist die Abweichung der Winkel zwischen der Bestimmung aus der TEM-Aufnahme (Abb. 6.11) und aus dem Rekonstruktionsvolumen (Abschn. 5.4.4) ca. 15° . Aufgrund der hohen Unsicherheiten ist es durchaus möglich, dass diese Korrelation besteht. Solche Lamellen wurden in einer anderen Arbeit⁶⁶ in dem Rekonstruktionsvolumen von LMO eines anderen Herstellers gefunden, ohne eine vorherige Deinterkalation von Li. Die entsprechende Abbildung dazu findet sich im Anhang in der Abbildung B.1. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Lamellen nicht alleinig durch die Deinterkalation entstanden sind und ihren Ursprung im Ausgangsmaterial haben.

⁶⁶Während der Forschungsarbeit von Björn Pfeiffer am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen nachgewiesen.

Einfluss auf die Mobilität von Li⁺

Bezüglich des Einflusses der Li-Deinterkalation auf die Lamellen ist bisher nicht geklärt, ob und in welchem Ausmaß dieser besteht. Andersherum ist der qualitative Einfluss der Lamellen auf den Transport und die Mobilität von Li im LMO deutlich zu beobachten. Inhomogene Verteilungen von Li in Proben für die Atomsondentomographie sollten innerhalb kürzester Zeit ausgeglichen werden, wenn der makroskopische Diffusionskoeffizient von Li im LMO zugrunde gelegt wird. Für Raumtemperatur bewegen sich die experimentellen Ergebnisse für den Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bis $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [122]. Innerhalb eines Zeitraums von $t = 12 \text{ h}$ ergibt sich mit der unteren Grenze eine mittlere quadratische Verschiebung von $\langle x^2 \rangle = 2Dt = 8,64 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 = 6,4 \mu\text{m}^2$. In der Probe wurde eine inhomogene Verteilung auf einer Längenskala, deutlich unterhalb der Probengröße von wenigen μm beobachtet. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Mobilität im Bereich der Lamellen deutlich herabgesetzt sein muss oder die Lamellen einen stabilen Zustand darstellen [11]. Ansonsten ist ein Profil der Zusammensetzung, wie in Abbildung 5.24 gezeigt, nicht stabil. Die Zusammensetzungen der Bereiche zwischen den Lamellen mit geringerem Li-Anteil (vgl. Tab. 5.6) zeigen, dass sich diese Bereiche im Anteil von Li unterscheiden. Der Ausgleich über die Li-armen Lamellen muss daher langsamer stattfindet als von dem makroskopischen bekannten Diffusionskoeffizienten zu erwarten ist. Ähnlich wie die Zwillingsgrenzflächen (vgl. 5.4.2 und 6.5.2), stellen auch diese Lamellen demnach eine Barriere für die Li-Mobilität dar.

Unabhängig von dem Einfluss der Li-armen Lamellen auf den Transport von Li im LMO, sind die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse der erste direkte Nachweis eines verringerten Li-Anteils in solchen Defekten. In der oben beschriebenen TEM-Studie wurde der Li-Anteil in der neuen Phase nur durch mechanistische Überlegungen zur Phasentransformation abgeleitet. Die hier gezeigten Ergebnisse zu den Lamellen zeigen, dass der Transport von Li im LMO nicht als homogen angesehen werden kann. Theoretische Berechnungen ergeben eine Variation der Barriere für die Li-Diffusion mit dem Oxidationszustand der umgebenden Mn-Ionen [28] und zeigen damit, dass die Mobilität auf sehr lokaler Skala heterogen sein kann. Zu dem Einfluss von Defekten kommt bei der Zyklisierung die Triebkraft hinzu, die zu Nichtgleichgewichtsphasen führen kann [4].

6.6 Zyklisiertes LMO

Die Untersuchungen des zyklisierten Materials mit Röntgenbeugung und Atomsondentomographie unterscheiden sich signifikant im analysierten Volumen. Dieser Einfluss auf die Ergebnisse wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

6.6.1 Röntgenbeugung

Ergebnisse der Atomsondentomographie sind auf ein sehr lokales Volumen beschränkt. Um beurteilen zu können, ob die darin gewonnenen Erkenntnisse repräsentativ für das gesamte Material sind, ist es hilfreich gemittelte Informationen über eine Großzahl an Partikeln zu haben.

Die Auswertung der Θ - 2Θ Spektren der drei Kathoden zeigt eine direkte Abhängigkeit des Gitterparameters (Tab. 5.7) von dem Entladezustand der Testzelle, wie es erwartet wurde (vgl. Tab. 2.1). Für die eigene Messung wurde keine Eichung durchgeführt und in den Spektren (Abb. 5.25) sind keine Referenzpeaks von bekanntem Material vorhanden. Somit besteht die Möglichkeit, dass es einen systematischen Fehler der in Tabelle 5.7 zusammengefassten Gitterparameter gibt. Der Vergleich mit den Gitterparametern aus der publizierten Literatur zeigt aber auch, dass dieser Fehler nicht allzu groß sein kann, da sonst der Gitterparameter außerhalb des Bereichs der publizierten liegen würde. Die Spanne der gemessenen Gitterparameter von $0,13(3) \text{ \AA}$ zeigt, dass der Zyklus der (De)Interkalation von Li im LMO sehr gut durch die drei Kathoden abgedeckt ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass beim Zyklieren von LMO Zweiphasenreaktionen auch im Bereich $0 \leq x \leq 1$ auftreten können. Insbesondere wird häufig im Bereich $0 \leq x \leq 0,5$ von einem Zweiphasengebiet berichtet (vgl. Abschn. 2.2.4). Bei der chemischen Interkalation von Li in $\gamma\text{-MnO}_2$ wurden im Bereich $0,6 < x < 1,0$ zwei koexistierende Phasen im Nichtgleichgewicht beobachtet, die sich nach einer Woche in eine Gleichgewichtsphase zurück entwickelten. Die in dieser Arbeit untersuchten Kathoden lagerten mehrere Wochen bei Raumtemperatur, sodass die Beobachtung von Nichtgleichgewichtsphasen ausgeschlossen ist. Dennoch wäre es möglich, dass metastabile oder stabile Phasen vorhanden sind. In den Röntgenbeugungsspektren der drei Kathoden (Abb. 5.25) wurden keine Doppelpeaks beobachtet. Hauptsächlich für die Kathode aus der Testzelle mit 50 % SOD wurden leicht asymmetrische Peaks beobachtet. Der daraus resultierende Unterschied im Gitterparameter wäre aber viel geringer als die aus der Literatur bekannten Unterschiede zwischen den beiden Phasen (vgl. Tab. 2.1). Das Auftreten eines Zweiphasengebiets bei der Zyklierung des hier untersuchten LMOs ist damit nicht ausgeschlossen, da hier nur punktuell im Zyklus die Struktur untersucht wurde.

In Abschnitt 2.2.3 wurde der Einfluss des Partikelensembles der Elektrode auf das (De)Interkalationsverhalten beschrieben. Die Literatur zeigt, dass es in einer Kompositelektrode zu einer inhomogenen (De)Interkalation zwischen den Partikeln kommen kann, sodass zu einem gewissen Zustand $0 < x < 1$ des makroskopischen Anteils x , die Partikel selber eine Zusammensetzung von MnO_2 oder LiMn_2O_4 haben. Nur ein kleiner Anteil der Partikel wird in dem Moment (de)interkaliert und hat eine Zusammensetzung zwischen MnO_2 und LiMn_2O_4 [35, 36]. In den hier untersuchten Kathoden wurde mit Röntgenbeugung kein Hinweis darauf gefunden, dass ein Teil der vermessenen Partikel gar nicht oder nur sehr geringfügig deinterkaliert wurden.

Aufgrund des hohen Rauschanteils in den Spektren ist es durchaus möglich, dass ein geringer Anteil von wenigen Prozent einen anderen Gitterparameter oder andere Gitterstruktur hat. Ein geringer Anteil einer zweiten Phase und noch nicht (de)interkalierten Partikeln kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Das niedrige Signal-Rauschverhältnis in den Röntgenbeugungsspektren der drei Kathoden (vgl. Abb. 5.25) ist einerseits durch den Anteil des Bindemittels und des Leitzusatzes in der Kathode (vgl. Abschn. 3.2) und andererseits durch die Fluoreszenz von Mn bedingt. Dass sich die Spektren der drei Kathoden nur durch die Verschiebung in Θ unterscheiden, zeigt, dass bei der (De)Interkalation von Li im LMO die Struktur beibehalten wird, wenn das System genug Zeit hatte zu relaxieren.

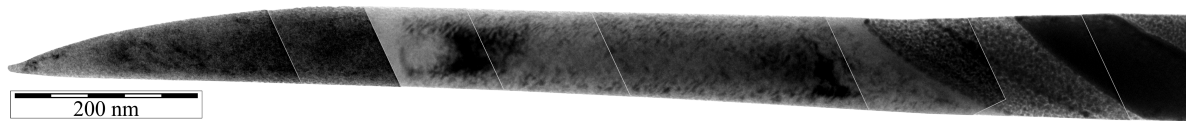
Zusammenfassend zeigen die Röntgenbeugungsspektren (Abb. 5.25) das erwartete Verhalten für Kathoden mit LMO, die in Testzellen mit Li (de)interkaliert und bei unterschiedlichem SOD ausgebaut wurden. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse stimmen in diesem Punkt sehr gut mit schon publizierten überein [1, 5, 6]. Mit dem sinkenden SOD der Testzellen sinkt auch der mittlere Li-Anteil in den LMO-Partikeln der Elektrode, wie erwartet, ab. Für die Kathode mit 0% SOD wird nach dem Vergleich mit den Gitterparametern aus Tabelle 5.7 ein Li-Anteil von etwa $x = 0,3$ erwartet, was 4,8 at.% oder einem Verhältnis $N_{\text{Li}}/N_{\text{Mn}} = 0,15$ für $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ entspricht. Aufgrund der Co-Dotierung des LMOs mit Li und D wird der reale Wert von diesem Anteil abweichen. Er gibt aber eine gute Orientierungshilfe für den zu erwartenden Bereich.

6.6.2 Ergebnisse der Atomsondentomographie

Die Ergebnisse der Atomsondentomographie sind in zwei verschiedene Teile aufgeteilt. Einerseits wurden Proben der Kathoden mit 50% SOD und 0% SOD von großen Partikeln aus dem Randbereich der Kathoden untersucht. Andererseits wurde eine Probe der Kathode mit 0% SOD von einem kleineren Partikel aus der Mitte der Kathode untersucht.

Einfluss der Präparationsposition

Die Ergebnisse aus dem Randbereich stehen scheinbar im Widerspruch zu den Erkenntnissen aus den Röntgenbeugungsexperimenten. Für die Kathode mit 50% SOD wird, nach den Ergebnissen der Röntgenbeugung, ein Li-Anteil von $x = 0,5$ oder 7,7 at.% erwartet. Das in der Atomsonde untersuchte Volumen des LMOs hatte einen Li-Anteil, wie er für stöchiometrisches LiMn_2O_4 erwartet wird. Im Fall der Kathode mit 0% SOD, wurde in einer Probe ein Volumenanteil mit geringem Li-Anteil nachgewiesen (vgl. Abb. 5.27(a) und 5.28). Im gleichen Bereich, in dem der Li-Anteil gering ist, ist der Anteil von Ga hoch (vgl. Abb. 5.27(a) mit 5.27(b) und 5.28). In der Abbildung 6.12

**Abbildung 6.12**

TEM-Hellfeldbild der Spitze mit 0% SOD, bei der in dem zugehörigen Rekonstruktionsvolumen (Abb. 5.27(a)) im hinteren Teil der Probe ein Bereich mit geringem Li-Anteil gemessen wurde. Die hier abgebildete Aufnahme wurde aus acht Einzelaufnahmen zusammengesetzt. Am rechten Bildrand sind mehrere diagonale Kontraste in der Probe zu sehen.

ist die TEM-Aufnahme der Probe gezeigt. Im hinteren Bereich sind mehrere Lamellen zu erkennen, die diagonal durch die Probe laufen. Aus der Abbildung ist nicht klar erkennbar, ob es sich bei den Lamellen um einen Teil des Partikels handelt oder um FIB-Pt. Der Bereich mit geringem Li-Anteil in der Rekonstruktion muss aufgrund des erhöhten Ga-Anteils im Randbereich des Keils, der bei der Präparation aus dem LMO-Partikel geschnitten wurde (vgl. Abschn. 3.4.2), gelegen haben. Es ist in diesem Fall nicht auszuschließen, dass der Li-Anteil durch die Ga-Implantation verringert wurde. Der Großteil des Rekonstruktionsvolumens und auch die der anderen beiden Proben haben einen Li-Anteil, der dem von stöchiometrischem LiMn_2O_4 entspricht. Aus den Ergebnissen der Röntgenbeugung wurde ein Li-Anteil von ca. 4,8 at.% erwartet. Die Abweichungen sind für beide Kathoden mit 0% SOD und 50% SOD zwischen der Atomsondentomographie und der Röntgenbeugung signifikant.

Wie im vorherigen Abschnitt 6.6.1 diskutiert, ist aus den Röntgenbeugungsexperimenten bekannt, dass der Anteil der LiMn_2O_4 -Phase in den Elektroden nur sehr gering ist. Daher ist es erstmal unwahrscheinlich, dass bei der Präparation ein Partikel der Elektrode mit dieser Phase ausgewählt wurde. Andererseits wurden die Proben für die Atomsondentomographie aus dem Randbereich und nicht aus dem selben Bereich wie für die Untersuchung mit Röntgenbeugung präpariert. Über laterale Unterschiede in der Kathode gibt es keine Informationen und diese können somit nicht ausgeschlossen werden. Die experimentell bestimmte Entladekapazität vor der finalen Deinterkalation betrug für die 0% SOD Testzelle nur 58,5% der theoretisch erreichbaren Kapazität.⁶⁷ Diese geringe Kapazität bedeutet, dass ein Großteil des Aktivmaterials bei dem vorletzten Halbzyklus nicht interkaliert wurde. Darüberhinaus wurden für die Proben extra große Partikel ausgesucht, da diese die Präparation vereinfachen. Der Einfluss der Partikelgröße wurde für LiMn_2O_4 nur für die Reaktion im Partikel untersucht und nicht der Effekt auf das Ensemble von Partikeln verschiedener Größe [22]. Ob es eine Partikelgrößenabhängigkeit für die (De)Interkalation von Li im LMO gibt, wie es für LFP publiziert wurde [34], ist somit nicht bekannt. Dass es in der Elektrode generell

⁶⁷Aufgrund der Dotierung ist die theoretische Kapazität des verwendeten LMOs geringer als die von reinem LiMn_2O_4 . Zur Berechnung wurde eine spezifische Kapazität von 108 mA h g^{-1} zugrunde gelegt.

zu unterschiedlichen (De)Interkalationsgraden zwischen Partikeln kommt, ist durchaus denkbar. Hat zum Beispiel ein Partikel schlechten oder gar keinen elektrischen Kontakt zum Stromsammler, kann die (De)Interkalationsreaktion nicht stattfinden, da es nicht zu einem Ladungsaustausch kommt und so der elektronische Transport die Reaktion verhindert. Ein schlechter elektrischer Kontakt zum Stromsammler kann auch die Ursache für eine inhomogene (De)Interkalation in der Kathode sein [34]. In diesem Fall haben die hier untersuchten Partikel nicht an der (De)Interkalationsreaktion teilgenommen. Zusammen mit dem geringen untersuchten Volumen in der Atomsonde machen es die obigen Punkte möglich, dass sich die Ergebnisse der Atomsondentomographie und der Röntgenbeugung nicht widersprechen.

Für die Probe, die mittig aus der Kathode mit 0% SOD präpariert wurde, gelten die oben aufgeführten Punkte nicht und es zeigt sich in der Rekonstruktion, dass innerhalb der Probe ein Bereich mit geringerem Li-Anteil vorlag (vgl. Abb. 5.31 und 5.35). Das Beugungsbild (Abb. 5.30) und die zugehörigen Hell- und Dunkelfeldbilder (Abb. 5.29) zeigen, dass in der Probe zwei Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung vorlagen. Eine detaillierte Auswertung ist aufgrund der Limitierung auf einen Freiheitsgrad in der TEM-Untersuchung und der damit einhergehenden nicht idealen Ausrichtung der Probe unmöglich. Die Ergebnisse aus der Untersuchung mit dem TEM und der Atomsondentomographie ergänzen sich sehr gut. Die Rekonstruktion des Volumens zeigt, dass es sich bei dem vorderen Bereich nicht nur um eine andere Orientierung, sondern auch um einen deinterkalierten Bereich handelt. Darüberhinaus besteht die Probe nicht nur aus zwei, sondern aus drei Bereichen. Im ersten Bereich ist, im Gegensatz zum Li-armen Bereich in LNMO (vgl. Abschn. 5.4.1 und 6.5.1), noch Li vorhanden. Der Anteil von Li liegt in diesem Bereich deutlich über dem des Dotierelements und im Massenspektrum (siehe Abb. 6.13) aller Events aus diesem Bereich ist noch ein deutliches Signal von Li vorhanden. Im Abschnitt 6.3 wurde diskutiert, dass ein Teil des Li zur Co-Dotierung verwendet wurde. Für den Fall, dass der Anteil des Li, welcher für die Dotierung verwendet wurde, nicht (de)interkalierbar ist, kann der Anteil des mobilen Li berechnet werden. Dafür muss der Anteil von D vom Li-Anteil abgezogen werden. Der Anteil an mobilem Li beträgt so 3,34 at.% in dem ersten Bereich (vgl. Tab. 5.10). Sowohl der Anteil des gesamten Li, wie auch der des mobilen Anteils liegen in dem zu erwartenden Bereich, der aus dem mit Röntgenbeugung bestimmten Gitterparametern abgeschätzt wurde.

Zum Peak bei 19 u

Die drei Bereiche der Probe unterscheiden sich nicht nur durch den Anteil von Li, sondern auch durch den Anteil der Events mit einem Masse-Ladungsverhältnis von $m/n = 19$ u. Für die Events von OH^+ und OH_2^+ zeigt sich eine ähnliche räumliche Verteilung, wobei

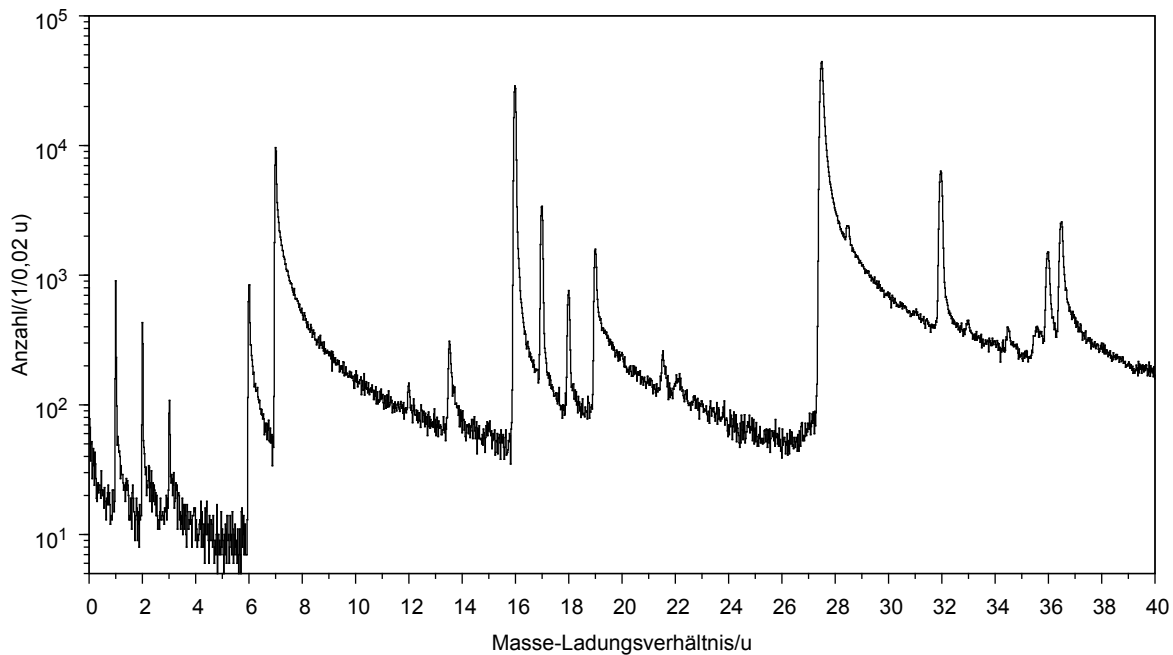


Abbildung 6.13

Darstellung des Ausschnitts von 0 u bis 40 u des Massenspektrums aus dem ersten Bereich des Rekonstruktionsvolumens. Es sind klar die Peaks von ${}^6\text{Li}^+$ und ${}^7\text{Li}^+$ bei 6 u und 7 u zu erkennen, sodass Li in dem Bereich der Probe war. Der Peak bei 19 u ist in diesem Bereich der Probe deutlich größer als der bei 18 u, was bei allen anderen untersuchten Proben umgekehrt war.

die sich dabei abzeichnende Grenzfläche diffuser ist als für die Events mit $m/n = 19$ u. Im Gegensatz zu OH^+ , OH_2^+ und den Events mit $m/n = 19$ u, sind die Events von O^+ umgekehrt verteilt. Im dritten Bereich ist die Konzentration von O^+ höher als in den ersten beiden Bereichen der Probe. Es muss somit einen Unterschied in den Feldverdampfungsbedingungen zwischen dem dritten und den beiden anderen Bereichen geben. Im Gegensatz zu Abschnitt 5.1.4 und 6.2 wurden bei dieser Analyse die Messparameter, wie Proben temperatur, Laserpulsenergie und Rate, nicht verändert, sodass eine Änderung der Feldverdampfungsbedingungen durch eine Änderung der Probe selbst hervorgerufen werden müsste. Darüberhinaus würde eine Änderung der Messparameter eine gekrümmte Grenzfläche senkrecht zur Analyserichtung erzeugen, die bei dieser Messung eindeutig nicht vorliegt.

Ein Masse-Ladungsverhältnis von $m/n = 19$ u haben zum Beispiel die Ionen F^+ , OH_3^+ und ${}^7\text{LiC}^+$. Bei allen anderen Messungen wurde das Masse-Ladungsverhältnis von $m/n = 19$ u dem Ion OH_3^+ zugeordnet, was aufgrund des geringeren Vorkommens dieser Ionen gegenüber OH_2^+ ($m/n = 18$ u) auch plausibel erscheint. Die Ionen OH^+ , OH_2^+ und OH_3^+ entstehen aus Reaktionen der Elemente des Restgases untereinander oder aus Reaktio-

nen mit dem O aus der Probe. Hierbei ist es plausibel, dass die auftretende Häufigkeit mit der Reihenfolge von OH^+ , OH_2^+ und OH_3^+ abnimmt. In dem hier gezeigten Fall ist es so, dass es in den vorderen beiden Bereichen der Probe einen signifikant höheren Anteil der Ionen mit $m/n = 19$ u gab (vgl. Abb. 6.13), der nicht nur durch eine Reaktion mit dem Restgas zu erklären ist. Die inhomogene räumliche Verteilung der Events mit $m/n = 19$ u macht einen reinen Einfluss durch eine stärkere Reaktion mit dem Restgas unwahrscheinlich, da dies eine inhomogene Verteilung der Feldverdampfungsbedingungen auf der Apexoberfläche der Probe und damit Inhomogenitäten in der Probe selbst bedeuten würde. Eine inhomogene Verteilung der Elemente wie Li, Mn und O konnte auf diesen Längenskalen aber nicht nachgewiesen werden. Somit müssen die oben genannten zwei anderen Ionen als mögliche Ursache in Betracht gezogen werden.

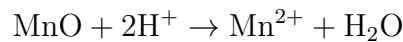
In dem für die elektrochemische Zyklierung verwendeten Elektrolyten war als Leitsalz LiPF_6 enthalten (vgl. Abschn. 3.2), sodass dies eine Quelle für das möglicherweise nachgewiesene F in der Kathode gewesen sein könnte. Im Elektrolyten kommt es zur thermischen Zersetzung von PF_6^- durch die Auto-Dekomposition



die auch F^- als Produkt hat [123–125]. PF_5 reagiert mit H_2O zu HF und POF_3 [125], weshalb es für die Zellenproduktion äußerst wichtig ist, keine Wasserkontamination zu haben. Mit dem Vorliegen der F^- -Ionen ist es möglich, dass diese in das LMO interkaliert werden. Auch eine Interkalation von H^+ ist denkbar, wie es für ein Modell zur Bildung der Oberflächenschicht auf LMO publiziert wurde [125]. LiMn_2O_4 zersetzt sich über



in MnO. Das reagiert mit dem H^+ aus dem HF zu



und führt somit wieder zu der Bildung von H_2O . So kann es durch einen H-Anteil im LMO zur Bildung von OH_3^+ , eventuell auch durch zusätzliche Reaktion mit dem Restgas, bei der Feldverdampfung kommen. Sollte das Ion ${}^7\text{LiC}^+$ zu den Events bei $m/n = 19$ u beitragen, muss es auch einen Beitrag von ${}^6\text{LiC}^+$ zu den Events bei $m/n = 18$ u geben. Durch die Isotopenverteilung von ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ ist der Anteil von ${}^6\text{LiC}^+$ aber so gering, dass er neben den Events der Ionen OH_2^+ keinen signifikanten Beitrag liefern kann.

Unabhängig davon, um welches Element oder Molekül es sich bei den Events mit $m/n = 19$ u handelt, kann letztendlich festgehalten werden, dass diese Events inhomogen im LMO vorliegen und zur Bildung von Clustern neigen.

Zum Einfluss der elektrochemischen Zyklisierung

Dass sich in der Probe drei verschiedene Bereiche ausgebildet haben, kann durch die elektrochemische Zyklisierung der Testzelle, aus der die Kathode stammt, erklärt werden. Im dritten Bereich wurde nie Li (de)interkaliert und die gemessene Zusammensetzung und Charakteristik dieses Bereichs entspricht der, die bei der Analyse des LMO-Ausgangsmaterials beobachtet wurden. Hierfür spricht auch die Verteilung der Events mit $m/n = 19u$, die nur in den Bereichen 1 und 2 mit einem höheren Anteil als OH_2^+ zu finden sind. Li wurde während der Zyklisierung in dem ersten und zweiten Bereich (de)interkaliert und im letzten Halbzyklus, der Deinterkalation von Li, wurde nur der erste Bereich deinterkaliert. Bei den vorherigen Zyklen konnte nicht der gesamte Li-Anteil wieder in die Probe interkaliert werden und so kam es zu einem geringeren Li-Anteil im zweiten Bereich. Dies wirft die Frage auf, weshalb zwischen den Bereichen 1 und 2 ein Unterschied im Li-Anteil zu finden ist. Unter Berücksichtigung der Co-Dotierung von Li und D kann der Anteil des Li, welcher nicht zur Dotierung verwendet wurde, aus den gemessenen Anteilen von Li, Mn und D aus Tabelle 5.10 berechnet werden. Für Bereich 1 ergibt sich ein Wert von $x = 0,13$ und für Bereich 2 ein Wert von $x = 0,79$ für die Summenformel $\text{Li}_x(\text{Mn,Li,D})_2\text{O}_4$.⁶⁸ Für diese beiden Anteile ist aus der Literatur kein Zweiphasengebiet bekannt. Zwei Phasen im Nichtgleichgewicht wurden im Bereich $x > 0,5$ nach chemischer Interkalation mit großer Triebkraft beobachtet [4]. Dieses Nichtgleichgewicht ging nach einer Woche in die Gleichgewichtsphase über. Die in dieser Arbeit untersuchten Kathoden lagerten mehrere Monate bei Raumtemperatur, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Außer es handelt sich bei den Zuständen um metastabile Phasen, oder die Umwandlung ist kinetisch verhindert. Dass der Bereich 3 nie zyklisiert wurde, macht es wahrscheinlich, dass die Grenzfläche zwischen Bereich 2 und 3 generell ein Hindernis für den Li-Transport darstellt, zum Beispiel durch eine Korngrenze. Die TEM-Aufnahmen (vgl. Abb. 5.29 und 5.30) unterstützen diese These, da zwei verschiedene Orientierungen oder Phasen beobachtet wurden.

Zur Transformation von LMO bei Li-(De)Interkalation gibt es nur wenige direkte experimentelle Ergebnisse. In TEM-Untersuchungen wurde bei in-situ (De)Interkalation von LMO-Nanodrähten einerseits eine inhomogene Transformation beobachtet. Diese Inhomogenität entstand dynamisch, aufgrund des langsameren Transports von Li im Material, im Gegensatz zum Transport über die Grenzfläche [9]. Andererseits wurde ein Übergangsbereich zwischen einem Bereich mit hohem und einem mit niedrigem Li-Anteil beobachtet. Dieser Übergangsbereich bewegt sich bei der Zyklisierung entlang des Nanodrahts. Dadurch veränderte sich das Verhältnis aus den Bereichen mit hohem und niedrigem Li-Anteil und somit der Gesamtanteil von Li im Nanodraht [10]. Die in dieser

⁶⁸Für den Bereich 3 ergibt sich analog ein Wert von $x = 1,00$, wie er für unzykliertes Material zu erwarten ist.

Arbeit beobachtete Grenzfläche zwischen dem ersten und zweiten Bereich könnte demnach die Grenzfläche der Transformation beim letzten Deinterkalationsschritt darstellen.

Unabhängig von der Ursache für die Grenzflächen, stellen die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse die ersten direkten Messungen des Li-Anteils in LMO dar. Die Ergebnisse zeigen, dass neben eventuell zu erwartenden Zweiphasengebieten bei der Zyklierung auch andere Effekte den Li-Transport beeinflussen.

6.7 Abschließende Diskussion

Ein Ziel des in dieser Arbeit vorgestellten Projektes, das im Rahmen des *Graduiertenkollegs Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen* (GEENI) durchgeführt wurde, war es LMO, mit Atomsondentomographie auf sub-nm Skala zu charakterisieren und die atomistischen Transportvorgänge zu untersuchen. Die Charakterisierung zeigt, dass es verschiedene Defekte im LMO gibt und dass das Material eine komplexe Mikrostruktur hat. Diese Struktur ist durch Untersuchungen mit Röntgenbeugung nicht nachweisbar. Die Defekte sind bereits im Ausgangsmaterial für die Kathodenproduktion enthalten. Sie können im Falle von Fremdphasen oder den lamellaren Li-armen Defekten auch durch die Zyklierung verändert oder erst dadurch erzeugt werden [11]. Die charakterisierten Defekte zeigen einen qualitativen Einfluss auf den Transport von Li. Insbesondere für die Grenzflächen ist durch die nachgewiesenen Grenzflächenexzesse eine Anisotropie in der Li-Mobilität zu erwarten. Der Vergleich der Ergebnisse aus der Atomsondentomographie mit Untersuchungen zu größeren Ensembles von Partikeln wie der Röntgenbeugung zeigt, dass die lokalen Strukturen erst mit mikroskopischen Methoden, wie der verwendeten APT, aufgedeckt werden können.

Aus der Literatur ist bisher nur ein Modell zur (De)Interkalation von Li in LMO bekannt, welches eine inhomogene Reaktionsfront hat [11]. Dieses Modell wurde aus Untersuchungen zu LMO entwickelt, bei denen zusätzliche Redoxstufen bei 3,3 V und 4,5 V beobachtet wurden. In diesem Fall waren die Veränderungen des homogenen Materials auch durch Röntgenbeugung nachweisbar. Der Nachweis von Li, bei gleichzeitiger lokaler Analyse erfolgte für LMO bisher nur indirekt [9–11]. Der in dieser Arbeit bestimmte Anteil von Li in den Proben auf sub-nm Skala erfolgte durch direkte Messung des Li und stellt somit eine Neuerung dar.

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse zu elektrochemisch zyklisiertem LMO zeigen ein unerwartetes Verhalten, im Vergleich zur publizierten Literatur. In der Größenordnung von nm existieren parallele Bereiche mit unterschiedlichem Li-Anteil $x < 1$ ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$). Falls es sich dabei nicht um einen unbekanntem metastabilen Zustand han-

delt, ist der Transport von Li in diesem Bereich stark behindert und der lokale Diffusionskoeffizient um viele Größenordnungen geringer als der für Partikelensembles. Dieses Ergebnis zeigt, dass es zwischen den lokalen, mikroskopischen Transportvorgängen und denen für ein Partikelensemble einen großen Unterschied gibt. Sobald lokale Modelle entwickelt werden, müssen diese auch auf der entsprechenden Größenskala experimentell analysiert werden.

Die Ergebnisse zeigen wie wichtig es ist, die Mikrostruktur und ihren Einfluss auf die Li-Mobilität in Simulationen zu berücksichtigen. Ein homogenes Modell für die Interkalation spiegelt nicht das mikroskopische Verhalten wieder, wie es in dieser Arbeit experimentell nachgewiesen wurde. Die genaue Kenntnis der Mikrostruktur ist somit essentiell für qualitativ und quantitativ aussagekräftige Simulationen, wie sie auch im GEENI durchgeführt werden. Bei der Interpretation von elektrochemischen Ergebnissen ist es wichtig, das lokale Verhalten des Aktivmaterials und das Zusammenspiel in der Kathode zu berücksichtigen. Nur so sind qualitativ und quantitativ korrekte Schlussfolgerungen möglich.

Somit ist das Verhalten des Aktivmaterials der Lithium-Ionen-Batterie sehr komplex und das Verständnis der gesamten Batterie über mehrere Größenskalen eine anspruchsvolle Aufgabe.

7 Zusammenfassung

Der Aufbau einer Laser-unterstützten Atomsonde am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität Göttingen und die Etablierung der Methode der Atomsondentomographie für Lithium-Mangan-Oxid (LMO) waren Ziele des in dieser Arbeit vorgestellten Projektes im *Graduiertenkolleg Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen* (GEENI). Dabei sollte die Mikrostruktur des Materials grundlegend charakterisiert und der Einfluss auf Transportvorgänge untersucht werden. Mit dem erfolgreichen Aufbau und der Inbetriebnahme der Laser-unterstützten Atomsonde, wurde ein grundlegender Punkt des Projekts abgeschlossen.

Als ideale Analyseparameter zur Charakterisierung des dotierten LMO haben sich die Wellenlänge von 355 nm, eine Pulsenergie im Bereich von 15 nJ bis 28 nJ und eine Basistemperatur von 30 K herausgestellt. Aus der Atomsondentomographie konnten Information zur Kristallstruktur gewonnen werden. Senkrecht zur Analyserichtung wurden {111}-Ebenen in dem rekonstruierten Volumen aufgelöst (siehe Abb. 5.18). Für LMO ist diese Rekonstruktion der Ebenen zum ersten Mal gelungen und allgemein für Oxide ist dies eines von nur wenigen Beispielen, bei denen eine Rekonstruktion von Netzebenen gelang. Die Charakterisierung des LMO mit der Atomsondentomographie ergab ein Verhältnis für Li und Mn, das weitgehend zu dem erwarteten passt. Für den O-Anteil wurde ein deutliches Defizit gemessen, wie es für die verwendete UV-Wellenlänge zu erwarten war. Die Analyseparameter wurden in diesem Fall auf das Signal-Rauschverhältnis und die Li-Mobilität hin optimiert und nicht auf einen korrekten O-Anteil.

Im Ausgangsmaterial für die Elektrodenproduktion von LMO wurden verschiedene Defekte, unter anderem eine Ni-reiche Fremdphase in $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, Anreicherung von Li an Zwillingsgrenzflächen in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ und planare Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Li-Anteilen (siehe Abb. 5.23) mit der Atomsondentomographie nachgewiesen. Diese komplexe Mikrostruktur wurde für das Ausgangsmaterial LMO so erstmalig beobachtet und die lokale direkte Untersuchung des Li-Anteils für LMO ist erstmalig möglich. Ein qualitativer Einfluss der Defekte auf die Transportvorgänge von Li in LMO wurde in dieser Arbeit nachgewiesen. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein Verständnis der lokalen Mechanismen eine Charakterisierung auf der lokalen Skala von sub-nm erfordert.

In elektrochemisch zyklisiertem LMO wurden lokale Bereiche parallel nebeneinander mit unterschiedlichem Li-Anteil für $x < 1$ ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$) nachgewiesen, deren Existenz aus der

Literatur nicht bekannt ist. Generell zeigen die präsentierten Ergebnisse ein unerwartetes komplexes Verhalten, das über eine homogene (De)Interkalationsreaktion oder eine ebene Reaktionsfront hinausgeht. Es ist zu erwarten, dass dies einen starken Einfluss auf die elektrochemische Reaktion hat. Mit dieser Arbeit wurden damit wichtige mikrostrukturelle Eigenschaften identifiziert, die für das Verständnis von Lithium-Ionen-Batterien zu berücksichtigen sind.

A Massenspektren

A.1 Massenspektrum von LMO

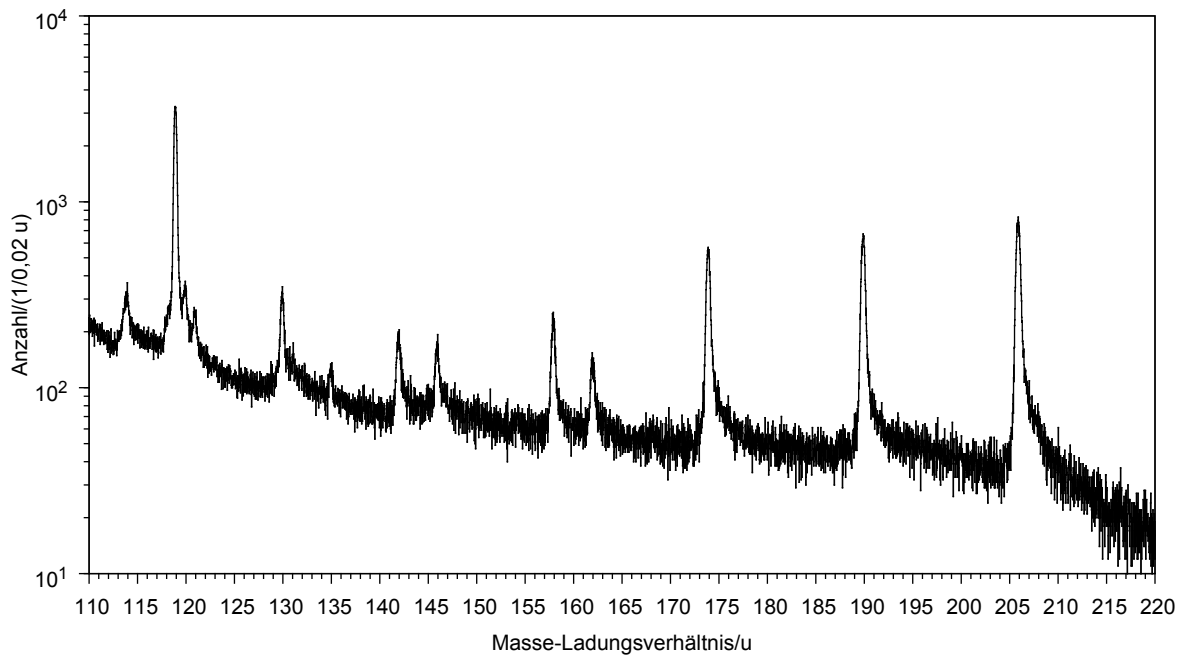


Abbildung A.1

Zweiter Teil des Massenspektrums von LMO in Abbildung 5.10, mit 27,5(4) nJ Pulsenergie und einer Wellenlänge von 355 nm bei 30 K Proben temperatur gemessen. Alle Ionen, die zu den Peaks zugeordnet wurden sind in Tabelle A.1 aufgelistet.

Ion	Masse-Ladungsverhältnis/u	Ion	Masse-Ladungsverhältnis/u
H ⁺	1,01	MnH ₂ ⁺	56,95
H ₂ ⁺	2,02	D ₃ O ₂ H ₂ ²⁺	57,48
H ₃ ⁺	3,02	DO ₂ ⁺	58,97
⁶ Li ⁺	6,02	DO ₂ H ⁺	59,98
⁷ Li ⁺	7,02	Mn ₂ O ²⁺	62,94
C ⁺	12,00	Mn ₂ OH ₂ ²⁺	63,94
D ²⁺	13,49	DMnO ₃ ²⁺	64,95
O ⁺	16,00	DMnO ₃ H ²⁺	65,46
OH ⁺	17,00	⁶⁹ Ga ⁺	68,93
OH ₂ ⁺	18,01	MnO ⁺	70,93
OH ₃ ⁺	19,02	MnOH ⁺	71,94
DO ²⁺	21,49	MnOH ₂ ⁺	72,95
DOH ²⁺	21,97	D ₃ Mn ₄ O ⁴⁺	79,17
D ₂ O ³⁺	23,32	Mn ₄ OH ₂ ³⁺	79,25
D ⁺	26,98	MnO ₂ ⁺	86,93
Mn ²⁺	27,47	MnO ₂ H ⁺	87,94
MnH ₂ ²⁺	28,48	MnO ₂ H ₂ ⁺	88,94
O ₂ ⁺	31,99	DO ₄ ⁺	90,96
O ₂ H ⁺	33,00	DMn ₂ O ₃ ²⁺	92,42
O ₂ H ₂ ⁺	34,01	Mn ₂ O ₅ ²⁺	94,93
⁶⁹ Ga ²⁺	34,64	D ₂ Mn ₄ O ₂ ⁺	101,90
MnO ²⁺	35,47	MnO ₃ ⁺	102,92
MnOH ²⁺	35,97	MnO ₃ H ⁺	103,93
MnOH ₂ ²⁺	36,47	MnO ₃ H ₂ ⁺	104,94
DMnO ₄ ⁴⁺	36,48	DMnO ₂ ⁺	113,91
DMnO ₂ ³⁺	37,97	MnO ₄ ⁺	118,92
DO ⁺	42,98	MnO ₄ H ⁺	119,93
MnO ₂ ²⁺	43,46	MnO ₄ H ₂ ⁺	120,93
MnO ₂ H ²⁺	43,97	DMnO ₃ ⁺	129,91
MnO ₂ H ₂ ²⁺	44,47	MnO ₅ ⁺	134,91
DMnO ²⁺	48,96	Mn ₂ O ₂ ⁺	141,87
D ₂ O ₃ ²⁺	50,97	DMnO ₄ ⁺	145,90
MnO ₃ ²⁺	51,46	Mn ₂ O ₃ ⁺	157,86
MnO ₃ H ²⁺	51,97	DMnO ₅ ⁺	161,90
D ₂ MnO ₃ ³⁺	52,30	Mn ₂ O ₄ ⁺	173,86
Mn ⁺	54,94	Mn ₂ O ₅ ⁺	189,85
D ₃ O ₂ ²⁺	56,47	Mn ₂ O ₆ ⁺	205,85

Tabelle A.1

Alle identifizierten Ionen aus dem Massenspektrum (Abb. 5.10 und A.1). Das Dotierlement ist mit D bezeichnet. Es wurde, außer bei Li, nur das Masse-Ladungsverhältnis des in der Natur am häufigsten vorkommenden Isotops angegeben.

A.2 Massenspektrum von LNMO

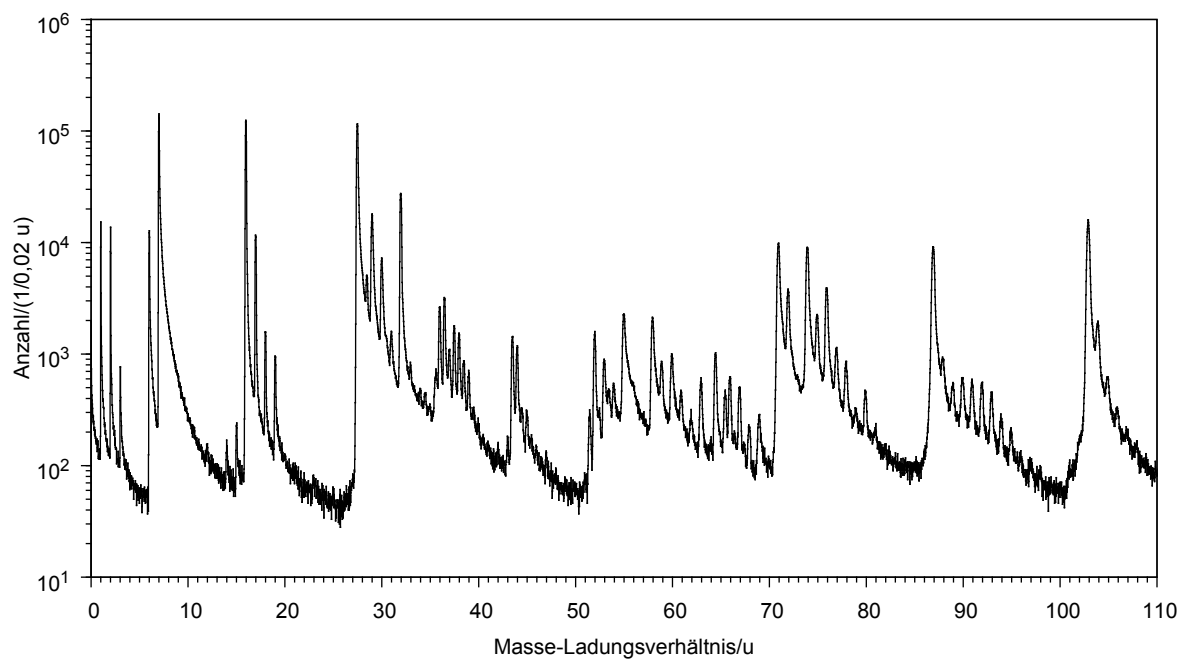


Abbildung A.2

Darstellung des Massenspektrums von LNMO für den Bereich von 0 u bis 110 u. Die Analyse wurde mit einer Wellenlänge von 355 nm und einer Pulsenergie von 27,5(4) nJ bei einer Basistemperatur von 30 K durchgeführt. Der Bereich von 110 u bis 220 u ist in Abbildung A.3 auf der folgenden Seite zu sehen.

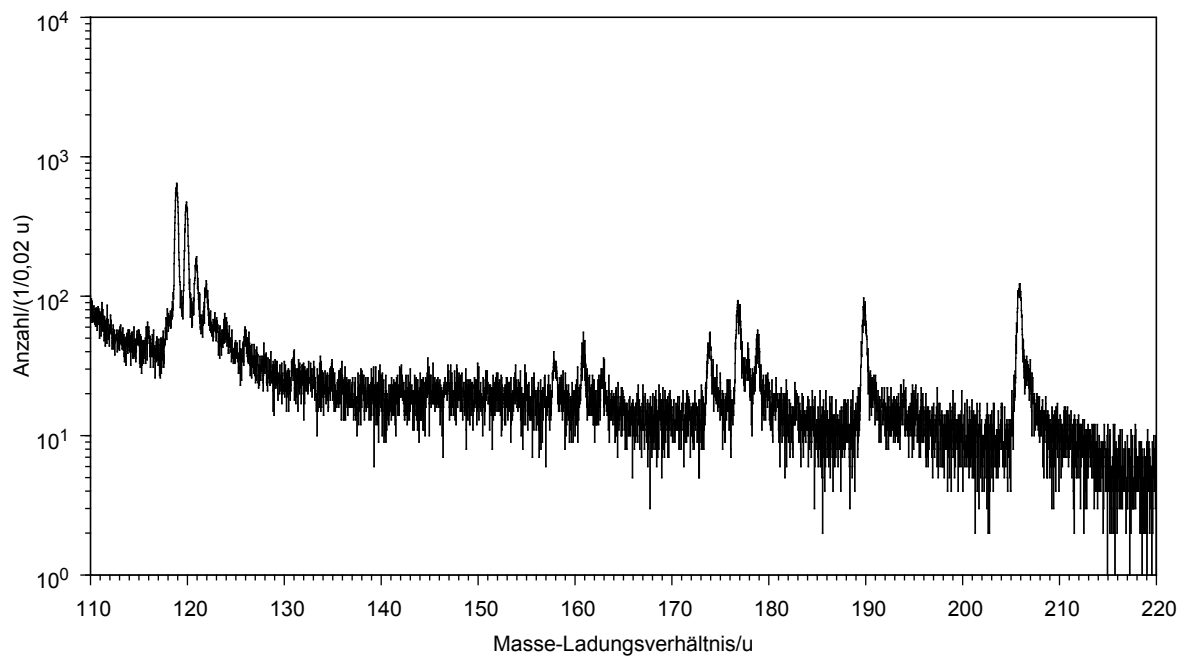


Abbildung A.3

Darstellung des Massenspektrums von LNMO für den Bereich von 110 u bis 220 u. Die Analyse wurde mit einer Wellenlänge von 355 nm und einer Pulsenergie von 27,5(4) nJ bei einer Basistemperatur von 30 K durchgeführt.

B Zusätzliche Grafiken

B.1 Li-arme Lamellen

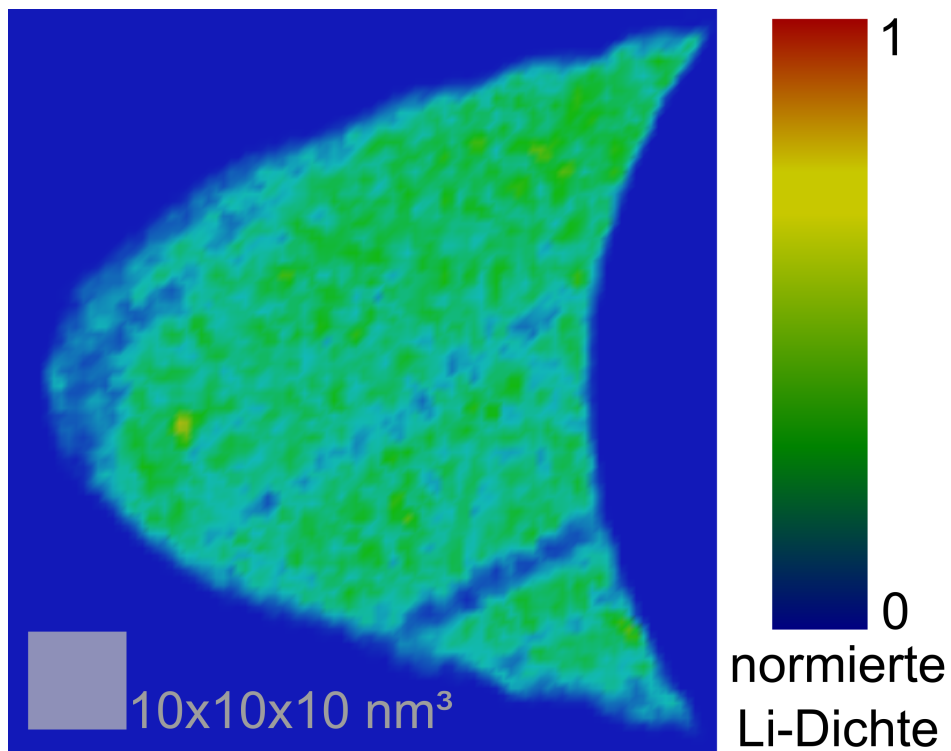


Abbildung B.1

Farbkonturdarstellung der Li-Dichte in der yz -Ebene einer undotierten LMO-Probe. Ähnlich zu Abbildung 5.23, sind hier zwei Lamellen mit einer geringeren Li-Dichte als das umgebende Material zu sehen.

B.2 Pulsenergien

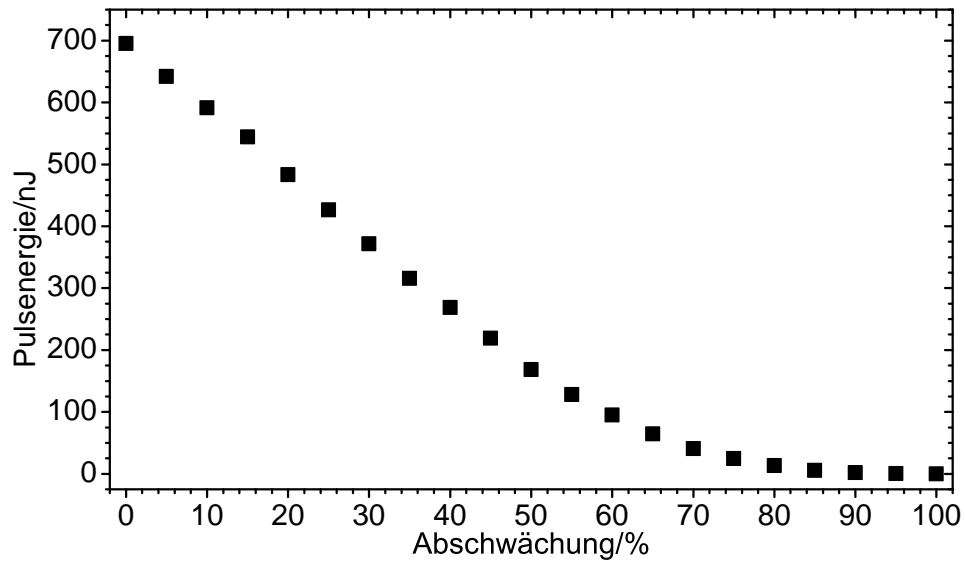


Abbildung B.2

Darstellung der Abhängigkeit der mittleren Pulsenergie von der Stellung der internen Wellenplatte (Abschwächung in Prozent) am Eintrittsfenster zur Hauptkammer für 532 nm. Die Abschwächung wurde in 5 % Schritten verändert. Die Unsicherheiten der Pulsenergien sind kleiner als die dargestellte Symbolgröße.

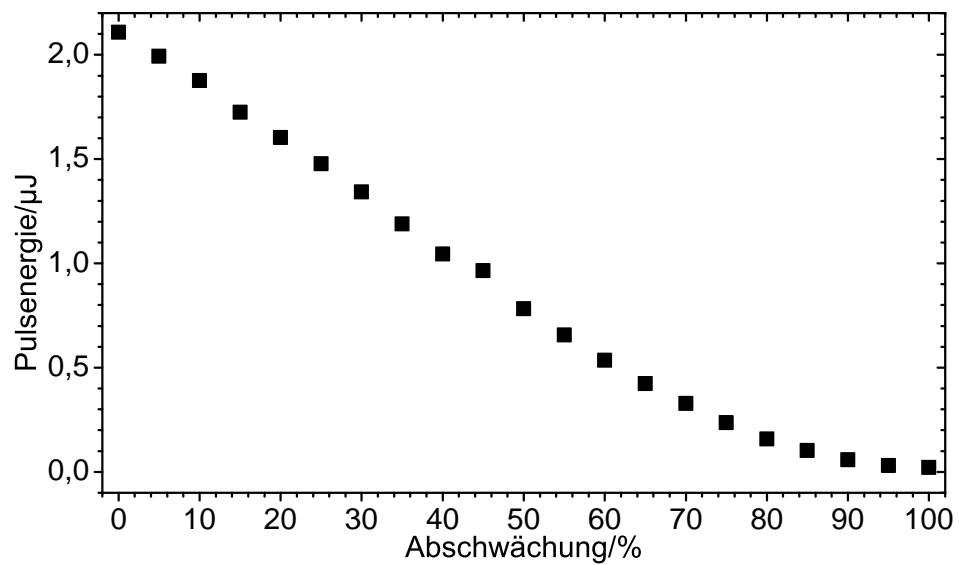


Abbildung B.3

Darstellung der Abhängigkeit der mittleren Pulsenergie von der Stellung der internen Wellenplatte (Abschwächung in Prozent) am Eintrittsfenster zur Hauptkammer für 1064 nm. Die Abschwächung wurde in 5 % Schritten verändert. Die Unsicherheiten der Pulsenergien sind kleiner als die dargestellte Symbolgröße.

B.3 Strahlparameter

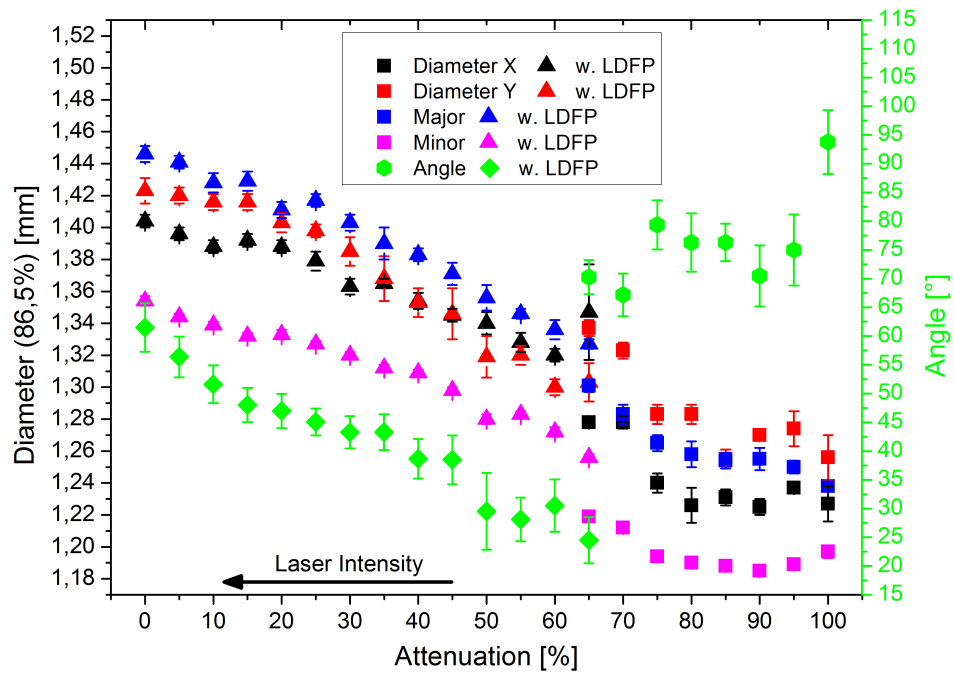


Abbildung B.4

Darstellung der Abhängigkeit der Strahlparameter von der gewählten Abschwächung für 532 nm am Austrittsfenster des Lasers, vor dem Prisma (vgl. Abb. 4.6). Auf der linken Ordinatenachse ist der Durchmesser aus der Anpassung mit der Gaußschen Normalverteilungsfunktion bei $1/e^2$ des Maximalwerts aufgetragen. Für den waage- und senkrechten Durchmesser wurde die Ellipse in Abbildung 4.7 mit fixierten Halbachsen verwendet. Auf der rechten Ordinatenachse ist der Winkel der großen Halbachse zur senkrechten in Abbildung 4.7 aufgetragen.

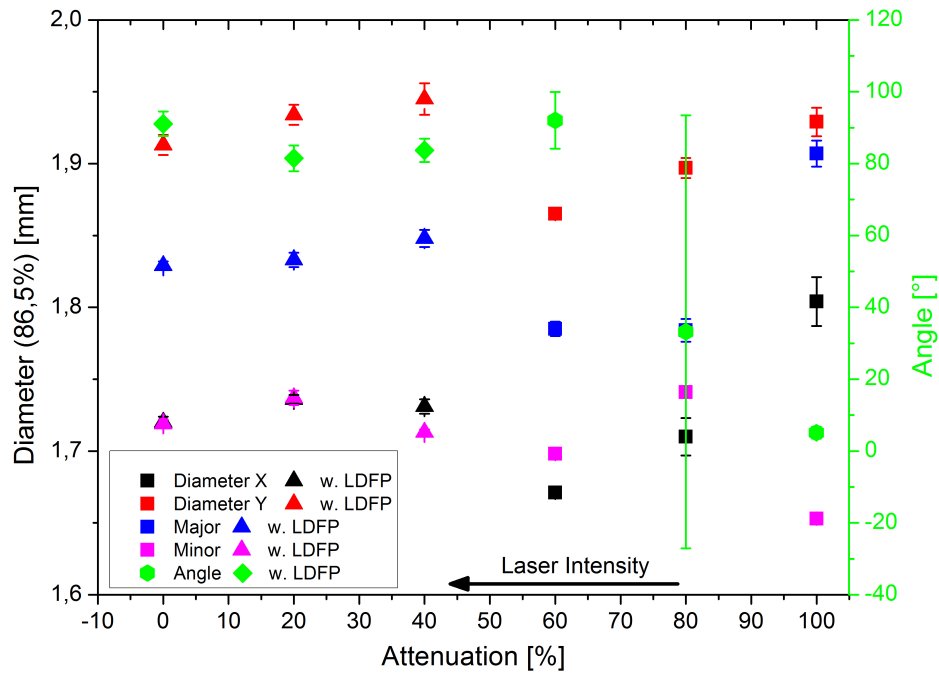


Abbildung B.5

Darstellung der Abhängigkeit der Strahlparameter von der gewählten Abschwächung für 1064 nm am Austrittsfenster des Lasers, vor dem Prisma (vgl. Abb. 4.6). Auf der linken Ordinatenachse ist der Durchmesser aus der Anpassung mit der Gaußsche Normalverteilungsfunktion bei $1/e^2$ des Maximalwerts aufgetragen. Für den waage- und senkrechten Durchmesser wurde die Ellipse in Abbildung 4.7 mit fixierten Halbachsen verwendet. Auf der rechten Ordinatenachse ist der Winkel der großen Halbachse zur senkrechten in Abbildung 4.7 aufgetragen.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Kanamura, H. Naito, T. Yao und Z.-I. Takehara. ‘Structural change of the LiMn_2O_4 spinel structure induced by extraction of lithium’. *J. Mater. Chem.*, 6, 33–36, 1996. doi:10.1039/JM9960600033.
- [2] S. Mukerjee, T. R. Thurston, N. M. Jisrawi, X. Q. Yang, J. McBreen, M. L. Daroux und X. K. Xing. ‘Structural Evolution of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ in Lithium-Ion Battery Cells Measured In Situ Using Synchrotron X-Ray Diffraction Techniques’. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(2), 466–472, 1998. doi:10.1149/1.1838286.
- [3] J. Cho und M. M. Thackeray. ‘Structural Changes of LiMn_2O_4 Spinel Electrodes during Electrochemical Cycling’. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(10), 3577–3581, 1999. doi:10.1149/1.1392517.
- [4] G. Li, A. Yamada, Y. Fukushima, K. Yamaura, T. Saito, T. Endo, H. Azuma, K. Sekai und Y. Nishi. ‘Phase segregation of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.6 < x < 1$) in non-equilibrium reduction processes’. *Solid State Ionics*, 130, 221 – 228, 2000. doi:10.1016/S0167-2738(00)00665-2.
- [5] T. Eriksson, A.-K. Hjelm, G. Lindbergh und T. Gustafsson. ‘Kinetic Study of LiMn_2O_4 Cathodes by In Situ XRD with Constant-Current Cycling and Potential Stepping’. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(9), A1164–A1170, 2002. doi:10.1149/1.1497170.
- [6] L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida und M. Wakihara. ‘The Spinel Phases $\text{LiMyMn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries’. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(1), 178–182, 1996. doi:10.1149/1.1836405.
- [7] Y. Shin und A. Manthiram. ‘Influence of the Lattice Parameter Difference between the Two Cubic Phases Formed in the 4 V Region on the Capacity Fading of Spinel Manganese Oxides’. *Chemistry of Materials*, 15(15), 2954–2961, 2003. doi:10.1021/cm0341787.
- [8] Q.-C. Zhuang, T. Wei, L.-L. Du, Y.-L. Cui, L. Fang und S.-G. Sun. ‘An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport

- Properties of Spinel LiMn_2O_4 '. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(18), 2010. doi:10.1021/jp9109157.
- [9] S. Lee, Y. Oshima, E. Hosono, H. Zhou, K. Kim, H. M. Chang, R. Kanno und K. Takayanagi. 'In Situ {TEM} Observation of Local Phase Transformation in a Rechargeable LiMn_2O_4 Nanowire Battery'. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(46), 24 236–24 241, 2013. doi:10.1021/jp409032r.
- [10] S. Lee, Y. Oshima, E. Hosono, H. Zhou, K. Kim, H. M. Chang, R. Kanno und K. Takayanagi. 'Phase Transitions in a LiMn_2O_4 Nanowire Battery Observed by Operando Electron Microscopy'. *ACS Nano*, 9(1), 2015. doi:10.1021/nn505952k.
- [11] L. Dupont, M. Hervieu, G. Rousse, C. Masquelier, M. Palacín, Y. Chabre und J. Tarascon. 'TEM Studies: The Key for Understanding the Origin of the 3.3 V and 4.5 V Steps Observed in LiMn_2O_4 -based Spinel'. *Journal of Solid State Chemistry*, 155(2), 394 – 408, 2000. doi:10.1006/jssc.2000.8940.
- [12] F. Wang, J. Graetz, M. S. Moreno, C. Ma, L. Wu, V. Volkov und Y. Zhu. 'Chemical Distribution and Bonding of Lithium in Intercalated Graphite: Identification with Optimized Electron Energy Loss Spectroscopy'. *ACS Nano*, 5(2), 2011. doi:10.1021/nn1028168. PMID: 21218844.
- [13] R. Huang, Y. H. Ikuhara, T. Mizoguchi, S. D. Findlay, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, H. Moriwake, H. Oki, T. Hirayama und Y. Ikuhara. 'Oxygen-Vacancy Ordering at Surfaces of Lithium Manganese(III,IV) Oxide Spinel Nanoparticles'. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 3053–3057, 2011. doi:10.1002/anie.201004638.
- [14] G. Schmitz, R. Abouzari, F. Berkemeier, T. Gallasch, G. Greiwe, T. Stockhoff und F. Wunde. 'Nanoanalysis and Ion Conductivity of Thin Film Battery Materials'. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 224, 1795–1829, 2010.
- [15] D. Santhanagopalan, D. K. Schreiber, D. E. Perea, R. L. Martens, Y. Janssen, P. Khalifah und Y. S. Meng. 'Effects of laser energy and wavelength on the analysis of LiFePO_4 using laser assisted atom probe tomography'. *Ultramicroscopy*, 148, 57 – 66, 2015. doi:10.1016/j.ultramic.2014.09.004.
- [16] K. Hono, T. Ohkubo, Y. Chen, M. Kodzuka, K. Oh-ishi, H. Sepehri-Amin, F. Li, T. Kinno, S. Tomiya und Y. Kanitani. 'Broadening the applications of the atom probe technique by ultraviolet femtosecond laser'. *Ultramicroscopy*, 111(6), 576 – 583, 2011. doi:10.1016/j.ultramic.2010.11.020. Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium.

- [17] A. Devaraj, M. Gu, R. Colby, P. Yan, C. M. Wang, J. M. Zheng, J. Xiao, A. Genc, J. G. Zhang, I. Belharouak, D. Wang, K. Amine und S. Thevuthasan. ‘Visualizing nanoscale 3D compositional fluctuation of lithium in advanced lithium-ion battery cathodes’. *Nature Communication*, 6, 8014, 2015. doi:10.1038/ncomms9014.
- [18] R. Gummow, A. de Kock und M. Thackeray. ‘Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells’. *Solid State Ionics*, 69(1), 59 – 67, 1994. doi:10.1016/0167-2738(94)90450-2.
- [19] T. Ohzuku, M. Kitagawa und T. Hirai. ‘Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell: III . X-Ray Diffractational Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide’. *Journal of The Electrochemical Society*, 137, 769–775, 1990. doi:10.1149/1.2086552.
- [20] M. Bianchini, E. Suard, L. Croguennec und C. Masquelier. ‘Li-Rich $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Spinel Electrode Materials: An Operando Neutron Diffraction Study during Li^+ Extraction/Insertion’. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(45), 25 947–25 955, 2014. doi:10.1021/jp509027g.
- [21] A. V. der Ven, C. Marianetti, D. Morgan und G. Ceder. ‘Phase transformations and volume changes in spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ’. *Solid State Ionics*, 135(1/4), 21 – 32, 2000. doi:10.1016/S0167-2738(00)00326-X. Proceedings of the 12th International Conference on Solid State.
- [22] M. Okubo, Y. Mizuno, H. Yamada, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo und I. Honma. ‘Fast Li-Ion Insertion into Nanosized LiMn_2O_4 without Domain Boundaries’. *ACS Nano*, 4(2), 741–752, 2010. doi:10.1021/nn9012065. PMID: 20112930.
- [23] J. C. Hunter. ‘Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: $\lambda\text{-MnO}_2$ ’. *Journal of Solid State Chemistry*, 39(2), 142 – 147, 1981. doi:10.1016/0022-4596(81)90323-6.
- [24] M. Nakayama, M. Kaneko und M. Wakihara. ‘First-principles study of lithium ion migration in lithium transition metal oxides with spinel structure’. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 13 963–13 970, 2012.
- [25] M. M. Thackeray. ‘Manganese oxides for lithium batteries’. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1), 1–71, 1997.
- [26] J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh und S. Mizuta. ‘Single Crystal X-ray Diffraction Study of the Spinel-type LiMn_2O_4 ’. *Chemistry of Materials*, 12(11), 3246–3248, 2000. doi:10.1021/cm0003673.

- [27] R. Darling und J. Newman. ‘Dynamic Monte Carlo Simulations of Diffusion in $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ ’. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(10), 3765–3772, 1999. doi:10.1149/1.1392547.
- [28] B. Xu und S. Meng. ‘Factors affecting Li mobility in spinel LiMn_2O_4 - A first-principles study by {GGA} and {GGA}+U methods’. *Journal of Power Sources*, 195, 4971 – 4976, 2010. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.060.
- [29] E. Fromm. *Kinetics of Metal-Gas Interactions at Low Temperatures: Hydriding, Oxidation, Poisoning*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998. ISBN 978-3-642-60311-2. doi:10.1007/978-3-642-60311-2_6.
- [30] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher und P. R. Slater. ‘Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO_4 Olivine-Type Battery Material’. *Chemistry of Materials*, 17(20), 5085–5092, 2005. doi:10.1021/cm050999v.
- [31] M. Yoshio, R. J. Brodd und A. Kozawa, Herausgeber. *Lithium-Ion Batteries*. Springer, 2009. doi:10.1007/978-0-387-34445-4.
- [32] J. Maier. ‘Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems’. *Nature Materials*, 4, 805 – 815, 2005. doi:10.1038/nmat1513.
- [33] M. Wagemaker, W. J. H. Borghols und F. M. Mulder. ‘Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions. A Case for Anatase Li_xTiO_2 ’. *Journal of the American Chemical Society*, 129(14), 4323–4327, 2007. doi:10.1021/ja067733p. PMID: 17362005.
- [34] Y. Li, S. Meyer, J. Lim, S. C. Lee, W. E. Gent, S. Marchesini, H. Krishnan, T. Tylliszczak, D. Shapiro, A. L. D. Kilcoyne und W. C. Chueh. ‘Effects of Particle Size, Electronic Connectivity, and Incoherent Nanoscale Domains on the Sequence of Lithiation in LiFePO_4 Porous Electrodes’. *Advanced Materials*, 27(42), 6591–6597, 2015. doi:10.1002/adma.201502276.
- [35] W. C. Chueh, F. E. Gabaly, J. D. Sugar, N. C. Bartelt, A. H. McDaniel, K. R. Fenton, K. R. Zavadil, T. Tylliszczak, W. Lai und K. F. McCarty. ‘Intercalation Pathway in Many-Particle LiFePO_4 Electrode Revealed by Nanoscale State-of-Charge Mapping’. *Nano Letters*, 13(3), 866–872, 2013. doi:10.1021/nl3031899. PMID: 23362838.
- [36] Y. Li, F. E. Gabaly, T. R. Ferguson, R. B. Smith, N. C. Bartelt, J. D. Sugar, K. R. Fenton, D. A. Cogswell, A. L. D. Kilcoyne, T. Tylliszczak, M. Z. Bazant und W. C. Chueh. ‘Current-induced transition from particle-by-particle to concurrent

- intercalation in phase-separating battery electrodes'. *Nature Materials*, 13, 1149–1156, 2014. doi:10.1038/NMAT4084.
- [37] K. He, H. L. Xin, K. Zhao, X. Yu, D. Nordlund, T.-C. Weng, J. Li, Y. Jiang, C. A. Cadigan, R. M. Richards, M. M. Doeff, X.-Q. Yang, E. A. Stach, J. Li, F. Lin und D. Su. 'Transitions from Near-Surface to Interior Redox upon Lithiation in Conversion Electrode Materials'. *Nano Letters*, 15(2), 1437–1444, 2015. doi:10.1021/nl5049884. PMID: 25633328.
- [38] T. Okumura, Y. Yamaguchi, M. Shikano und H. Kobayashi. 'Further findings of X-ray absorption near-edge structure in lithium manganese spinel oxide using first-principles calculations'. *J. Mater. Chem. A*, 2, 8017–8025, 2014. doi:10.1039/C3TA15412B.
- [39] M. Saïdi, J. Barker und R. Koksang. 'Thermodynamic and Kinetic Investigation of Lithium Insertion in the $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Spinel Phase'. *Journal of Solid State Chemistry*, 122(1), 195 – 199, 1996. doi:10.1006/jssc.1996.0101.
- [40] L. Chen, X. Huang, E. Kelder und J. Schoonman. 'Diffusion enhancement in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ '. *Solid State Ionics*, 76(1), 91 – 96, 1995. doi:10.1016/0167-2738(94)00223-F.
- [41] M. Wakihara, L. Guohua, H. Ikuta und T. Uchida. 'Chemical diffusion coefficients of lithium in $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}$ and Cr)'. *Solid State Ionics*, 86, 907 – 909, 1996. doi:10.1016/0167-2738(96)00213-5.
- [42] H. Kanoh, Q. Feng, T. Hirotsu und K. Ooi. 'AC Impedance Analysis for Li^+ Insertion of a $\text{Pt}/\lambda - \text{MnO}_2$ Electrode in an Aqueous Phase'. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(8), 2610–2615, 1996. doi:10.1149/1.1837056.
- [43] N. Kumagai, H. Ooto und N. Kumagai. 'Preparation and electrochemical characteristics of quaternary Li-Mn-V-O spinel as the positive materials for rechargeable lithium batteries'. *Journal of Power Sources*, 68(2), 600 – 603, 1997. doi:10.1016/S0378-7753(96)02569-4.
- [44] S. Bach, J. Farcy und J. Pereira-Ramos. 'An electrochemical investigation of Li intercalation in the sol-gel LiMn_2O_4 spinel oxide'. *Solid State Ionics*, 110, 193 – 198, 1998. doi:10.1016/S0167-2738(98)00125-8.
- [45] W. Yang, G. Zhang, S. Lu, J. Xie und Q. Liu. 'Electrochemical studies of $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ by using powder microelectrode'. *Solid State Ionics*, 121, 85 – 89, 1999. doi:10.1016/S0167-2738(98)00533-5.

- [46] A. Eftekhari. ‘Electrochemical behavior of thin-film LiMn_2O_4 electrode in aqueous media’. *Electrochimica Acta*, 47(3), 495 – 499, 2001. doi:10.1016/S0013-4686(01)00774-5.
- [47] A.-K. Hjelm und G. Lindbergh. ‘Experimental and theoretical analysis of LiMn_2O_4 cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)’. *Electrochimica Acta*, 47(11), 1747 – 1759, 2002. doi:10.1016/S0013-4686(02)00008-7.
- [48] C. Ouyang, S. Shi, Z. Wang, X. Huang und L. Chen. ‘First-principles study of Li ion diffusion in $\text{LiFe}\{\text{PO}\}_4$ ’. *Phys. Rev. B*, 69, 104303, 2004. doi:10.1103/PhysRevB.69.104303.
- [49] M. Börner, S. Klamor, B. Hoffmann, M. Schroeder, S. Nowak, A. Würsig, M. Winter und F. M. Schappacher. ‘Investigations on the C-Rate and Temperature Dependence of Manganese Dissolution/Deposition in $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithium Ion Batteries’. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6), A831–A837, 2016. doi:10.1149/2.0191606jes.
- [50] K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers und G. Henriksen. ‘Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications’. *Journal of Power Sources*, 129(1), 14 – 19, 2004. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.11.007. Selected papers presented at the conference High Energy Density Electrochemical Power Sources.
- [51] M. M. Thackeray, Y. Shao-Horn, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughan und S. A. Hackney. ‘Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cells’. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1(1), 7–9, 1998. doi:10.1149/1.1390617.
- [52] E. W. Müller. ‘Field Desorption’. *Phys. Rev.*, 102, 618–624, 1956. doi:10.1103/PhysRev.102.618.
- [53] R. Gomer. ‘Field Desorption’. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2), 341–345, 1959. doi:10.1063/1.1730354.
- [54] R. Gomer und L. W. Swanson. ‘Theory of Field Desorption’. *The Journal of Chemical Physics*, 38(7), 1613–1629, 1963. doi:10.1063/1.1776932.
- [55] T. T. Tsong. ‘On the mechanism of field evaporation’. *Surface Science*, 10(1), 102 – 117, 1968. doi:10.1016/0039-6028(68)90085-X.

-
- [56] H. Kreuzer. ‘Physics and chemistry in high electric fields’. *Surface Science*, 246(1), 336 – 347, 1991. doi:10.1016/0039-6028(91)90436-V.
- [57] H. J. Kreuzer. ‘Physics and chemistry in high electric fields’. *Surface and Interface Analysis*, 36(5-6), 372–379, 2004. doi:10.1002/sia.1895.
- [58] E. W. Müller und T. T. Tsong. *Field Ion Microscopy: Principles and Applications*. American Elsevier Publishing Company, Inc., 1969.
- [59] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington und G. D. W. Smith. *Atom Probe Field Ion Microscopy*. Oxford University Press, 1996.
- [60] M. K. Miller. *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.
- [61] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney und S. P. Ringer. *Atom Probe Microscopy*. Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 2012. doi:10.1007/978-1-4614-3436-8.
- [62] R. Haydock und D. R. Kingham. ‘Post-Ionization of Field-Evaporated Ions’. *Phys. Rev. Lett.*, 44, 1520–1523, 1980. doi:10.1103/PhysRevLett.44.1520.
- [63] G. L. Kellogg. ‘Experimental evidence for multiple post-ionization of field-evaporated ions’. *Phys. Rev. B*, 24, 1848–1851, 1981. doi:10.1103/PhysRevB.24.1848.
- [64] R. Haydock und D. R. Kingham. ‘Some predictions of a theory of post-ionization of field-evaporated ions’. *Surface Science*, 104(1), L194 – L198, 1981. doi:10.1016/0039-6028(81)90117-5.
- [65] G. Kellogg. ‘Measurement of the charge state distribution of field evaporated ions: Evidence for post-ionization’. *Surface Science*, 120(2), 319 – 333, 1982. doi:10.1016/0039-6028(82)90153-4.
- [66] D. R. Kingham. ‘The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states’. *Surface Science*, 116(2), 273 – 301, 1982. doi:10.1016/0039-6028(82)90434-4.
- [67] H.-O. Andren, A. Henjered und D. R. Kingham. ‘On the charge state of tungsten ions in the pulsed-field atom probe’. *Surface Science*, 138(1), 227 – 236, 1984. doi:10.1016/0039-6028(84)90508-9.

- [68] T. Sakurai und E. W. Müller. ‘Field Calibration Using the Energy Distribution of Field Ionization’. *Phys. Rev. Lett.*, 30, 532–535, 1973. doi:10.1103/PhysRevLett.30.532.
- [69] T. Sakurai und E. W. Müller. ‘Field calibration using the energy distribution of a free-space field ionization’. *Journal of Applied Physics*, 48(6), 2618–2625, 1977. doi:10.1063/1.323985.
- [70] Y. Suchorski, W. Schmidt, J. Block und H. Kreuzer. ‘Comparative studies on field ionization at surface sites of Rh, Ag and Au—differences in local electric field enhancement’. *Vacuum*, 45(2), 259 – 262, 1994. doi:10.1016/0042-207X(94)90184-8.
- [71] Y. Suchorski, W. Schmidt, N. Ernst, J. Block und H. Kreuzer. ‘Electrostatic fields above individual atoms’. *Progress in Surface Science*, 48(1), 121 – 134, 1995. doi:10.1016/0079-6816(95)93420-C.
- [72] B. Gault, M. P. Moody, F. de Geuser, D. Haley, L. T. Stephenson und S. P. Ringer. ‘Origin of the spatial resolution in atom probe microscopy’. *Applied Physics Letters*, 95(3), 034103, 2009. doi:10.1063/1.3182351.
- [73] B. Gault, M. Müller, A. La Fontaine, M. P. Moody, A. Shariq, A. Cerezo, S. P. Ringer und G. D. W. Smith. ‘Influence of surface migration on the spatial resolution of pulsed laser atom probe tomography’. *Journal of Applied Physics*, 108(4), 044904, 2010. doi:10.1063/1.3462399.
- [74] F. Vurpillot, A. Bostel, E. Cadel und D. Blavette. ‘The spatial resolution of 3D atom probe in the investigation of single-phase materials’. *Ultramicroscopy*, 84(3/4), 213 – 224, 2000. doi:10.1016/S0304-3991(00)00035-8.
- [75] M. Gruber, F. Vurpillot, A. Bostel und B. Deconihout. ‘Field evaporation: A kinetic Monte Carlo approach on the influence of temperature’. *Surface Science*, 605(23/24), 2025 – 2031, 2011. doi:10.1016/j.susc.2011.07.022.
- [76] E. P. Silaeva, M. Karahka und H. J. Kreuzer. ‘Atom Probe Tomography and field evaporation of insulators and semiconductors: Theoretical issues’. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 17, 211 – 216, 2013. doi:10.1016/j.cossms.2013.08.001.
- [77] G.-H. Greiwe, Z. Balogh und G. Schmitz. ‘Atom probe tomography of lithium-doped network glasses’. *Ultramicroscopy*, 141, 51 – 55, 2014. doi:10.1016/j.ultramic.2014.03.007.

- [78] E. P. Silaeva, L. Arnoldi, M. L. Karahka, B. Deconihout, A. Menand, H. J. Kreuzer und A. Vella. ‘Do Dielectric Nanostructures Turn Metallic in High-Electric dc Fields?’ *Nano Letters*, 14, 6066–6072, 2014. doi:10.1021/nl502715s.
- [79] Y. Chen, T. Ohkubo und K. Hono. ‘Laser assisted field evaporation of oxides in atom probe analysis’. *Ultramicroscopy*, 111(6), 562 – 566, 2011. doi:10.1016/j.ultramic.2010.12.013. Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium.
- [80] A. Devaraj, R. Colby, W. P. Hess, D. E. Perea und S. Thevuthasan. ‘Role of Photoexcitation and Field Ionization in the Measurement of Accurate Oxide Stoichiometry by Laser-Assisted Atom Probe Tomography’. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 993–998, 2013. doi:10.1021/jz400015h.
- [81] K. Stiller, L. Viskari, G. Sundell, F. Liu, M. Thuvander, H.-O. Andrén, D. Larson, T. Prosa und D. Reinhard. ‘Atom Probe Tomography of Oxide Scales’. *Oxidation of Metals*, 79(3-4), 227–238, 2013. doi:10.1007/s11085-012-9330-6.
- [82] A. L. Fontaine, B. Gault, A. Breen, L. Stephenson, A. V. Ceguerra, L. Yang, T. D. Nguyen, J. Zhang, D. J. Young und J. M. Cairney. ‘Interpreting atom probe data from chromium oxide scales’. *Ultramicroscopy*, 159, Part 2(0), 354 – 359, 2015. doi:10.1016/j.ultramic.2015.02.005. 1st International Conference on Atom Probe Tomography & Microscopy.
- [83] M. Karahka und H. Kreuzer. ‘Field evaporation of oxides: A theoretical study’. *Ultramicroscopy*, 132, 54 – 59, 2013. doi:10.1016/j.ultramic.2012.10.007. {IFES} 2012.
- [84] C. Oberdorfer und G. Schmitz. ‘On the Field Evaporation Behavior of Dielectric Materials in Three-Dimensional Atom Probe: A Numeric Simulation’. *Microscopy and Microanalysis*, 17(1), 15–25, 2011. doi:10.1017/S1431927610093888.
- [85] M. Tsukada, H. Tamura, K. McKenna, A. Shluger, Y. Chen, T. Ohkubo und K. Hono. ‘Mechanism of laser assisted field evaporation from insulating oxides’. *Ultramicroscopy*, 111(6), 567 – 570, 2011. doi:10.1016/j.ultramic.2010.11.011. Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium.
- [86] A. Vella, B. Mazumder, G. Da Costa und B. Deconihout. ‘Field evaporation mechanism of bulk oxides under ultra fast laser illumination’. *Journal of Applied Physics*, 110(4), 044321–044321, 2011.
- [87] T. F. Kelly, A. Vella, J. H. Bunton, J. Houard, E. P. Silaeva, J. Bogdanowicz und W. J. VanHouard. ‘Laser pulsing of field evaporation in atom probe tomography’.

Current Opinion in Solid State and Materials Science, 18, 81 – 89, 2014. doi: 10.1016/j.cossms.2013.11.001.

- [88] J. Bogdanowicz, A. Kumar, D. Melkonyan, L. Arnoldi, C. Fleischmann, R. J. H. Morris, A. Vella, M. Gilbert, J. Houard und W. Vandervorst. ‘(Non-hemispherical) apex shape formation and (non-uniform) apex temperature distribution during laser-assisted atomprobe tomography of semiconductors’. international field emission society, 2016. 2nd APT&M 2016, International Conference on Atom Probe Tomography & Microscopy, Hyundai Hotel, Gyeongju, Korea, 12.-17.06.2016.
- [89] F. Danoix, G. Grancher, A. Bostel und D. Blavette. ‘Standard deviations of composition measurements in atom probe analyses. Part I: Conventional 1D atom probe’. *Ultramicroscopy*, 107(9), 734 – 738, 2007. doi:10.1016/j.ultramic.2007.02.006. Proceedings of the 50th International Field Emission Symposium & the 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference.
- [90] F. Danoix, G. Grancher, A. Bostel und D. Blavette. ‘Standard deviations of composition measurements in atom probe analyses-Part II: 3D atom probe’. *Ultramicroscopy*, 107(9), 739 – 743, 2007. doi:10.1016/j.ultramic.2007.02.005. Proceedings of the 50th International Field Emission Symposium & the 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference.
- [91] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout und D. Blavette. ‘A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data’. *Applied Surface Science*, 87/88, 298 – 304, 1995. doi:10.1016/0169-4332(94)00561-3. Proceedings of the 41st International Field Emission Symposium.
- [92] F. Vurpillot und C. Oberdorfer. ‘Modeling Atom Probe Tomography: A review’. *Ultramicroscopy*, 159, Part 2, 202 – 216, 2015. doi:10.1016/j.ultramic.2014.12.013. 1st International Conference on Atom Probe Tomography & Microscopy.
- [93] B. Geiser, D. Larson, E. Oltman, S. Gerstl, D. Reinhard, T. Kelly und T. Prosa. ‘Wide-Field-of-View Atom Probe Reconstruction’. *Microscopy and Microanalysis*, 15(S2), 292–293, 2009. doi:10.1017/S1431927609098249.
- [94] M. Börner, P. Niehoff, B. Vortmann, S. Nowak, M. Winter und F. M. Schappacher. ‘Comparison of Different Synthesis Methods for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ - Influence on Battery Cycling Performance, Degradation, and Aging’. *Energy Technology*, S. n/a–n/a, 2016. doi:10.1002/ente.201600383.
- [95] C. B. Carter und D. Williams, Herausgeber. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Science, New York, 2009.

- [96] A. Frerking. *ps-Laser-unterstützte Atomsondentomographie an Metallen*. Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2013.
- [97] B. E. Saleh und M. C. Teich. *Grundlagen der Photonik*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 1. Aufl., [dt. Übers. der] 2., vollst. überarb. und erw. Aufl.
- [98] M. P. Moody, L. T. Stephenson, A. V. Ceguerra und S. P. Ringer. ‘Quantitative binomial distribution analyses of nanoscale like-solute atom clustering and segregation in atom probe tomography data’. *Microscopy Research and Technique*, 71(7), 542–550, 2008. doi:10.1002/jemt.20582.
- [99] M. P. Moody, L. T. Stephenson, P. V. Liddicoat und S. P. Ringer. ‘Contingency Table Techniques for Three Dimensional Atom Probe Tomography’. *Microscopy Research and Technique*, 70(3), 258–268, 2007. doi:10.1002/jemt.20412.
- [100] M. G. Kendall und A. Stuart. *The Advanced Theory of Statistics*, Band Volume 2 Inference and Relationship. Charles Griffin & Company Limited London, 1961.
- [101] K. Pearson. *Drapers’ Company Research Memoirs: Biometric series*, Band 1. Cambridge University Press, 1904.
- [102] E. Camus und C. Abromeit. ‘Analysis of conventional and three-dimensional atom probe data for multiphase materials’. *Journal of Applied Physics*, 75(5), 2373–2382, 1994. doi:10.1063/1.356258.
- [103] G. Schmitz, C.-B. Ene und C. Nowak. ‘Reactive diffusion in nanostructures of spherical symmetry’. *Acta Materialia*, 57(9), 2673 – 2683, 2009. doi:10.1016/j.actamat.2009.02.021.
- [104] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz und A. Menand. ‘Three-Dimensional Atomic-Scale Imaging of Impurity Segregation to Line Defects’. *Science*, 286(5448), 2317–2319, 1999. doi:10.1126/science.286.5448.2317.
- [105] V. J. Araullo-Peters, A. Breen, A. V. Ceguerra, B. Gault, S. P. Ringer und J. M. Cairney. ‘A new systematic framework for crystallographic analysis of atom probe data’. *Ultramicroscopy*, 154(0), 7 – 14, 2015. doi:10.1016/j.ultramicro.2015.02.009.
- [106] B. Pfeiffer, J. Maier, J. Arlt und C. Nowak. ‘In-situ Deintercalation of Lithium-Manganese-Oxide with Atom Probe Tomography’, 2016. *Microscopy and Microanalysis*.
- [107] J. Houard, A. Vella, F. Vurpillot und B. Deconihout. ‘Optical near-field absorption at a metal tip far from plasmonic resonance’. *Phys. Rev. B*, 81, 125 411, 2010. doi:10.1103/PhysRevB.81.125411.

- [108] A. Vella. ‘On the interaction of an ultra-fast laser with a nanometric tip by laser assisted atom probe tomography: A review’. *Ultramicroscopy*, 132, 5 – 18, 2013. doi:10.1016/j.ultramic.2013.05.016. {IFES} 2012.
- [109] D. Saxey. ‘Correlated ion analysis and the interpretation of atom probe mass spectra’. *Ultramicroscopy*, 111(6), 473 – 479, 2011. doi:10.1016/j.ultramic.2010.11.021. Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium.
- [110] M. Karahka, Y. Xia und H. J. Kreuzer. ‘The mystery of missing species in atom probe tomography of composite materials’. *Applied Physics Letters*, 107, 062105, 2015. doi:10.1063/1.4928625.
- [111] T. T. Tsong, T. J. Kinkus und C. F. Ai. ‘Field induced and surface catalyzed formation of novel ions : A pulsed-laser time-of-flight atom-probe study’. *The Journal of Chemical Physics*, 78(7), 4763–4775, 1983. doi:10.1063/1.445276.
- [112] S. Nieto, S. Majumder und R. Katiyar. ‘Improvement of the cycleability of nanocrystalline lithium manganate cathodes by cation co-doping’. *Journal of Power Sources*, 136(1), 88 – 98, 2004. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.05.020.
- [113] T. Boll, T. Al-Kassab, Y. Yuan und Z. Liu. ‘Investigation of the site occupation of atoms in pure and doped TiAl/Ti₃Al intermetallic’. *Ultramicroscopy*, 107(9), 796 – 801, 2007. doi:10.1016/j.ultramic.2007.02.011. Proceedings of the 50th International Field Emission Symposium and the 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference.
- [114] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney und S. P. Ringer. ‘Atom probe crystallography’. *Materials Today*, 15(9), 378 – 386, 2012. doi:10.1016/S1369-7021(12)70164-5.
- [115] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao und J. R. Dahn. ‘Synthesis and Electrochemistry of LiNi_xMn_{2-x}O₄’. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(1), 205–213, 1997. doi:10.1149/1.1837386.
- [116] R. Santhanam und B. Rambabu. ‘Research progress in high voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ material’. *Journal of Power Sources*, 195(17), 5442 – 5451, 2010. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.03.067.
- [117] L. Wang, H. Li, X. Huang und E. Baudrin. ‘A comparative study of Fd-3m and {P4₃32} “LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄”’. *Solid State Ionics*, 193(1), 32 – 38, 2011. doi:10.1016/j.ssi.2011.04.007.
- [118] B. Xu, D. Qian, Z. Wang und Y. S. Meng. ‘Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries’. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 73(5/6), 51 – 65, 2012. doi:10.1016/j.mser.2012.05.003.

- [119] U. Boesenberg, M. Falk, C. G. Ryan, R. Kirkham, M. Menzel, J. Janek, M. Fröba, G. Falkenberg und U. E. A. Fittschen. ‘Correlation between Chemical and Morphological Heterogeneities in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinel Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries Determined by Micro-X-ray Fluorescence Analysis’. *Chemistry of Materials*, 27(7), 2525–2531, 2015. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00119.
- [120] J. Maier, B. Pfeiffer, C. A. Volkert und C. Nowak. ‘Three-Dimensional Microstructural Characterization of Lithium Manganese Oxide with Atom Probe Tomography’. *Energy Technology*, S. n/a–n/a, 2016. doi:10.1002/ente.201600210.
- [121] E. Regan, T. Groutso, J. B. Metson, R. Steiner, B. Ammundsen, D. Hassell und P. Pickering. ‘Surface and bulk composition of lithium manganese oxides’. *Surface and Interface Analysis*, 27(12), 1064–1068, 1999. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199912)27:12<1064::AID-SIA676>3.0.CO;2-S.
- [122] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less und A. M. Sastry. ‘A review of conduction phenomena in Li-ion batteries’. *Journal of Power Sources*, 195(24), 7904 – 7929, 2010. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- [123] R. Younesi, G. M. Veith, P. Johansson, K. Edstrom und T. Vegge. ‘Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O₂, and Li-S’. *Energy Environ. Sci.*, 8, 1905–1922, 2015. doi:10.1039/C5EE01215E.
- [124] S. Wilken, M. Treskow, J. Scheers, P. Johansson und P. Jacobsson. ‘Initial stages of thermal decomposition of LiPF₆-based lithium ion battery electrolytes by detailed Raman and NMR spectroscopy’. *RSC Adv.*, 3, 16 359–16 364, 2013. doi:10.1039/C3RA42611D.
- [125] T. Eriksson. *LiMn₂O₄ as a Li-Ion Battery Cathode - From Bulk to Electrolyte Interface*. Dissertation, Uppsala University, 2001.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich unterstützt und begleitet und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dr. Carsten Nowak möchte ich für die Betreuung und Unterstützung während der gesamten Zeit danken. Der Dank gilt auch für die vielen Anregungen und das jederzeit offene Ohr bei Fragen und Diskussionen.

Ein Dankeschön gilt auch Prof. Cynthia Volkert für die Betreuung meiner Doktorarbeit und die Übernahme der Position als Referentin der Arbeit. Weiter möchte ich Carsten Nowak und Cynthia Volkert dafür danken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben haben, meine Promotion am Institut für Materialphysik durchzuführen.

Prof. Uwe Schröder danke ich für die Übernahme des Korreferats meiner Arbeit.

Der Arbeitsgruppe, dem Institut für Materialphysik und der Fakultät möchte ich für die Unterstützung danken. Ein besonderer Dank gilt dabei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern aus den Werkstätten und der Technik. Für den Aufbau der Atomsonde war ihre Hilfe unerlässlich und ich möchte mich für die teilweise auch sehr spontane Hilfe bedanken.

Ebenfalls bedanke ich mich für die technische Unterstützung beim Aufbau der Atomsonde bei unseren Kooperationspartnern der Universität Stuttgart.

Ein besonderer Dank gilt auch allen Beteiligten vom GEENI. Bei ihnen möchte ich mich für die erfolgreichen Projekttreffen, Kooperationen und insbesondere für die tollen Praktika und Kurse bedanken.

Bei meiner Familie und Freunden bedanke ich mich herzlichst für die Unterstützung und Zuversicht, die ihr mir immer zugebracht habt. Neben fachlichem Rat habe ich von euch auch immer Hilfe und Unterstützung erfahren, die über die Arbeit hinausging. Ihr habt mich wieder aufgebaut, wenn es Rückschläge gab und wart für mich da. Frau Dr. Julia Rieger danke ich dabei insbesondere für die Anregungen zu dieser Arbeit.

Ein herzliches Dankeschön euch allen!

Persönliche Angaben

Name Maier
Vorname Johannes
Geburtsdatum 01.07.1986
Geburtsort Witzenhausen

Berufliche Erfahrung

- 01/2013 – 06/2016 Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
- 01/2009 – 12/2012 Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Göttingen,
Institut für Aerodynamik und Strömungstechnik, Abteilung Raumfahrzeuge
Hilfswissenschaftler

Akademische Laufbahn

- 12/2012 – 12/2016 Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik
Promotionsstudium
Dissertation: „Mikrostruktur von Lithium-Mangan-Oxid“
- 10/2010 – 11/2012 Georg-August-Universität Göttingen
Abschluss: Master of Science Physik
Masterarbeit: „In-situ Charakterisierung von dünnen Proben mittels einer
Nanospitze im Transmissionselektronenmikroskop“
- 10/2007 – 09/2010 Georg-August-Universität Göttingen
Abschluss: Bachelor of Science Physik
Bachelorarbeit: „Herstellung von PrCaMnO Schichten mit Ca-Dotierungs-
gradient“
- 2006 Geschwister-Scholl-Gesamtschule, Göttingen
Allgemeine Hochschulreife

Veröffentlichungen

- 2017 B. Pfeiffer, J. Maier, J. Arlt, C. Nowak, *In-situ Atom Probe Deintercalation of Lithium-Manganese-Oxide*, Microsc. Microanal. 2017, doi:10.1017/S1431927616012691
- 2016 J. Maier, B. Pfeiffer, C. A. Volkert, C. Nowak, *Three-Dimensional Microstructural Characterization of Lithium Manganese Oxide with Atom Probe Tomography*, Energy Technol. 2016, 4, 1565