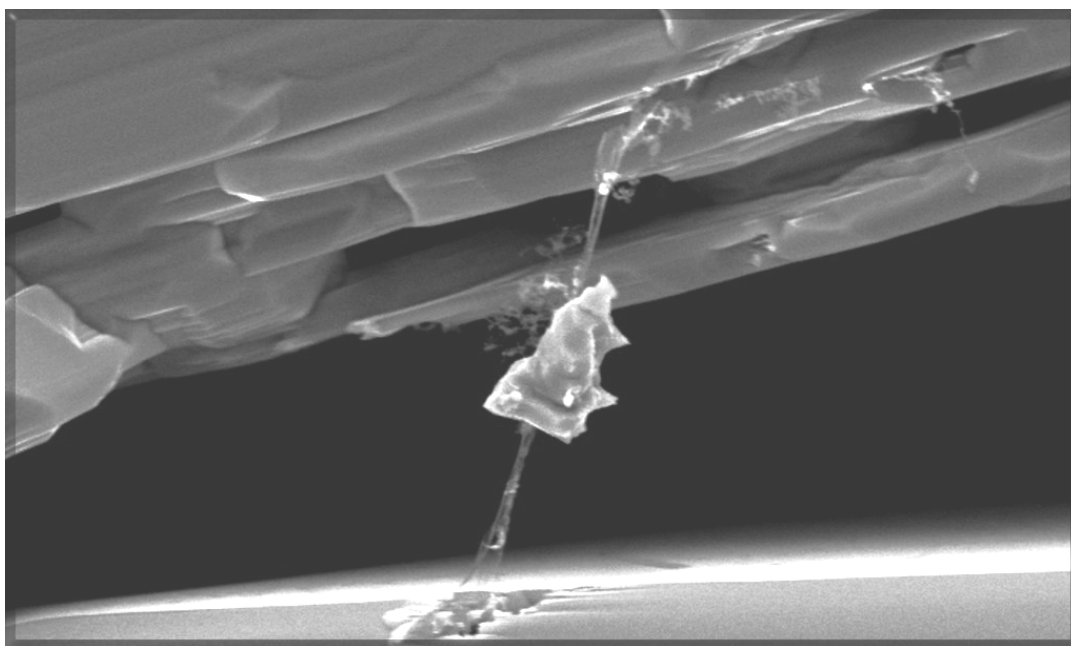


**Darstellung, Charakterisierung und Interkalation
der Übergangsmetallchalkogenide
 NbS_2 , NbSe_2 , TiSe_2 ,
 CrTe_3 , Cr_2Te_3 und Cr_4TiSe_8**



Geburt eines Kristalls

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Vorgelegt von
Dipl.-Chem. Oliver Riemenschneider

Kiel, 2004

Zum Titelbild:

Die Arbeit verlief natürlich streng wissenschaftlich, sie besitzt jedoch auch einen sehr ästhetischen Aspekt. Vor allem die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop ergaben häufig überwältigende Bilder.

Das Titelbild zeigt einen kleinen Niobdiselenidkristall, der an einer Nabelschnur aus dünnen Kristallitfäden, die zwischen den Kristalleitern gespannt ist, hängt. Das familiäre Ensemble unterstreicht den Zusammenhang zwischen der so oft kalten und kantigen Welt der Festkörper und der belebten Natur.

„Ideen, wie
absolute Gewissheit,
absolute Genauigkeit,
endgültige Wahrheit und so fort,
sind Erfindungen der Einbildung
und haben in der Wissenschaft nichts zu suchen.“

Max Born, 1882-1970

Für meine Familie.

Vorbemerkung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom Oktober 1999 bis Februar 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter der Leitung von Prof. Dr. Wolfgang Bensch angefertigt. Ich möchte an dieser Stelle all denen danken, die die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglicht haben.

An erster Stelle möchte ich meinem akademischen Lehrer Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die interessante Aufgabenstellung, seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung von Personalmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Landes Schleswig-Holstein während meiner gesamten Zeit als Doktorand danken.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Besonderer Dank gilt den „Ex-Dünnpilgern“ Dr. Sabine Kuczmann, Dr. Sven Kraschinski und Dr. Kim Lukoschus für die freundliche Aufnahme in die Gruppe und die tatkräftige Unterstützung. Aber auch den „Frischlingen“ Malte Behrens und Jan Tomforde sowie Dr. Zongle Huang sei für die angenehme und produktive Atmosphäre gedankt.

Mein Dank gilt ebenfalls den Damen aus dem Sekretariat (Frau Asmussen, Frau Gentzen, Frau Geest, Frau Kurpiela, Frau Ofterdinger, Frau Sobotta und Frau Zakrotzky) sowie den Herren aus der Werkstatt (Herrn Melzer, Herrn Wesing, Herrn Göttsche und Herrn Puttig).

Besonders großen Dank schulde ich Yvonne Klawitter für die tatkräftige und moralische Unterstützung bei allen wissenschaftlichen und besonders nichtwissenschaftlichen Problemen und Fragen, sowie Andreas Gutzmann, der immer für frischen Wind in allen Lebenslagen gesorgt hat.

Ich danke meiner Familie. Ohne sie hätte ich diese Arbeit weder beginnen noch vollenden können. Ich danke meinen Eltern, dass sie mir dieses Studium ermöglicht haben und mich fortlaufend darin unterstützt haben, sowohl finanziell als auch moralisch. Ich danke meinem Bruder für seine Unterstützung und Verständnis, sowie für seine anderen Blickwinkel auf die Dinge, die oft den Horizont erweitert haben. Ich danke meiner Frau und meinen Kindern, dass sie mir einen *Blick über den Tellerrand* ermöglicht haben, der weit über die Chemie hinausgeht und mir damit Kraft und Einsicht für die Forschung und das Leben gegeben haben. Sie haben mir immer einen Rückzugs- und Ruhepol gegeben und dabei viel ertragen. Ich danke meinen Schwiegereltern und Verwandten, dass sie mir ein familiäres Umfeld gegeben haben, so dass ein sorgenfreies Arbeiten möglich war.

Danke!

Lebenslauf

Familiennamen	Riemenschneider
Vorname	Oliver, Lutz
Geburtstag	25. Oktober 1970
Geburtsort	Kiel
Staatsangehörigkeit	deutsch
Vater	Wolf Riemenschneider, Oberamtsanwalt
Mutter	Inge Riemenschneider, geb. Thode, kaufm. Angestellte und Hausfrau
Geschwister	Martin Riemenschneider, selbst. EDV-Kaufmann
1977 - 1981	Grundschule Kronsburg, Kiel
1981 - 1990	Gymnasium Käthe - Kollwitz - Schule, Kiel Abschluss: allg. Hochschulreife
1990 - 1992	Freiwilliger zweijähriger Wehrdienst beim Heer
1992 - 1999	Chemiestudium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Abschluss: Diplom
02.10.1998	Heirat mit Gesche Kröger, Hebamme
seit Oktober 1999	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts- Universität zu Kiel Ziel: Promotion im Fachbereich Chemie
21.12.1999	Geburt des Sohnes Lorenz Riemenschneider
29.08.2002	Geburt der Tochter Helene Riemenschneider

Referent/in:

Koreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel,

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig - abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer - und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, Februar 2004

I. Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Übergangsmetallchalkogenide	4
2.1	Übersicht	4
2.2	Titandiselenid TiSe_2	4
2.3	Das System Nb - S/Se	5
2.3.1	Niobdisulfid NbS_2	5
2.3.2	Niobdiselenid NbSe_2	7
2.4	Das System Cr - Te	9
2.4.1	Chrom-tritellurid CrTe_3	9
2.4.2	Dichrom-tritellurid Cr_2Te_3	9
2.5	Das System Cr - Se	10
2.5.1	Pentachrom-octaselenid Cr_5Se_8	11
2.5.2	Titan-tetrachrom-octaselenid TiCr_4Se_8	11
3	Wachstumskinetik von Festkörpern	13
4	Die Interkalation	15
4.1	Einleitung	15
4.2	Der Wirt	15
4.3	Der Gast	18
4.4	Das Produkt	18
4.5	Der Prozess	20
4.6	Die elektrochemische Interkalation	21
4.6.1	Der elektrochemische Aufbau	21
4.6.2	Thermodynamische Betrachtung	22
4.6.3	Das <i>lattice gas model</i>	23
4.6.4	Die elektrochemischen Interkalationsmethoden	26
5	Experimente	32
5.1	Einleitung	32
5.2	Die präparativen Methoden	32
5.2.1	Die Hochtemperatursynthese	33
5.2.2	Der chemische Gasphasentransport	33
5.2.3	Die Dünnschichttechnik	35
5.3	Lichtmikroskopie	39
5.4	Rasterelektronenmikroskopie	39
5.5	Rasterkraftmikroskopie	41
5.6	Röntgenfluoreszenzanalyse	41
5.7	Pulverdiffraktometrie	42
5.8	Temperaturaufgelöste Röntgendiffraktometrie	43
5.9	Orientierte Einkristalldiffraktometrie	44

INHALTSVERZEICHNIS

5.10	Leitfähigkeitmessungen	44
5.11	Hallkoeffizientmessungen	46
6	Entwicklungen	48
6.1	Das Programm K.E.I. V8.0	48
6.1.1	Vorbemerkungen	48
6.1.2	Idee	48
6.1.3	Grundlagen	48
6.1.4	Die Benutzeroberfläche von K.E.I. V8.0	50
6.1.4.1	Globaler Ablauf des Programms	51
6.1.4.2	Die Subroutine Leerlaufoptionen	52
6.1.4.3	Die Subroutine Kurve speichern	54
6.1.4.4	Die Subroutine Programmlauf	55
6.1.4.5	Die Subroutine Datenerfassung	56
6.1.5	Bedienung von K.E.I.	60
6.1.5.1	Vorarbeiten	61
6.1.5.2	Einzelmessung	62
6.1.5.3	Programmgesteuerte Messung	63
6.1.6	Ergänzungen	64
6.2	Das Programm REDUCER V3.0	66
6.2.1	Die Idee	66
6.2.2	Vorbemerkungen	66
6.2.3	Die Oberfläche von REDUCER V3.0	67
6.2.4	Anwendung	68
6.3	Das Programm PEAKSUCHE V4.0	69
6.3.1	Die Idee	69
6.3.2	Vorbemerkungen	69
6.3.3	Die Oberfläche von PEAKSUCHE V4.0	70
6.3.4	Anwendung	71
6.3.5	Die elektrochemische in-situ Interkalationszelle	72
7	Ergebnisse	74
7.1	Einleitung	74
7.1.1	Die elektrochemischen Interkalationen	74
7.1.2	Die in-situ Interkalation	74
7.1.3	Die nasschemischen Interkalationen	75
7.1.4	Die Bestimmung der Phasenumwandlungen	75
7.1.5	Die Bestimmung der Diffusionskonstanten	76
7.1.6	Die Untersuchung der Reaktionskinetik	76
7.1.7	Röntgenbeugungsmethoden	77
7.1.8	Rasterkraftmikroskopie	77
7.1.9	Leitfähigkeitsmessungen	78
7.2	Titandiselenid TiSe ₂	79
7.2.1	Vor der Interkalation	79
7.2.2	Die Interkalation	89
7.2.3	Nach der Interkalation	94
7.3	Niobdisulfid NbS ₂	106

INHALTSVERZEICHNIS

7.3.1	Vor der Interkalation	106
7.3.2	Die Interkalation	109
7.3.3	Nach der Interkalation	112
7.3.4	Die in-situ Interkalation	124
7.4	Niobdiselenid NbSe ₂	129
7.4.1	Hohlräume in den Kristallen	129
7.4.2	Vor der Interkalation	133
7.4.3	Die Interkalation	147
7.4.4	Nach der Interkalation	151
7.4.5	Die in-situ Interkalation	157
7.5	Das Interkalationsverhalten von Chromtelluriden	162
7.5.1	Die Interkalation von CrTe ₃	162
7.5.2	Die Interkalation von Cr ₂ Te ₃	169
7.5.3	Die Interkalation von Cr ₄ TiSe ₈	176
7.6	Dünne Chrom-Tellur-Filme	185
7.6.1	Vor der Temperung	185
7.6.2	Die Temperung	186
7.6.3	Nach der Temperung	192
7.6.3.1	Die farbigen ringförmigen Strukturen	193
7.6.3.2	Die abgelösten Filmteile	199
7.6.3.3	Die Schichtstruktur in den Filmen	202
7.6.3.4	Die Korrosion des Substrats	206
7.6.4	Die kinetische Auswertung	216
8	Zusammenfassung	225
8.1	Experimenteller Teil	225
8.2	Interkalation von MX ₂ (M = Nb, Ti und X = S, Se)	225
8.3	Interkalation von Chromtelluriden und -seleniden	228
8.4	Dünne Chrom-Tellur-Filme	230
9	Ausblick	232
9.1	Experimente und Entwicklungen	232
9.2	Interkalationen	232
9.3	Dünne Chrom-Tellur-Filme	233
10	Anhang Teil A	235
11	Anhang Teil B	250

II. Abbildungsverzeichnis

Struktur von 1T-TiSe ₂ .	5
Struktur von 3R-NbS ₂ .	6
Struktur von 2H-NbS ₂ .	6
Struktur v. 2H-NbSe ₂ .	8
Struktur v. 3R-NbSe ₂ .	8
Struktur v. 4H-NbSe ₂ .	8
Alternierende Polyeder im 4H-NbSe ₂ .	8
Struktur von CrTe ₃ .	10
Struktur von Cr ₂ Te ₃ .	10
Struktur von Cr ₄ TiSe ₈ .	12
Dimensionalität der Wirts- und Gastgitter.	15
Positionen für die Gastionen im TMDC-Schichtlücken.	17
Schematische elektronische Struktur des Übergangsmetalls in Dichalkogeniden.	17
<i>staging models</i> in Schichtverbindungen.	18
<i>staging</i> in Domänen nach dem Modell von N. Daumas und A. Hérlod.	19
Erhöhte Abstoßung der Schichten an den Kanten durch lokalisierte Ladungen.	20
Schematischer Aufbau einer potentiostatischen Interkalation mit drei Elektroden.	21
Bestimmung des Parameters U.	25
Gitterplatzenergien für die Interkalation der Verbindung Li _x Mo-Se _z S _{8-z} in verschiedenen Substitutionsstufen.	26
Schematische Verläufe des Stroms, der Spannung und der Auslenkung aus dem Gleichgewicht mit dem Interkalationsgrad für die verscheiden elektrochemischen Interkalationsmethoden.	28
Verlauf der freien Enthalpie und des Potentials mit steigenden Interkalationsgrad während einer Phasenumwandlung.	29
Diffusionsprozess während der Kristallisation in verschiedenen Systemen.	36
Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der Festkörperamorphisierung.	37
Schematischer Aufbau der Bedampfungsanlage.	37
REM-Bilder eines Tonerpartikels über drei verschiedenen Detektoren.	40
Orientierung eines hexagonalen Schichtkristalls zum Röntgenstrahl.	44
Systematischer Verlauf Leitfähigkeit vs. Temperatur für verschiedene Festkörper.	45
Kontaktierung von Kristallen.	46
Messung des Hall-Effekts.	46
Benutzeroberfläche von K.E.I. V8.0.	50
Globaler Ablauf des Programms.	52
Flussdiagramm der Subroutine Leerlaufoptionen.	53
Flussdiagramm der Subroutine Kurve speichern.	54
Flussdiagramm der Subroutine Programmablauf.	55

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Flussdiagramm DA1 der Subroutine Datenerfassung.	57
Flussdiagramm DA2 der Subroutine Datenerfassung	58
Flussdiagramm DA3 der Subroutine Datenerfassung	59
Die Benutzeroberfläche von REDUCER V3.0	67
Bedienungs Oberfläche von PEAKSUCHE 4.0	70
Schematischer Aufbau der elektrochemischen in-situ Interkalationszelle.	72
REM-Bilder des Kristalls aus dem Ansatz T4.	79
REM-Bilder des Kristalls aus dem Ansatz T7.	80
REM-Bilder des Kristalls aus dem Ansatz T8.	81
REM-Bilder des Kristalls aus dem Ansatz OG1C.	82
REM-Bilder des Kristalls aus dem Ansatz OG1H.	82
3D Darstellung der Selenbelegung aus einer AFM Messung der Spaltfläche des Kristalls T4.	83
Höhenprofilanalyse der Spaltflächenstruktur des Kristalls T4.	83
3D Darstellung aus der AFM Messung der Spaltfläche des Kristalls OG1H .	84
Höhenprofilanalyse der Spaltfläche des Kristalls OG1H.	84
Verlauf der normierten spezifischen Widerstände der TiSe ₂ -Kristalle mit der Temperatur.	85
Verlauf des relativen Hall-Koeffizienten der TiSe ₂ -Kristalle mit der Temperatur.	86
Pulverdiffraktogramme der Vorprodukte für die Proben T4 und T8.	87
Literaturwerte für die Achsen der 1T-Elementarzelle des TiSe ₂ .	88
Verlauf des Potentials vs. dem Interkalationsgrad für die Probe OG1H.	90
Auftragung der Steigung $\Delta x / \Delta \text{EMF}$ vs. Interkalationsgrad für die Probe OG1H.	91
Verlauf des Potentials vs. Zeit für die Interkalation der Probe T8 nach der <i>GIT-Technique</i> .	92
Die Diffusionskonstanten bei den verschiedenen Interkalationsgraden der Probe T8.	92
Verlauf des Maximums um $x \approx 0.2$ (links) und um $x \approx 0.5$ (rechts) mit den c- Achsen der Ausgangsphasen.	94
Oberfläche eines interkalierten Kristalls.	94
Abgeplatzte Deckschicht und eine Spaltfläche eines interkalierten Kristalls.	95
Erscheinungsbild der Spaltflächen.	96
Gewellte Oberflächen auf einer Spaltflächen.	96
Blick durch die Kristallflächen hindurch auf defekte in den tieferen Schichtlücken.	96
Nadelförmige Strukturen auf und unterhalb der Spaltfläche.	97
Reaktion der nadelförmigen Strukturen auf den Elektronenstrahl.	97
Mapping Bilder der Nadeln.	98
Grenzfläche zwischen einem bedeckten und einem unbedeckten Bereich.	99
Grenzfläche zwischen einer gewellten Oberfläche und einer Glatten.	100
Höhenprofilanalyse der gewellten Oberfläche der Abbildung 7-28.	100
Stufen auf einer glatten gespaltenen Fläche.	101
Höhenprofilanalyse der Nadeln an den Stufen aus Abbildung 7-30.	101

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Auftreten einer V-förmigen nadelartigen Struktur an einem Oberflächendefekt.	102
Beispiel für die Anpassung eines Teilbereichs (8-17° 2 θ) der interkalierten Probe OG1C.	103
REM-Bild des Kristalls OG2K1 (1) und des Kristalls OG2K2 (2).	106
Nadeln an den Kanten der Pyramiden.	107
Ableitung des Interkalationsgrades nach dem Zellpotential aus der Interkalation nach der <i>constant current method</i> für die Probe OG2K2.	110
Verlauf des Vorzeichens von U für die Interkalation von OG2K2.	111
Diffusionskonstanten für verschiedene Interkalationsgrade aus den Interkalationen nach der <i>GIT-Technique</i> von OG2K1.	111
REM-Bild der Proben OG2K1 (1) und OG2K2 (2) nach der Interkalation.	112
REM-BILD der Spaltflächen der Proben OG2K1 (1).	113
REM-Bild der Spaltfläche der Probe OG2K2.	113
REM-Bilder der Defekte auf den Spaltflächen.	114
REM-Bild eines dunklen Bereichs auf der Probe OG2K2.	114
C-AFM-Bild der grenze zwischen dem hellen Bereich und dem dunklen Strich..	115
Höhenprofilanalyse des C-AFM-Bildes aus Abbildung 7-44.	116
Höhenprofilanalyse eines weiteren Grenzbereiches an dem dunklen Strich.	117
C-AFM-Bild der Oberfläche in der Mitte des dunklen Strichs.	117
C-AFM-Bilder vom auslaufenden Ende des Strichs in Abbildung 7-41.	118
Höhenprofilanalyse des linkes C-AFM-Bildes aus Abbildung 7-48. Teil 1	119
Höhenprofilanalyse des linkes C-AFM-Bildes aus Abbildung 7-48. Teil 2	120
Höhenprofilanalyse des linkes C-AFM-Bildes aus Abbildung 7-48. Teil 3	121
Veränderung der Länge der c-Achse von 2H-NbS ₂ mit dem Interkalationsgrad.	123
Flussdiagramm der Diffraktogramme der in-situ Interkalation von NbS ₂ .	124
Änderung der Beugungswinkel für den (0012)-Reflex mit steigendem Interkalationsgrad.	126
Änderung des Beugungswinkels für den (009)-Reflex mit steigendem Interkalationsgrad.	126
Änderung des Beugungswinkels für den (003)-Reflex mit steigendem Interkalationsgrad.	126
REM-Bilder von Löchern und Hohlräumen in NbSe ₂ -Kristallen	129
REM-Bilder von Nadeln in den Hohlräumen von NbSe ₂ -Kristallen.	130
Elementmapping des Nadelbüschels aus Abbildung 7-58-2.	131
Elementmapping einer Nadel in einem NbSe ₂ -Kristall.	131
REM-Bilder der Oberflächen von vier Niobdiselenideinkristallen.	133
REM-Bild der rechten unteren Ecke des Kristalls C und Aufsicht auf dessen rechte Kante.	134
REM-Bild der Wachstumszone auf der Oberfläche der Kristalle B und C.	134
REM-Bild des Defektes auf der Spaltfläche des Kristalls B.	135
REM-Bild Stufenversetzungen an den Spaltflächen der Kristalle A und C.	135
C-AFM-Bild von Stufenversetzungen auf den Spaltflächen der Probe C.	136

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Höhenprofilanalyse der Stufenversetzungen auf der Spaltfläche der Probe C.	137
C-AFM-Bild der von gekreuzten Stufen auf der Spaltfläche des Kristalls A.	137
Höhenprofilanalyse der Stufenversetzungen auf der Spaltfläche der Probe A.	138
Höhenprofilanalyse der Grenzfläche auf der Spaltfläche der Probe A.	138
C-AFM-Bild von Stufen mit Wachstumszonen auf der Spaltfläche der Probe A.	139
Höhenprofilanalyse der Stufenversetzung mit Wachstumszonen der Probe A.	140
Lage und relative Intensität der (00l)-Reflexe der drei Stapelvarianten.	141
Lage und relative Intensität der (00l)-Reflexe der Proben A-D.	142
Verlauf des normierten spezifischen Widerstandes der NbSe ₂ -Kristalle mit der Temperatur.	145
Verlauf des relativen Halleffektes der NbSe ₂ -Kristalle mit der Temperatur.	146
Steigung der Zellenpotentials gegen den Interkalationsgrad für die Probe A.	148
Steigung des Zellenpotentials gegen den Interkalationsgrad für die Probe C.	149
Verlauf der Diffusionskonstanten mit dem Interkalationsgrad für die Probe B.	150
Verlauf der Diffusionskonstanten mit dem Interkalationsgrad für die Probe D.	151
REM-Bild der Oberfläche des interkalierten Kristalls A und der Kante des interkalierten Kristalls D.	152
REM-Bilder der Spaltflächen der interkalierten Kristalle A und C.	152
REM-Bilder von Ausschnitten aus den Spaltflächen der interkalierten Kristalle A und C.	152
REM-Bilder der Spaltfläche der interkalierten Probe C und nadelförmige Strukturen auf dieser Spaltfläche.	153
Längen der c-Achsen für Li _x NbSe ₂ aus der Literatur.	154
Prozentuale Expansion der leeren Schichtlücken vs. Interkalationsgrad.	155
In-situ OED des NbSe ₂ Kristalls vor der Interkalation.	157
In-situ OED des NbSe ₂ Kristall nach 21 Stunden Interkalation mit einem konstanten Potential von 3.6 V.	158
In-situ OED des NbSe ₂ Kristalls nach 2 Stunden Relaxation.	159
In-situ OED des NbSe ₂ Kristalls nach 48 Stunden Relaxation.	160
REM-Bilder des polykristallinen Volumenmaterials von CrTe ₃ .	162
REM-Bilder des polykristallinen Volumenmaterials von CrTe ₃ .	163
Verlauf Zellpotential vs. Interkalationsgrad für die elektrochemische Interkalation von CrTe ₃ mit Lithium.	164
Verlauf $-\Delta x / \Delta \text{EMF}$ vs. Interkalationsgrad für die elektrochemische Interkalation von CrTe ₃ mit Lithium.	165
Verlauf Platzenergie vs. Interkalationsgrad für die elektrochemische Interkalation von CrTe ₃ mit Lithium.	165
Diffraktogramme der nicht interkalierten Phase, der interkalierten Phase nach 14 Tagen in ^t BuLi und die Reflexlagen von Tellur.	166

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Verlauf Interkalationsgrad vs. Interkalationszeit für die Interkalation von Lithium in CrTe_3 .	167
REM-Bilder von interkaliertem $\text{Li}_{0,5}\text{CrTe}_3$ und den Abbauprodukten der Redoxreaktion.	168
REM-Bilder des polykristallinen Cr_2Te_3 Volumenmaterial.	169
REM-Bilder der blütenartigen Objekte im Volumenmaterial aus Cr_2Te_3 .	170
REM-Bilder der Oberflächenstrukturen der Kelche und der „Blütenblätter“.	170
REM-Bilder von polykristallinem Cr_2Te_3 Volumenmaterial.	171
Ex-situ Röntgenbeugung der Interkalation von Cr_2Te_3 mit Lithium.	172
Verlauf Interkalationsgrad vs. Interkalationszeit für die Interkalation von Cr_2Te_3 mit Li.	173
Verlauf c-Achse vs. korrigiertem Interkalationsgrad für die Interkalation von Cr_2Te_3 mit Li.	174
REM-Bilder des polykristallinen Volumenmaterial von Cr_4TiSe_8 .	176
Intensitätsverlauf der Diffraktogramme während der ex-situ Interkalation von Cr_4TiSe_8 mit Lithium. Der Index N bezeichnet die Nummer des Diffraktogramms.	177
Struktur von Cr_4TiSe_8 .	178
Verlauf des Interkalationsgrades mit der Zeit für die Interkalation von polykristallinem Cr_4TiSe_8 mit Lithium.	179
Veränderung der Elementarzellenparameter der interkalierten Phase mit der Zeit.	179
Intensitätsverlauf der Diffraktogramme des (101)-Reflexes während der Relaxation von Cr_4TiSe_8 .	180
Veränderung der Reflexlage und des Reflexprofils einer Probe mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{0,65}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$.	181
Diffraktogramme von interkaliertem $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ und mit Wasser deinterkaliertem Cr_4TiSe_8 .	183
Diffraktogramme von interkaliertem $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$.	183
Intensitätsdiagramm der Diffraktogramme für die Temperung von OR6 bis 350 °C.	187
Intensitätsverlauf der Diffraktogramme für die Temperung der Filme OR7 und OR8.	188
Intensitätsverlauf der Diffraktogramme für die isochrone Temperung des Films OR34.	189
Intensitätsverlauf der Diffraktogramme für die Temperung des Films OR29.	190
Verlauf der Chromschichtabstände mit steigendem Tellurgehalt in der Verbindung CrTe_x .	191
Schichten in den Chromtelluriden.	192
Fotographien der getemperten Filme OR6, OR7 und OR8.	193
Fotografie und C-AFM-Bilder des getemperten Films OR6.	194
C-AFM-Bilder des bis 580 °C getemperten Films OR7.	195
REM-Bilder der Oberflächenstrukturen der verschiedenen Ringe auf dem Film OR6.	196
REM-Bilder der Nadeln in dem getemperten Film OR6.	197

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

REM-Bilder der Oberfläche des Films OR7 im Verlauf von der Kante zur Filmmitte.	198
REM-Bilder der Abrisskante und des abgestoßenen Films des getemperten Film OR34.	199
REM-Bild der Abknickkante auf dem getemperten Film OR34.	200
REM-Bilder der Oberflächenstrukturen des abgelösten Films der getemperten Probe OR34.	200
REM-Bilder von Inseln auf dem freien Substrat des Films OR31 und OR34 sowie der dazugehörigen Löcher in den Filmen.	201
REM-Bilder der Kanten eines Loches im getemperten Film OR34.	202
REM-Bilder vom Auslaufen des Films OR7 zum Rand hin.	203
REM-Bilder der aufgerollten Deckschicht auf der auslaufenden Chromschicht in dem getemperten Film OR34.	204
REM-Bilder von Blasen und geplatzten Blasen auf dem getemperten Film OR34.	205
REM-Bilder vom aufgeplatzten Stellen auf den getemperten Filmen OR26 und OR29.	206
REM-Bilder der Kristallite auf den getemperten Filmen OR25 und OR29.	207
REM-Bild vom Rand des getemperten Films OR29.	208
REM-Bilder der Hohlräume unter dem getemperten Film OR30.	209
REM-Bilder des getemperten Films OR30 über den Hohlräumen im Substrat.	210
REM-Bilder von eckigen Hohlräumen auf dem getemperten Film OR27.	210
REM-Bilder eines dunklen Flecks auf der Unterseite des getemperten Films OR27.	211
Elementmapping für einen Defekt auf dem Film OR26 nach zweimaligem Tempern.	212
Elementmapping für einen Teil der Oberfläche des Films OR26 nach zweimaligem Tempern auf 600 °C.	213
Diffraktogramm des Films OR25 nach dem Tempern.	214
Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Kristallisation von CrTe ₃ aus dem (200)-Reflex für die Filme OR7 und OR8.	217
Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Kristallisation von Tellur aus dem (101)-Reflex für die Filme OR7 und OR8.	217
Verlauf von $\ln(I / I_0)$ vs. $1/T$ für den CrTe ₃ (200)-Reflex, Cr ₂ Te ₃ (004)-Reflex und den Te (101)-Reflex für die Filme OR7 und OR8.	217
Auftragung von α vs. $t-t_0$ für die Kristallisation von CrTe ₃ aus der isothermen Temperung des Films OR2.	218
Sharp-Hancock-Plot für die Kristallisation von CrTe ₃ aus der isothermen Temperung des Films OR2.	219
Vergleich des Verlaufs für $t-t_{0.5}$ vs. α für die Daten aus der Untersuchung mit den etablierten kinetischen Modellen für Reaktionen von Festkörpern.	219
Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Kristallisation von Cr ₂ Te ₃ aus dem (004)-Reflex für die Filme OR7 und OR8.	220
Sharp-Hancock-Plot und Anpassung der Daten mit einer Avrami-Eroféev-Funktion für die Kristallisation von Cr ₂ Te ₃ .	221

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Vergleich des Verlaufs von $t/t_{0,5}$ vs. α für die Kristallisation von Cr_2Te_3 mit den etablierten kinetischen Modellen.	221
Intensitätsverlauf für die Diffraktogramme der isothermen Temperung des Films OR25.	222
Sharp-Hancock-Plot und Anpassung der Daten mit einer Avrami-Eroféev-Funktion für die Kristallisation von $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.	223
Vergleich des Verlaufs von $t/t_{0,5}$ vs. α für die Kristallisation von $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit den etablierten kinetischen Modellen.	223
Schematische Darstellung der Schichtweitung.	227
Ausordnung der Gastionen in den Schichtlücken.	227

III. Gleichungsverzeichnis

Gleichung 3-1: Definition des Reaktionsverlaufs α .	13
Gleichung 3-2: Avrami-Erofeév-Gleichung.	13
Gleichung 3-3: Logarithmische Form der Avrami-Erofeév-Gleichung.	13
Gleichung 4-1: Allgemeine Reaktionsgleichung für eine Interkalation	15
Gleichung 4-2: Die Definition des chemischen Potentials.	22
Gleichung 4-3: Die Definition der Zellspannung.	22
Gleichung 4-4: Das chemischen Potential, ausgedrückt über die Enthalpie und die Entropie.	23
Gleichung 4-5: Die Maxwellsche Beziehung.	23
Gleichung 4-6: Das chemischem Potential, ausgedrückt über die Enthalpie und die Temperatur.	23
Gleichung 4-7: Die Zerlegung des chemischen Potentials.	24
Gleichung 4-8: Die partielle Entropie nach dem <i>lattice gas model</i> .	24
Gleichung 4-9: Das chemische Potential über das <i>lattice gas model</i> .	24
Gleichung 4-10: Die Berechnung des Interkalationsgrades aus dem Stromfluss.	27
Gleichung 4-11: Das Potential im Zweiphasenbereich.	29
Gleichung 4-12: Das 2. Ficksche Gesetz.	29
Gleichung 4-13: Die Konzentrationsänderung der Gastionen durch einen Interkalationsschritt.	30
Gleichung 4-14: Die Konzentrationsänderung, ausgedrückt über das Potential.	30
Gleichung 4-15: Ausdruck für die Diffusionskonstante in Abhängigkeit vom Potential.	30
Gleichung 4-16: Vereinfachter Ausdruck für die Diffusionskonstante.	31
Gleichung 5-1: Transportgleichung	35
Gleichung 5-2: Braggsche Gleichung	43

1 Einleitung

Das Ziel der Arbeit ist es, den Zusammenhang zwischen der realen Struktur von Übergangsmetallchalkogeniden (*transition metal dichalcogenides*, TMDC) sowie weiteren ausgesuchten Übergangsmetallchalkogeniden und deren Verhalten während der Interkalation mit Alkalimetallen zu verstehen.

Die Interkalationschemie zeichnet sich durch ihre milden Bedingungen und einfachen Syntheseschritte aus. Leere Plätze in einer als Wirt bezeichneten Ausgangsverbindung werden dabei von einer zweiten Verbindung, einem Ion oder Atom, Gast genannt, besetzt. Dieser Vorgang wird von der Topologie des Wirtes gesteuert, wobei diese unverändert bleibt. Durch den Gast werden sich die Bindungsverhältnisse des Wirtes nur recht geringfügig verändern, die elektronischen Verhältnisse dagegen können durch den Gast nachhaltig beeinflusst werden.

Interkalationen sind reversibel und der Wirt wird nach der Deinterkalation nahezu unbeschadet zurückerhalten. Die Interkalation ist damit eines der wenigen Syntheseverfahren in der Festkörperchemie, welches die gezielte Darstellung von metastabilen Produkten erlaubt.

Bei der Interkalation wird die Struktur des Wirtes nur geringfügig verändert, aber die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Interkalationsverbindung können sich deutlich von denen der Wirtsverbindung unterscheiden. Interkalationsverbindungen weisen oftmals andere Farben, Härten, Schmelz- und Siedepunkte, elektrische Widerstände, Sprungtemperaturen etc. auf und gehen andere Reaktionen als die Wirtsverbindung ein.

Die Synthese von interkalierten Verbindungen gelingt meist schon durch das Vermischen der beiden Komponenten in einer reaktiven Form bei Raumtemperatur. Die Interkalation kann dabei von einem Ladungstransfer zwischen Gast und Wirt begleitet sein. Ist dies der Fall, so kann die Interkalation elektrochemisch gesteuert werden. Damit hält man ein Instrument in der Hand, welches den anderen Präparationsmethoden in der anorganischen Festkörperchemie weit überlegen ist. Die Zusammensetzung einer Verbindung kann gezielt gesteuert und notfalls sogar korrigiert werden. Gleichzeitig eröffnen sich in einer elektrochemischen Zelle nur eine begrenzte und kontrollierbare Zahl von Nebenreaktionen.

Durch die elektrochemische Interkalation können die Eigenschaften von Verbindungen gezielt und reversibel verändert werden. Damit eröffnet sich ein breites Feld für Anwendungen interkalierten Verbindungen als auch der Interkalation als Synthesemethode selbst. Die Interkalation stellt eine Bereicherung oder Ersatz für viele Anwendungen dar. So lassen sich die

Einleitung

Redoxreaktionen einer klassischen Zink-Kohle-Batterie durch die reversible Einlagerung von Lithiumatomen in ein Wirtsgitter aus Mangandioxid ersetzen. Dabei ist die Energiedichte ca. viermal so hoch und die Lebenszeit um mehr als das Zehnfache verlängert.

Durch die Interkalation lässt sich eine Verbindungen in Zuständen mit unterschiedlichen Eigenschaften darstellen. Somit wäre auch ein Einsatz als Schalter denkbar. Ein großer Vorteil dieser Schalter wäre, dass sie, elektronisch betrieben, dieselbe Eigenschaft wie ein mechanischer Schalter zeigen: beide Zustände lassen sich ohne zusätzliche Kraft halten. Des weitem lassen sich über unterschiedliche Interkalationsgrade auch analoge Schaltwerte einstellen.

Neben der Möglichkeit, durch die Interkalation neue Produkte darzustellen, kann diese Methode auch analytisch genutzt werden. Dabei dient der Gast als eine Sonde in der Wirtsverbindung. Mit Hilfe der Elektrochemie lässt sich über den kontrollierten Ladungstransfer ein Bild aus dem „Inneren“ der Wirtsverbindung erhalten. Zusammen mit weiteren analytischen Methoden wird damit das Verständnis über die Vorgänge in der Wirtsverbindung vertieft.

Nicht jeder Gast passt in die Leerstellen eines jeden Wirtes, denn Größe, Struktur und Ladung des Gastes müssen passen. Ein universeller Gast zeichnet sich demnach durch einen kleinen Radius, homogene Struktur und ambivalentes Bindungsverhalten aus. Dies trifft auf das kleinste Alkalimetallion, das Lithiumion, mit einer Einschränkung im Bindungsverhalten zu. Bei nahezu jeder Reaktion mit einem Elektronentransfer wird das s-Elektron des Lithiums abgegeben und zurück bleibt ein kleines, kugelförmiges positiv geladenes Ion. Dieses verursacht im Wirtsgitter keine Polarisierung und ist hoch beweglich. Lithium lässt sich sowohl elektrochemisch als auch mit Hilfe von Redoxreaktionen interkalieren. Von den Alkalimetallen besitzt es die geringste Reaktivität gegenüber Sauerstoff. Trotzdem sind alle Interkalationsverbindungen mit Lithium als Gastion luftempfindlich.

Die Interkalation von Schichtdichalkogeniden ist nicht neu. Die Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden aber fast ausschließlich mit polykristallinem Volumenmaterial durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit sollen Einkristalle dieser Verbindungsklasse untersucht werden. Untersuchungen an Einkristallen haben den großen Vorteil, dass bei der Charakterisierung nicht über ein Ensemble von Teilchen gemittelt werden muss, wie dies bei der Verwendung von polykristallinem Material der Fall ist. Die Experimente haben das Ziel, ein besseres Verständnis für den Mechanismus der Interkalation zu erarbeiten. Dabei wurden die TMDCs NbS_2 , NbSe_2 , TiS_2 und TiSe_2 ausgewählt. Die Verbindungen sind strukturell sehr ähnlich, elektronisch aber unterschiedlich. Die Niobverbindungen sind Supraleiter, die Titanverbindungen Halbleiter, und werden als Wirtsverbindungen für Lithiumbatterien verwendet. Die Interkalation aller TMDC ist mit einem Ladungstransfer vom Gast zum Wirt verbunden.

Einleitung

In weiterführenden Arbeiten soll die Interkalationen von Chromchalkogeniden untersucht werden. In den Chromchalkogeniden liegt Chrom als Cr(III) vor, d.h. mit der Außenelektronenkonfiguration $3d^3$. Viele Chromchalkogenide zeigen daher interessante magnetische Eigenschaften. Durch die Interkalation kann der elektronische Zustand von Chromatomen verändert werden, und es eröffnen sich weitere Anwendungsmöglichkeiten. In dieser Verbindungsklasse finden die Interkalationen der Oxide und Sulfide bereits Anwendung, wie z.B. in Batterien. In der vorliegenden Arbeit werden nur ausgewählte Selenide und Telluride untersucht, welche bisher noch nicht auf ihre Interkalation mit Lithium untersucht wurden.

Im letzten Teil der Arbeit sollen die Ergebnisse der Interkalation an Einkristallen und polykristallinen Volumenmaterialien mit denen dünner Filme verglichen werden. Die dünnen Filme wurden durch Reaktion elementarer Einzelschichten dargestellt. Diese Dünnschichtdiffusionspaare ergeben sehr defektfreie kristalline Phasen. Die Abhängigkeit der Interkalation von Defektdichten und -art kann somit für das Volumenmaterial, die Einkristalle und den dünnen Filmen verfolgt werden. Gleichzeitig können unter Umständen Phänomene bei den dünnen Filmen beobachtet werden, die auf die Miniaturisierung des Systems zurückgehen.

2 Übergangsmetallchalkogenide

2.1 Übersicht

Für eine Interkalation von Gastatomen, -ionen oder -molekülen sind Verbindungen geeignet, deren Strukturen leere untereinander verbundene Plätze aufweisen. Die Niob- und Titandichalkogenide weisen Schichtstrukturen auf. Zwischen den Schichten herrschen nur schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Daher eignen sich diese Verbindungen besonders gut zur Interkalation.

Die Niobdichalkogenide sind hinsichtlich ihrer Supraleitfähigkeit¹⁻¹³ und Interkalation¹⁴⁻²⁴ intensiv untersucht worden.

Die Titandichalkogenide dienen als Wirtsgitter in Lithium-Ionen-Batterien und wurden umfangreich in Bezug auf die Interkalationsprodukte²⁵⁻⁵⁹ untersucht. Bei beiden Verbindungsklassen standen meist das Produkt oder die Reaktionsbedingungen im Mittelpunkt des Interesses. Die mechanistische Seite wurde dabei nur wenig untersucht. Erst in neuerer Zeit hat sich das Interesse auf den mechanistischen Verlauf der Interkalation verlagert⁶⁰⁻⁷⁸.

Da über die Niob- und Titandichalkogenide recht umfangreiche Erkenntnisse bezüglich der Darstellung, Phasenbreite, Interkalationsverhalten etc. vorliegen, wurden diese als Modellverbindungen verwendet, um die während der Dissertation entwickelten Interkalationstechniken und -apparaturen sowie Programme zu überprüfen. Die Ergebnisse der Experimente sollen weiterführende Erkenntnisse über den mechanistischen Ablauf der Interkalation bei den Niob- und Titandichalkogeniden liefern. Nach Abschluss der Testmessungen wurden ausgewählte Verbindungen aus dem System Chrom-Selen und Chrom-Tellur untersucht und charakterisiert.

2.2 Titandiselenid TiSe_2

TiSe_2 kristallisiert im CdI_2 -Strukturtyp mit hexagonal dicht gepackten Schichten aus Selenatomen, in dessen Oktaederlücken jeder zweiten Schicht sich die Titanatome befinden (Abbildung 2-1). Durch Erhöhung des Titananteils kann man über mehrere stabile Verbindungen (Ti_3Se_4 ⁷⁹, Ti_5Se_8 ⁸⁰, and Ti_8Se_9 ⁸¹) zum TiSe_2 gelangen, welches im NiAs -Strukturtyp kristallisiert.

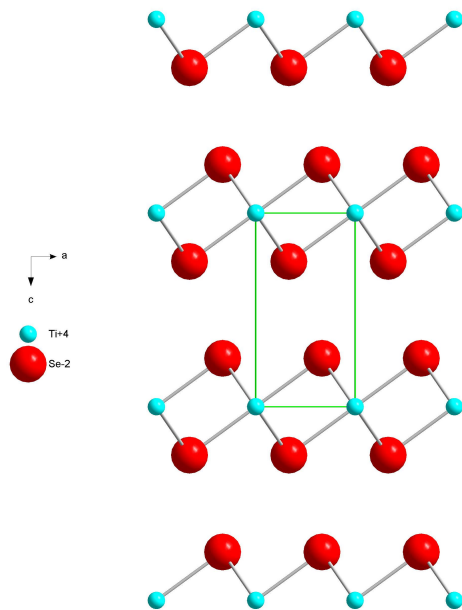


Abbildung 2-1
Struktur von 1T-TiSe₂. Blickrichtung entlang der b-Achse.

TiSe₂ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit einer a-Achse von ca. 3.5 Å und einer c-Achse von ca. 6.0 Å.

Bei 202 K wird eine Phasenumwandlung von **b**-TiSe₂ in **a**-TiSe₂ beobachtet. Es handelt sich bei **a**-TiSe₂ um eine Überstruktur mit $a_a = 2a_\beta$ und $c_a = 2c_\beta$. Die Übergangstemperatur gilt nur für stöchiometrisches TiSe₂. Bei Abweichungen von dieser Zusammensetzung verschiebt sich die Übergangstemperatur zu kleineren Werten⁸².

Für Titandiselenid existiert nur der Polytyp 1T-TiSe₂. Die Verbindung wird über eine Hochtemperatursynthese bei über 800 °C aus den Elementen dargestellt und kristallisiert in Form von braun-violett glänzenden Plättchen.

1T-TiSe₂ ist ein elektrischer Leiter mit einer Leitfähigkeit von ca. 1000 S/cm bei 25 °C⁸³.

2.3 Das System Nb - S/Se

2.3.1 Niobdisulfid NbS₂

Das Phasendiagramm für das System Niob-Schwefel ist für den schwefelreichen Bereich (>40%) seit Anfang der neunziger Jahre gut bekannt⁸⁴. Der Übergang von NbS₂ zu NbS erfolgt über nur eine bekannte Verbindung, dem Nb₃S₄⁸⁵. Der Stabilitätsbereich von NbS₂ ist in einem engen Zusammensetzungsbereich auf 66-67 at.% Schwefel begrenzt.

Niobchalkogenide

NbS_2 existiert in zwei Formen, dem rhomboedrischen $\mathbf{a}\text{-NbS}_2$ und dem hexagonalen $\mathbf{b}\text{-NbS}_2$ ⁸⁶. $\mathbf{a}\text{-NbS}_2$ ist bis zu einer Temperatur von 850 °C stabil. Danach besitzt $\mathbf{b}\text{-NbS}_2$ bis zu einer Temperatur von 1050 °C die größte Stabilität. Diese Stabilitätsbereiche der beiden Phasen bereiten bei der Darstellung von phasenreinem $\mathbf{a}\text{-NbS}_2$ große Probleme.

Das NbS_2 kristallisiert ebenfalls im CdI_2 -Strukturtyp. Durch das Auffüllen der freien Oktaederlücken gelangt man zu dem binären Monosulfid NbS . Auch für NbS sind zwei Modifikationen bekannt, wobei $\mathbf{a}\text{-NbS}$ in einer hexagonalen Raumgruppe kristallisiert. Oberhalb von 780 °C existiert orthorhombisches $\mathbf{b}\text{-NbS}$.

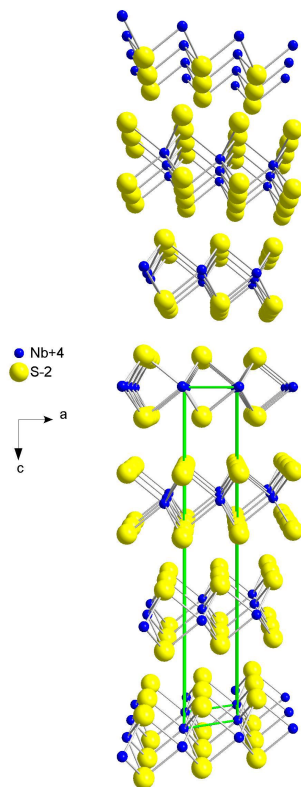


Abbildung 2-2
Struktur von 3R-NbS₂. Blickrichtung entlang der \mathbf{b} -Achse.

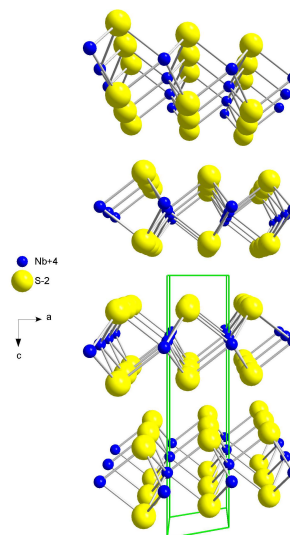


Abbildung 2-3
Struktur von 2H-NbS₂. Blickrichtung entlang der \mathbf{b} -Achse.

$\mathbf{a}\text{-NbS}_2$ kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\ 3m$ mit $a \approx 3.33 \text{ \AA}$ und $c \approx 17.92 \text{ \AA}$. In der Elementarzelle befinden sich drei Schichtlücken (Abbildung 2-2). Daher wird $\mathbf{a}\text{-NbS}_2$ nach der Ramsdell-Nomenklatur als 3R-NbS₂ bezeichnet.

$\mathbf{b}\text{-NbS}_2$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P\ 6_3/mmc$ mit $a \approx 3.3 \text{ \AA}$ und $c \approx 11.9 \text{ \AA}$. In der Elementarzelle befinden sich nur zwei Schichtlücken (Abbildung 2-3), weshalb $\mathbf{b}\text{-NbS}_2$ auch als 2H-NbS₂ bezeichnet wird.

Die beiden Strukturen unterscheiden sich in der Anordnung der Schwefelschichten. In der rhomboedrischen Zelle sind die Schichten um $1/3$ in der a-b-Ebene aus dem Ursprung verschoben. In $2H-NbS_2$ sind die Schichten nicht gegeneinander verschoben. In beiden Stapelvarianten können die Gastome sowohl oktaedrisch als tetraedrisch von Schwefelatomen umgeben sein.

Niobdisulfide werden durch eine Hochtemperatursynthese aus den Elementen dargestellt. Dabei bestimmt die Reaktionstemperatur welche Modifikation gebildet wird. Unterhalb von 780 °C erhält man $3R-NbS_2$, bei Temperaturen oberhalb von 780 °C $2H-NbS_2$. Trotz dieser deutlichen Temperaturgrenze erhält man meist eine Mischung beider Modifikationen. $2H-NbS_2$ und $3R-NbS_2$ kristallisieren in Form von gelbgrauen glänzenden Kristallen. Unterhalb von $5-5.5\text{ K}$ ist $2H-NbS_2$ ein Supraleiter¹⁻⁶.

2.3.2 Niobdiselenid $NbSe_2$

Das Phasendiagramm Niob-Selen ist nicht vollständig untersucht. Am auffälligsten in diesem System ist die Abwesenheit des Monoselenids $NbSe$. Es wird also kein sukzessiver Übergang von $NbSe_2$ zu $NbSe$ durch Auffüllen von freien Oktaederplätzen beobachtet. Im $NbSe_2$ bilden die Selenatome hexagonal dicht gepackte Schichten, in dessen Oktaederlücken sich Niobatome befinden. Nur jede zweite Oktaederlückenschicht ist besetzt.

$NbSe_2$ besitzt keine Phasenbreite und existiert nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung 1:2. Während der Darstellung ergibt sich aber das Problem der Eigeninterkalation von Niobatomen in freie Oktaederplätze.

$NbSe_2$ existiert in den drei Polytypen $2H-$, $3R-$ und $4H-NbSe_2$. $2H-NbSe_2$ ist unterhalb von 910 °C stabil. Zwischen 910 °C und 980 °C tritt $4H-NbSe_2$ auf und oberhalb von 980 °C wird $3R-NbSe_2$ gebildet.

In $2H-NbSe_2$ folgen die Schichten aus trigonal prismatisch, von Selenatomen umgebenen, Niobatomen direkt aufeinander, sind jedoch um 180° gegeneinander verdreht (Abbildung 2-4).

In $3R-NbSe_2$ sind die drei aufeinander folgenden Schichten in der a/b-Ebene um jeweils $1/3$ aus dem Ursprung verschoben, so dass sich eine AbA BcB CaC Abfolge für die Niobatome ergibt (Abbildung 2-5). Alle Niobatome befinden sich in einer trigonal-prismatischen Umgebung aus Selenatomen.

In $4H-NbSe_2$ wird eine Abfolge der Selen-schichten beobachtet, die zu einer alternierenden trigonal-prismatischen und oktaedrischen Koordination der Niobatome führt (Abbildung 2-6).

Alle Polytypen lassen sich durch eine Hochtemperatursynthese aus den Elementen darstellen. Man erhält graue glänzende Plättchen. Obwohl die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Stapelvarianten durch die Temperatur deutlich voneinander abgegrenzt sind, werden in den Produkten oft Mischungen der verschiedenen Polytype gefunden. Durch Selbstinterkalation von Niobatomen werden die Wechselwirkungen zwischen den Schichten gestärkt. Da in der $2H-$

Stapelfolge die Oktaederplätze auf der c-Achse direkt zwischen den Metallatome angeordnet sind, nehmen die Wechselwirkungen zu, und das System weicht in die 3R-Stapelfolge aus.

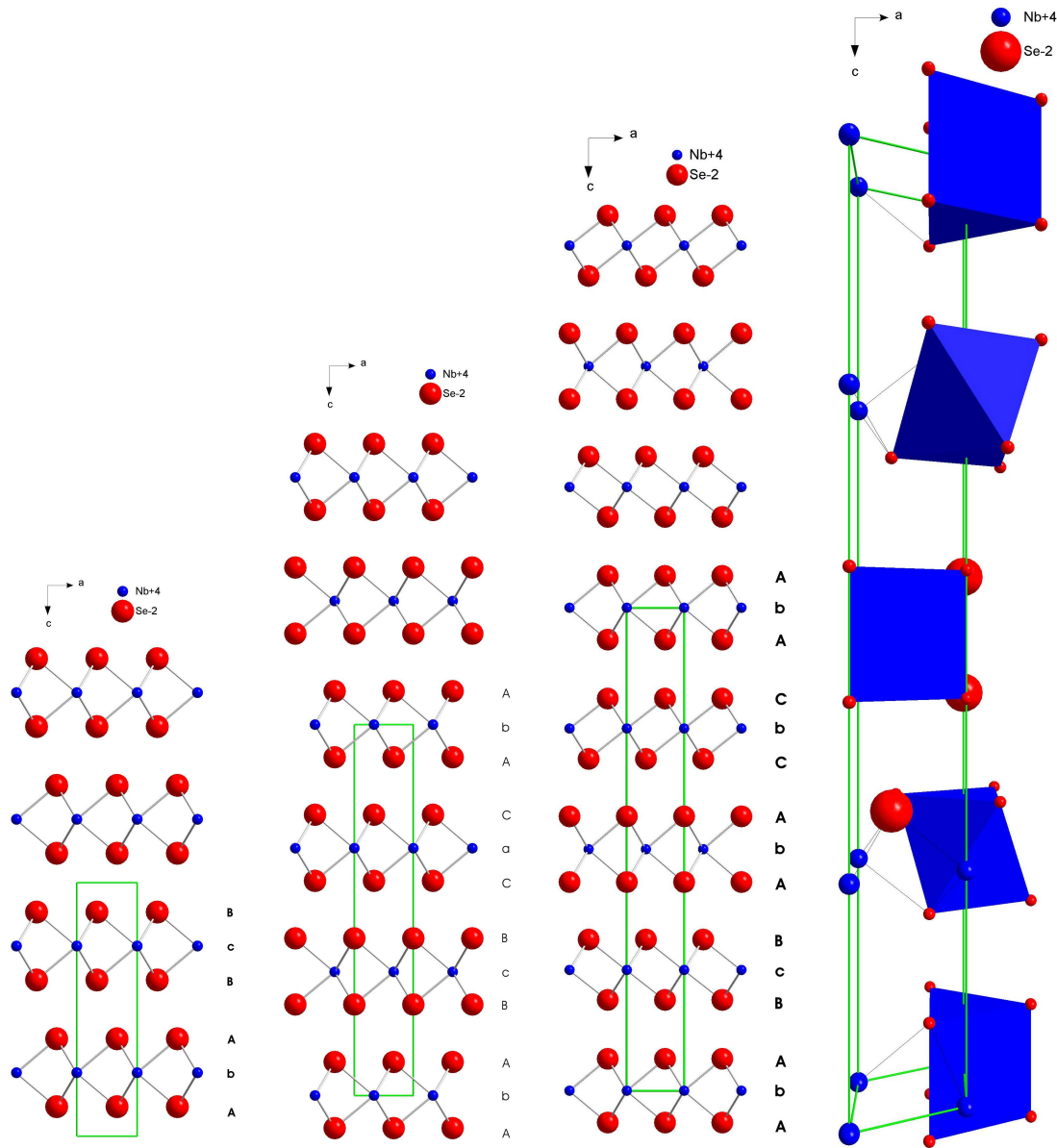


Abbildung 2-4
Struktur v. 2H-
NbSe₂.

Abbildung 2-5
Struktur v. 3R-
NbSe₂.

Abbildung 2-6
Struktur v. 4H-
NbSe₂.

Abbildung 2-7
Alternierende
Polyeder im 4H-
NbSe₂.

Alle Strukturen sind entlang der b-Achse abgebildet.

Alle Polytypen sind elektrische Leiter mit einer Leitfähigkeit von 3000 und 5000 S/cm bei Raumtemperatur⁸⁷. 2H-NbSe₂ ist ein Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 6.6 bis 7.2 K⁷⁻¹³.

2.4 Das System Cr - Te

Das Phasendiagramm Chrom-Tellur ist mehrfach untersucht worden. In dem Temperaturintervall von 25 °C bis 1000 °C existieren fünf feste Phasen. Ausgehend vom tellurreichen CrTe_3 ⁸⁸ kommt man durch Erhöhung des Chromanteils über Cr_2Te_5 ⁸⁹, Cr_5Te_8 ⁹⁰ und Cr_2Te_3 ⁹¹ zu Cr_3Te_4 ⁹². Cr_{1-x}Te ⁹³ findet sich erst bei Temperaturen oberhalb 1200°C. Cr_3Te_4 existiert bis 574 °C in einer monoklinen Modifikation und ab dort in einer hexagonalen Modifikation. Auch Cr_5Te_8 existiert in einer monoklinen und einer trigonalen Symmetrie. Dabei unterscheiden sich die Modifikationen in ihrem Tellurgehalt von 61.5 at.% für monoklines Cr_5Te_8 und 62 at.% für trigonales⁹⁴ Cr_5Te_8 . Zwischen CrTe_3 und Cr_{1-x}Te existieren mehrere zum Teil metastabile Übergangsverbindungen, wie Cr_7Te_8 (53.3 at.% Te)⁹², Cr_5Te_6 (54.5 at.% Te)⁹⁵, CrTe_2 (66.7 at.% Te)⁹⁶, Cr_3Te_8 (72.5 at.% Te)⁹⁷ und CrTe_{4-y} (~80 at.% Te)⁹⁸, wobei die Existenz einiger Verbindungen umstritten ist.

2.4.1 Chrom-tritellurid CrTe_3

Das Tritellurid CrTe_3 kristallisiert in einer Schichtstruktur, welche mit der Cadmiumjodidstruktur verwandt ist. Im CrTe_3 bilden Te_3^{2-} - und Te_2^{2-} -Polyanionen dicht gepackte, gewellte Schichten (Abbildung 2-8). In jeder zweiten Schicht sind die Oktaederlücken von Chromatomen besetzt.

CrTe_3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit den Achsen⁸⁸ $a = 7.88 \text{ \AA}$, $b = 11.22 \text{ \AA}$, $c = 11.56 \text{ \AA}$ und $\beta = 118.41^\circ$.

2.4.2 Dichrom-tritellurid Cr_2Te_3

Bei der Struktur von Cr_2Te_3 wird die Beziehung zur CdI_2 -Struktur deutlich. Die Telluratome bilden hexagonal dicht gepackte Schichten (Abbildung 2-9). Die Oktaederlücken jeder zweiten Schicht sind voll besetzt, die jeder ersten Schicht nur zur Hälfte. Cr_2Te_3 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P \bar{3} 1c$ mit den Achsen⁹¹ $a = 6.81 \text{ \AA}$ und $c = 12.07 \text{ \AA}$.

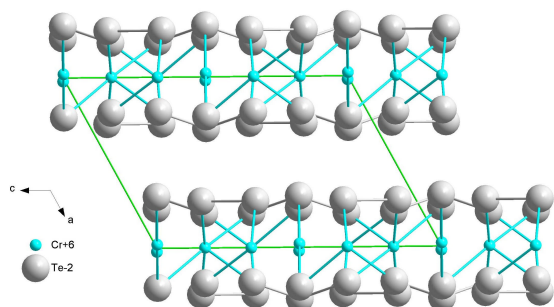


Abbildung 2-8
Struktur von CrTe_3 .
Blickrichtung entlang der b-Achse.

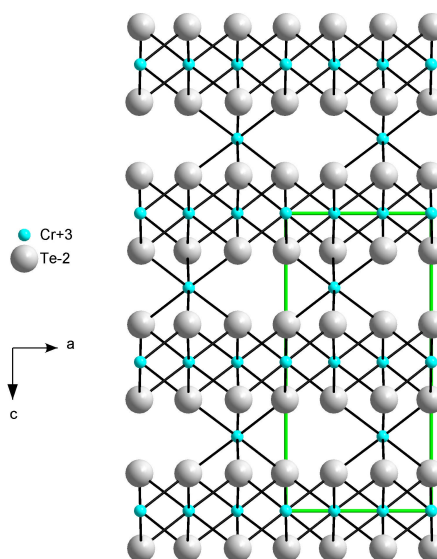


Abbildung 2-9
Struktur von Cr_2Te_3 .
Blickrichtung entlang der b-Achse.

2.5 Das System Cr - Se

Das System Chrom-Selen wurde in der Vergangenheit eingehend untersucht. Dabei wurden in einem Temperaturintervall von 25 bis 1000 °C die fünf Verbindungen Cr_{1-x}Se , Cr_7Se_8 , Cr_2Se_3 , Cr_3Se_4 und Cr_5Se_8 gefunden, wobei letztere eine Hochdruckphase darstellt.

Die chromarme Phase Cr_{1-x}Se besitzt eine hexagonale Symmetrie^{99,100}. Cr_7Se_8 tritt in einer hexagonalen¹⁰¹ und einer monoklinen^{82,99,102} Modifikation auf. Das Sesquiselenid kristallisiert ebenfalls in zwei Modifikationen^{100,102-105}. Stöchiometrisches Cr_2Se_3 tritt dabei in einer rhomboedrischen Symmetrie auf, wobei Abweichungen von der Stöchiometrie zu einer trigonalen Symmetrie führen^{103,106}. Für $\text{Cr}_{3\pm x}\text{Se}_4$ wurde eine monokline Symmetrie gefunden^{82,100,102,107-112} mit einem Stabilitätsbereich von $x = 0.2$. Cr_3Se_4 zeigt oberhalb von 900 °C eine reversible Phasenumwandlung in eine CdI_2 -Defektstruktur¹¹¹. Bei einem Druck von 89 kbar und einer Temperatur von 1200 °C erhält man monoklines Cr_5Se_8 ¹¹³.

Ein zu den Niob- oder Titanchalkogeniden vergleichbares Diselenid ist nicht direkt darstellbar. Es ist aber über eine Metathesereaktion mit Iod aus K_xCrSe_2 erhältlich¹¹⁴ und kristallisiert im $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Strukturtyp. Es wurden zwei Phasenübergänge bei 164 K und 186 K beobachtet, welche durch eine periodische Umwandlung von *charge density waves* (CDW) begleitet wird.

Cr_{1-x}Se und Cr_7Se_8 sind Metalle, wohin gegen Cr_3Se_4 und Cr_2Se_3 Halbleiter mit einer schmalen Bandlücke sind¹⁰¹. Die Leitfähigkeit von $\text{Cr}_{3\pm x}\text{Se}_4$ entspricht der eines schlechten Metalls¹¹⁰. Für den Halbleiter Cr_2Se_3 ergibt sich bei Temperaturen

zwischen 80 K und 150 K eine Bandlücke von 0.84 meV und zwischen 150 K und 250 K eine Bandlücke von 2.64 meV¹¹⁵. Cr₃Se₄ ist ein Metall¹¹⁵ und auch für Cr₅Se₈ wurde metallisches Verhalten¹¹³ berichtet.

2.5.1 Pentachrom-octaselenid Cr₅Se₈

Cr₅Se₈ lässt sich nur unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen synthetisieren. Vermutlich ist die Instabilität von Cr⁴⁺ in einer Selenmatrix der Grund dafür, dass die Darstellung nur unter diesen drastischen Bedingungen gelingt. Die Beziehung zwischen der Struktur von Cr₅Se₈ und der hexagonalen NiAs-Struktur wird am einfachsten deutlich, wenn für die Struktur von Cr₅Se₈ die nicht konventionelle Aufstellung der monoklinen Raumgruppe F 2/m gewählt wird¹¹⁶. Die daraus resultierende Achsen der Elementarzelle betragen $a = 12.353 \text{ \AA}$, $b = 7.148 \text{ \AA}$, $c = 11.462 \text{ \AA}$ bei einem Winkel $\beta = 91.06^\circ$.

Wird in jeder zweiten Metallatomschicht der NiAs-Struktur in geordneter Weise $\frac{3}{8}$ der Atome entfernt, resultiert die Cr₅Se₈-Struktur, wobei die Symmetrie von hexagonal auf monoklin reduziert wird. Die Formel für Cr₅Se₈ lässt sich als Cr₄[Cr□₃]Se₈ beschreiben, wobei □ für die Leerstellen steht. In einem ionischen Grenzmodell kann die elektronische Situation mit der Formel Cr₄³⁺Cr₁⁴⁺Se₈²⁻ erfasst werden.

Eine Folge der Ordnung der Chromatome bzw. Leerstellen in jeder zweiten Metallatomschicht ist die Ausbildung von Kanälen, welche die Struktur durchziehen.

2.5.2 Titan-tetrachrom-octaselenid TiCr₄Se₈

Wird in Cr₅Se₈ ein Chromatom gegen ein Titanatom substituiert, lässt sich die neue Verbindung TiCr₄Se₈ über eine Hochtemperatursynthese aus den Elementen bei 1000°C darstellen¹¹⁷. TiCr₄Se₈ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe F 2/m mit den Achsen $a = 12.368 \text{ \AA}$, $b = 7.1808 \text{ \AA}$, $c = 11.605 \text{ \AA}$ und dem Winkel $\beta = 91.06^\circ$.

Chromchalkogenide

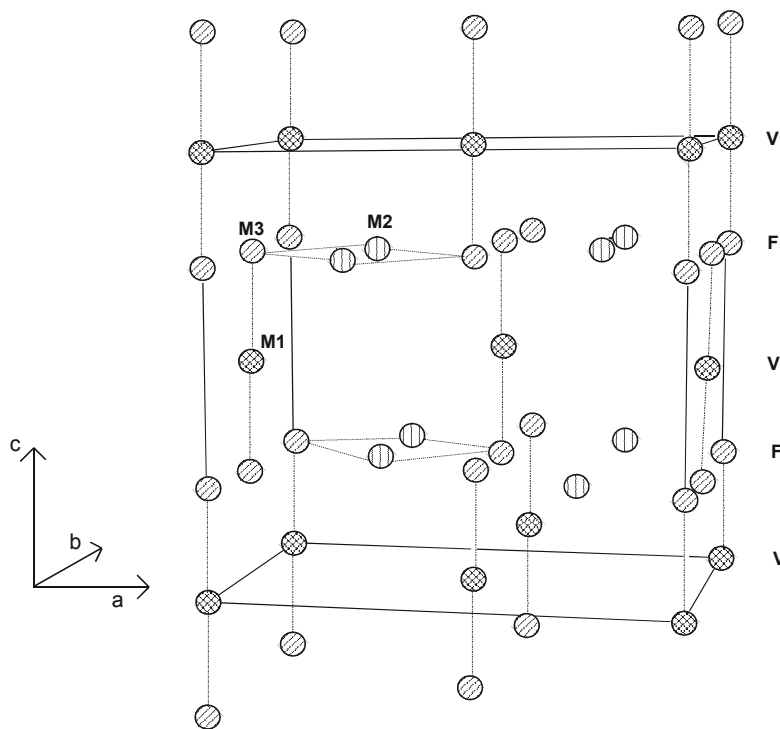


Abbildung 2-10

Struktur von Cr_4TiSe_8 . Es sind nur die Chromatome dargestellt. M1, M2 und M3 markieren die unterschiedlichen Positionen für die Metallatome. F: voll besetzten Schichten, V: teilweise besetzte Schichten.

In der Struktur stehen drei unterschiedliche kristallographische Plätze für die Metallatome zur Verfügung. Die Verteilung der Chrom- und Titanatome über diese drei kristallographischen Lagen konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es konnte aber nachgewiesen werden, dass sich auf M1 nur Chromatome befinden (Abbildung 2-10). Die Position M2 ist überwiegend mit Chromatomen und die Position M3 wird von Titanatomen bevorzugt. Ein Grund dafür, dass sich auf M3 deutlich mehr Chromatome befinden als auf M2, könnte darin liegen, dass kurze M1-M3-Abstände, und die daraus resultierende chemische Bindung für die Stabilität der Struktur wichtig ist¹¹⁷. Analog zu Cr_5Se_8 führt die geordnete Besetzung der M-Positionen in den voll und partiell besetzten Metallatomschichten zur Ausbildung von Kanälen, welche für die Interkalation von Gastionen zur Verfügung stehen.

3 Wachstumskinetik von Festkörpern

Kinetische Untersuchungen können Aufschluss über viele Faktoren eine Information geben. So sind z.B. Halbwertszeiten und Reaktionsgeschwindigkeiten zugänglich sowie weitere Faktoren, welche die Reaktion beeinflussen.

Aber auch der Mechanismus der Reaktion kann ermittelt werden. In dieser Arbeit werden die Daten allerdings nur an theoretische Ausdrücke für den Reaktionsverlauf angepasst und nicht explizit gelöst.

Viele kinetische Mechanismen für Reaktionen von und in Festkörpern^{118,119} sind bekannt und der allgemeine Verlauf ihrer Kurven ist gut beschrieben.

Erster Schritt bei der Auswertung der Daten für eine kinetische Untersuchung ist eine Normalisierung an einem internen Standard, um Schwankungen während der Messung auszugleichen. Dies ist bei den Röntgendiffraktogrammen nicht möglich. Als primäre Fehlerquelle ist daher die Intensität des Primärstrahls zu sehen. Sie schwankt um maximal 3 %. Eine Drift der Intensität durch Alterung der Röntgenröhre ist dabei allerdings nicht berücksichtigt.

Zur weiteren Auswertung der Daten werden die Intensitäten eines Reflexes auf dessen maximale Intensität normiert.

Gleichung 3-1: Definition des Reaktionsverlaufs a .

$$a(t) = I_n(t) / I_n(t_8)$$

Der Parameter α stellt nun den Reaktionsfortschritt mit der Zeit t dar. Er steht mit der Reaktionsgeschwindigkeit k und dem Reaktionsexponenten m in folgendem Zusammenhang:

Gleichung 3-2: Avrami-Erofeév-Gleichung.

$$a(t) = 1 - \exp[- (k t)^m]$$

Dies ist die so genannte Avrami-Erofeév-Gleichung¹²⁰⁻¹²², wie sie in vielen Veröffentlichungen verwendet wird¹²³⁻¹²⁵.

In einem so genannten Sharp-Hancock-Plot können die normalisierten Intensitäten ausgewertet werden. Dazu wird die Avrami-Erofeév-Gleichung logarithmiert und man erhält folgenden Ausdruck:

Gleichung 3-3: Logarithmische Form der Avrami-Erofeév-Gleichung.

$$\ln[-\ln(1-a)] = m \ln(k) + m \ln(t)$$

Der Sharp-Hancock-Plot besteht in einer Auftragung von $\ln[-\ln(1-a)]$ gegen $\ln(t)$, wobei t bei Null starten muss.

Ein linearer Verlauf kennzeichnet einen Teil der Reaktion, welcher nach einem Reaktionsmechanismus verläuft. Aus der Steigung der Geraden kann der Reaktionsexponent ermittelt werden und der Achsenabschnitt ergibt die Reaktionsgeschwindigkeit k .

Wachstumsmodell	Reaktionsgeschwindigkeit ($k \cdot t$)	Exponent m
Diffusionskontrolle		
D1(α)	$\alpha^2 = 0.25 \cdot (t/t_{0.5})$	0.62
D2(α)	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = 0.1534 \cdot (t/t_{0.5})$	
D3(α) [Jander]	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = 0.0425 \cdot (t/t_{0.5})$	0.57
D4(α) [Ginstling-Brounshtein]	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = 0.0367 \cdot (t/t_{0.5})$	
Phasengrenzkontrolle		
R2(α)	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 0.2929 \cdot (t/t_{0.5})$	1.04
R3(α)	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.2063 \cdot (t/t_{0.5})$	1.08
Erste Ordnung		
F1(α)	$[-\ln(1 - \alpha)] = 0.6931 \cdot (t/t_{0.5})$	1.00
Nukleation [Avrami-Eroveéf]		
A2(α)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = 0.8326 \cdot (t/t_{0.5})$	2.00
A3(α)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = 0.885 \cdot (t/t_{0.5})$	3.00

Tabelle 3-1

Modelle für das Wachstum von kristallinen Festkörpern.

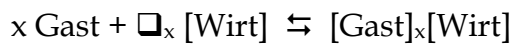
In Tabelle 3-1 sind einige kinetische Modelle für das Wachstum von Kristallen zusammengestellt. In ihr sind auch die jeweiligen Reaktionsexponenten aufgeführt. Diese Modelle dienen als Grundlage für die Auswertung der experimentell ermittelten Daten. Die Steigungen aus dem Sharp-Hancock-Plot sollten mit den Exponenten der Modelle übereinstimmen. Finden sich dennoch Abweichungen, müssen der anfangs erwähnte Fehler, aber auch weitere Faktoren wie z.B. parallel und sukzessiv ablaufende Reaktionen, berücksichtigt werden.

4 Die Interkalation

4.1 Einleitung

Eine Interkalation ist als eine Einlagerung von mobilen Gastionen (Atome, Moleküle oder Ionen) in ein kristallines Wirtsgitter, welches ein System aus untereinander verbundenen freien Gitterpositionen besitzt, definiert (Gleichung 4-1).

Gleichung 4-1: Allgemeine Reaktionsgleichung für eine Interkalation



Dieser Prozess muss reversibel und topochemisch sein. Das bedeutet, dass die Beweglichkeit der Gastionen im Wirtsgitter erhalten bleiben muss, und dass die Struktur des Wirtsgitters vom Gastion unberührt bleibt. Die Interkalation ist ein schrittweiser Prozess, und jeder Interkalationsschritt kann durch die äußeren Bedingungen in einem bestimmten Ausmaß gelenkt werden.

4.2 Der Wirt

Der Wirt muss über ein System aus untereinander verbundenen freien Gitterplätzen verfügen. Diese freien Gitterplätze müssen groß genug sein, um den Gast aufzunehmen. Die elektronischen Eigenschaften des Gastes und des Wirtes müssen zueinander passen. Für TMDCs bedeutet dies, dass nur Gäste, welche als Elektronendonatoren dienen, als Gäste interkalieren.

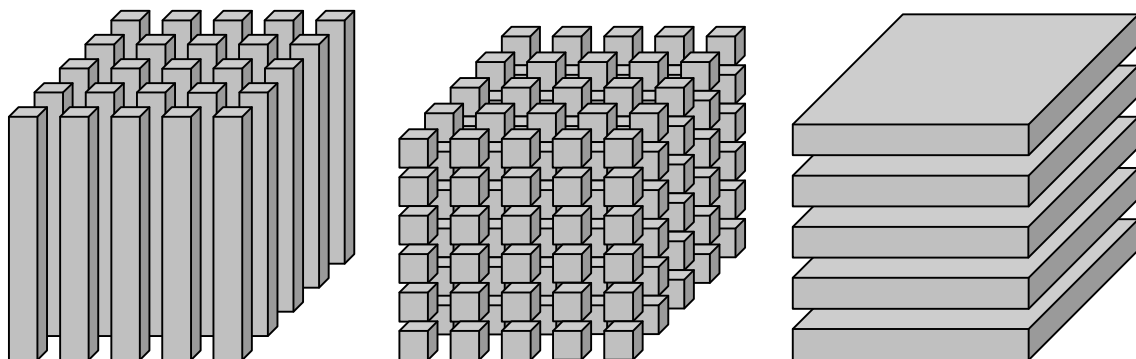


Abbildung 4-1

Dimensionalität der Wirts- und Gastgitter. Links: 1D Wirtsgitter mit 3D Gastgitter, mittig: 3D Wirtsgitter mit 3D Gastgitter, rechts: 2D Wirtsgitter mit 2D Gastgitter.

In Bezug auf die Struktur können ein bis drei dimensionale Wirtsgitter unterschieden werden (Abbildung 4-1). Nicht nur die geometrischen Bedingungen begrenzen die Bewegung des Gastes im Wirtsgitter, sondern auch die elektronischen Eigenschaften. Daher ist auch die Anordnung der Gastatome im Wirtsgitter von Bedeutung. Es muss deshalb neben der Dimensionalität des Wirtsgitters auch die Gastanordnung betrachtet werden.

Dabei spielen die Wechselwirkungen zwischen dem Wirt und dem Gast sowie die Wechselwirkungen der Gäste untereinander die entscheidende Rolle. Zusätzlich muss die Flexibilität des Wirtsgitters in Betracht gezogen werden. In einem Wirtsgitter, welches aus eindimensionalen Ketten gebildet wird, können Gäste eingelagert werden, wobei sie um den eindimensionalen Wirt ein dreidimensionales Gitter aufbauen können. Besteht der Wirt aus zweidimensionalen Schichten, so können Gäste mit zum Teil außergewöhnlich großen Abmessungen interkaliert werden. Da die Bindungsverhältnisse im Wirtsgitter als ionisch-kovalent angesehen werden können, ist ein Durchtritt der Gäste, selbst wenn es sich um kleine Kationen wie Lithium handelt, nicht möglich. Unter Berücksichtigung der Dimensionalität kann bei solchen Interkalationsverbindungen von einem zweidimensionalen Wirtsgitter mit einem zweidimensionalen Gastgitter gesprochen werden.

Bei dreidimensionalen Wirten mit Kanälen müssen zwei Fälle unterscheiden werden. Im ersten Fall liegen die Kanäle isoliert vor, und der Gast kann nur eine eindimensionale Anordnung annehmen. Schneiden sich jedoch die Kanäle, sind andere Dimensionalitäten möglich.

Unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Gast und Wirt führen dazu, dass der Gast im Wirtsgitter bleibt und unterschiedliche Plätze einnimmt. Bei den mit Alkalimetallen interkalierten TMDC liegen die Alkaliatome als Ionen vor. Bei der Interkalation geben die Alkalimetallatome formal ein Elektron an das Wirtsgitter ab, welches in das Leitungsband des Wirtes transferiert wird. Da die Alkalimetallionen als starre geladene Kugeln betrachtet werden können, sind alle Orientierungen gegenüber dem Wirtsgitter gleichwertig. Die elektronischen Wechselwirkungen zwingen die Alkalimetallionen in eine anionische Umgebung und einen möglichst großen Abstand zum Übergangsmetallion einhalten lassen.

Die Strukturen der TMDC lassen drei Umgebungen für das Alkaliion zu. In einer AbA-Schichtfolge für Anionenschicht-Gastschicht-Anionenschicht, kann das Gastion sowohl in einer oktaedrischen (Abbildung 4-2) als auch einer tetraedrischen Umgebung sein. Kleine Ionen, wie z.B. Li^+ , werden eine dieser Umgebungen bevorzugen. Größere Ionen, wie z.B. Na^+ , werden eine trigonal prismatische Umgebung bevorzugen, was zu einer AbC-Schichtfolge führt.

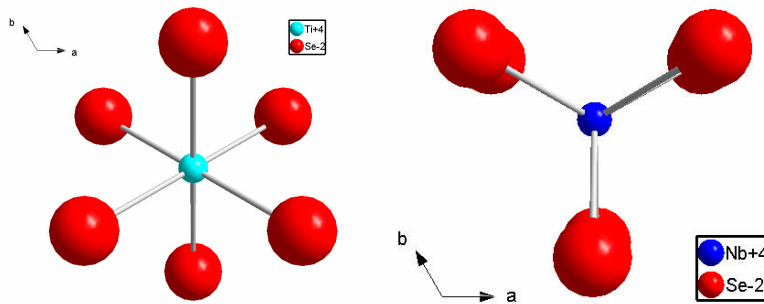


Abbildung 4-2
Positionen für die Gastionen im TMDC-Schichtlücken. Links: oktaedrische Position, rechts: trigonal-prismatische Position.

Wie in Abbildung 4-3 dargestellt ist, sind die tief liegenden p-Bänder der Chalkogenatome voll besetzt. Darüber befindet sich das aufgespaltene und nur teilweise oder gar nicht besetzte d-Band des Übergangsmetalls.

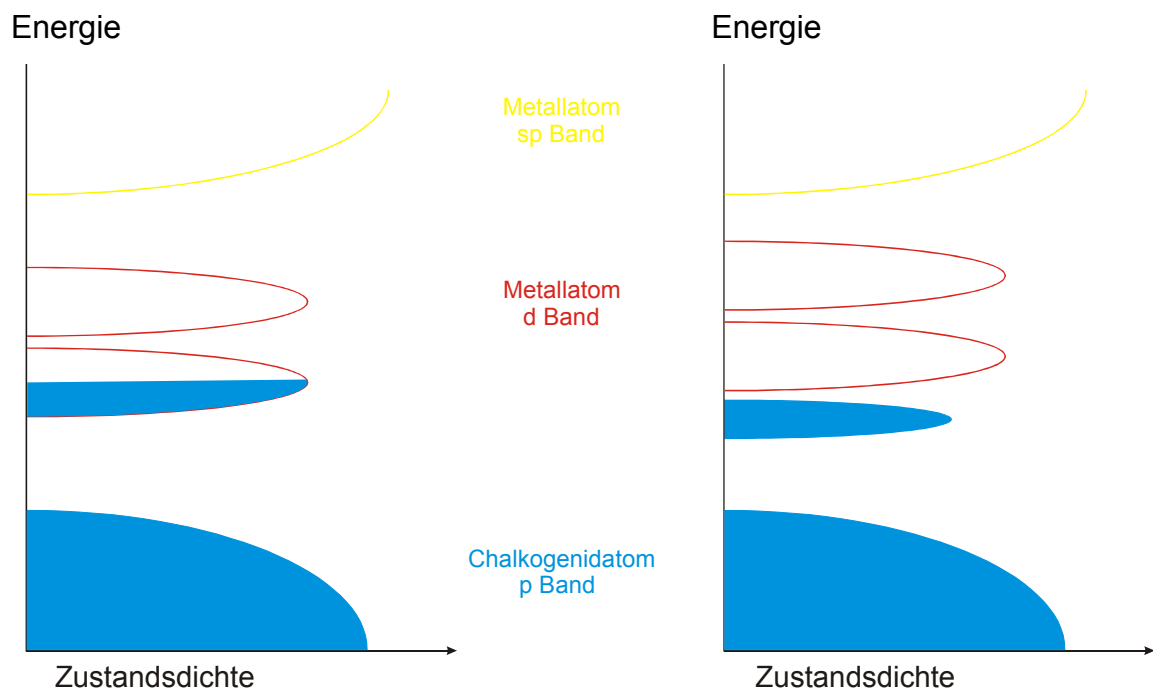


Abbildung 4-3
Schematische elektronische Struktur für eine oktaedrische (links) und eine trigonal prismatische (rechts) Koordination des Übergangsmetalls in Dichalkogeniden.

Die Alkalimetallionen sind von Chalkogenidatomen umgeben, wodurch die p-Bänder der Chalkogenidatome gegenüber den d-Bändern der Metallatome erniedrigt werden¹²⁶. Der Elektronentransfer vom Gast zum Wirt führt zu einer Erniedrigung der d-Bänder der Metallatome, und zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus. Diese ist jedoch so gering, dass das Fermi-Niveau im d-Band

verbleibt (z.B. LiTiS_2 ¹²⁷). Auch die Umgebung des Fermi-Niveaus ist in erster Näherung unverändert¹²⁷.

4.3 Der Gast

Für den zu interkalierenden Gast gibt es in Bezug auf Ladung und geometrische Gestalt nur geringe Einschränkungen. Für die Interkalation von TMDC muss es ein Elektronendonator sein.

Außer einfachen Ionen können hydratisierte Ionen, Amine, Polymere und sogar Komplexe eingelagert werden. Die Konzentration des Gastes in Bezug auf den Wirt hängt dabei von sterischen und elektronischen Effekten ab. Aufgrund der elektronischen Struktur der TMDC kann nur ein Elektron in dessen Leitungsband aufgenommen werden. Bei sterisch sehr anspruchsvollen Interkalaten kann zwar prinzipiell ein Elektron vom Gast auf den Wirt übertragen werden, der räumliche Anspruch des Gastes führt aber meist zu geringeren als der elektronisch möglichen Konzentration.

4.4 Das Produkt

Als Grundlage für die strukturelle Beschreibung interkalierter Schichtverbindungen dient das *staging model*. Der Begriff des *staging* leitet sich von der Tatsache ab, dass nicht alle Schichtlücken gleich besetzt sein müssen. Es existieren vielmehr besetzte und leere Schichtlücken nebeneinander.

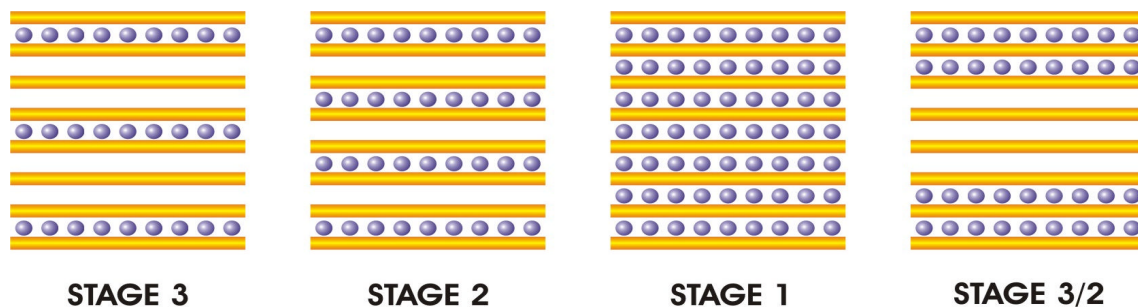


Abbildung 4-4
staging models in Schichtverbindungen.

Die Nomenklatur des Modells beschreibt die Abfolge von besetzten Lücken in einer Schichtstruktur. So ist in einer *stage 3* Phase (Abbildung 4-4) jede dritte Schichtlücke voll besetzt und durch zwei unbesetzte Schichtlücken voneinander getrennt. Weiter mögliche *staging models* sind in Abbildung 4-4 schematisch dargestellt.

Als Grenzen treten die Anziehungs- und Abstoßungskräfte der Gastionen auf. Obwohl die Wechselwirkung zwischen den Gastionen über mehrere Schichten hinaus reicht, wie z.B. *stage 8* in Rb_xC ¹²⁸, sind diese auch begrenzt. Für eine volle Ordnung muss jede besetzte Schicht zwei benachbarte Schichten elektronisch „spüren“.

In einer fortschreitenden Interkalation lässt sich der Übergang von *stage 3* zu *stage 2* in Abbildung 4-4 nicht mit dem *staging model* erklären, ohne bereits besetzte Schichten wieder zu leeren. N. Daumas und A. Hérlod¹²⁹ erweiterten daher 1969 das Modell durch die Einbeziehung der gegenseitigen Wechselwirkung der Gäste in einer Schicht, welche zu einer Inselbildung der Gäste führt. Durch diese Inseln werden unterschiedliche *stage orders* in verschiedenen Domänen gebildet. Durch Bewegung der Domänen im Kristall können neue *stage orders* erstellt werden (Abbildung 4-5), ohne eine Umbesetzung der Schichtlücken zu erzwingen.

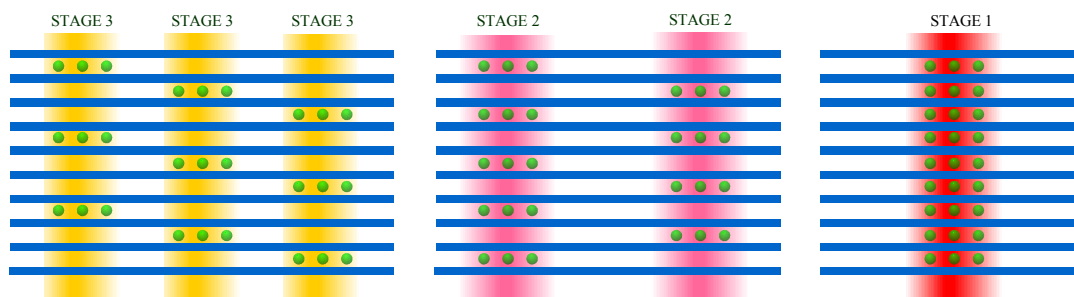


Abbildung 4-5

staging in Domänen nach dem Modell von N. Daumas und A. Hérlod. Die verschiedenen staging models werden durch Verschieben von Domänen innerhalb der Schichtlücken gebildet.

Die Domänen bewegen sich in Wellen in den Kristall hinein, um eine vollständige Interkalation des Wirtsgitters durch das Ineinanderdriften der einzelnen Domänen zu einer *stage 1* Phase zu erreichen. Die Bewegung der Domänen wird dabei primär von den thermodynamischen Eigenschaften der Gäste geleitet und nicht von den Eigenschaften des Wirtsgitters. Viele durch Interkalation gewonnene Verbindungen sind aufgrund dieser Tatsache metastabil, und können in eine Gast- und eine Wirtsphase zerfallen. Li_xTiSe_2 erscheint so als quasi-binäre Verbindung, bestehend aus den Phasen Li_2Se und TiSe_2 . Nur bei Interkalationsverbindungen mit einer hohen Ordnung der Gastionen kann der Vergleich mit einer stabilen Verbindung gezogen werden.

4.5 Der Prozess

Eine Interkalation lässt sich in folgende Teilschritte gliedern:

- Chemisorption der Gastspezies an reaktiven Stellen des Wirts
- Nukleation des Gastes und Wachstum von Inseln auf der Wirtsoberfläche bei gleichzeitigem Ladungstransfer
- Eindringen des Gastes und gleichzeitige Deformation des Wirtsgitters
- Diffusion der Inseln im Wirtsgitter
- Ordnung der Inseln zu *staging models*
- Sättigung der Interkalationsverbindung

Die Chemisorption des Gastes ist nur an reaktiven Stellen des Kristalls relevant, welche bei TMDC im Allgemeinen die Kanten der Schichten sind. Aber auch Oberflächendefekte können als Ausgangspunkt für eine Interkalation dienen, wobei Folinbee et.al.¹⁷² gezeigt hat, dass die Diffusion senkrecht zu den Schichten um drei Größenordnungen kleiner ist, als die parallel zu den Schichten.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Interkalation ist das Aufbiegen der Schichten, damit der Gast eindringen kann. Dies muss über eine elastische Deformation der Schichten erfolgen, welche durch den Elektronentransfer vom Gast zum Wirt ausgelöst wird. Die Elektronen bleiben zu Beginn der Interkalation in den d-Orbitalen der Metallatome an den Kanten lokalisiert, was dort zu einer gegenseitigen Abstoßung der Schichten führt (Abbildung 4-6). Damit die Schichten weit genug aufgebogen werden, müssen mehrere Elektronen an einer reaktiven Stelle auf der Wirtsoberfläche übertragen werden, wodurch es zu einer Inselbildung der Gastionen kommt.

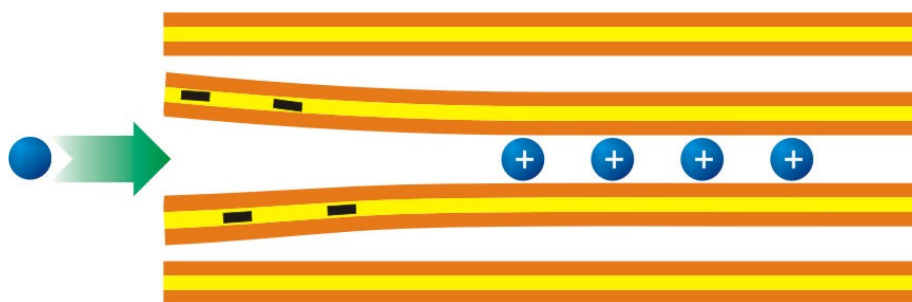


Abbildung 4-6
Erhöhte Abstoßung der Schichten an den Kanten durch lokalisierte Ladungen.

Dringen diese Inseln in das Wirtsgitter ein, so deformieren sie dieses zusätzlich. Durch Diffusion der Inseln können unterschiedliche *staging models* in verschiedenen Domänen erzeugt werden. Tritt eine Ordnung der Domänen im

Kristall auf, so entstehen thermodynamisch stabile Verbindungen. Die Interkalation ist beendet, wenn das Wirtsgitter elektronisch oder sterisch gesättigt ist.

4.6 Die elektrochemische Interkalation

Die elektrochemische Interkalation ist eine sehr sanfte und genaue Methode. Mit ihr lässt sich der Grad der Interkalation sehr exakt steuern. Die Reaktionsbedingungen bleiben bis auf das Zellpotential für alle Interkalationen mit einem Interkalat gleich. Voraussetzung für eine elektrochemische Interkalation ist allerdings eine elektrisch leitfähige Wirtsverbindung.

4.6.1 Der elektrochemische Aufbau

Der Aufbau für eine elektrochemische Interkalation basiert auf den klassischen drei Elektroden: Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode (Abbildung 4-7). Die Arbeitselektrode wird dabei durch das Wirtsgitter bereitgestellt. Das Material für die Gegenelektrode sollte dem Interkalat entsprechen, um dessen Konzentration in der Nernstschen Gleichung als konstant ansehen zu können. Die Referenzelektrode sollte ein Elektrode zweiter Art sein, was sich nicht für alle zu interkalierenden Spezies realisieren lässt.

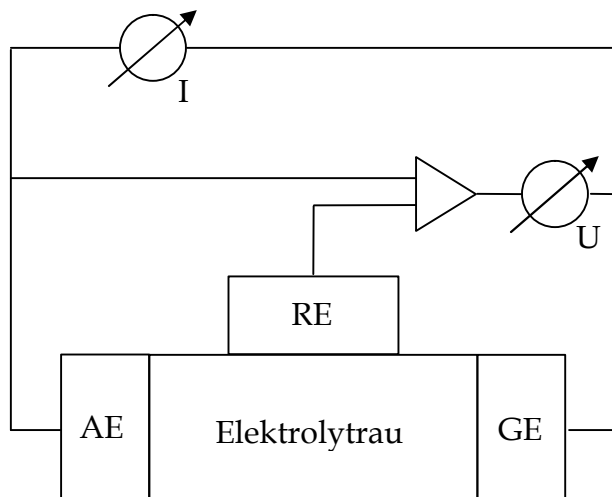


Abbildung 4-7

Schematischer Aufbau einer potentiostatischen Interkalation mit drei Elektroden.

AE = Arbeitselektrode, GE = Gegenelektrode, RE = Referenzelektrode.

Da die Wirtsgitter mit Lithiumionen interkaliert werden, stellt ein Stück Lithiummetall die Gegenelektrode dar. Als Referenzelektrode konnte keine Elektrode

zweiter Art gefunden werden. Daher wird für die Referenzelektrode ebenfalls ein Stück Lithiummetall benutzt.

Für die gepulsten Interkalationsmethoden wird ein Galvanostat oder Potentiostat für den Aufbau verwendet, welche sicherstellen, dass in der Relaxationsphase kein Strom über die Messgeräte fließt. Für die Interkalationen nach der *constant current* oder *constant potential method* ist dies nicht so entscheidend, so dass für diese eine einfache Quelle mit Konstantstrom oder -spannung verwendet werden kann.

4.6.2 Thermodynamische Betrachtung

Der Einbau des Gastes in ein Wirtsgitter kann nicht ohne Auswirkungen auf die Thermodynamik erfolgen. Solange die thermodynamischen Bedingungen in dem Stabilitätsbereich des Wirtsgitters bleiben, wird die Zuordnung als Wirtsgitter und Gastatom ihre Gültigkeit behalten. Gerät die Thermodynamik allerdings „aus den Fugen“, so bricht die Wirt-Gast-Beziehung zusammen und man erhält ein Nebeneinander von gleichgestellten Partnern. Meist hat dies die Zerstörung des Kristalls zur Folge.

Der Zustand im Kristall lässt sich über die freie Enthalpie, oder Gibbs-Energie G , beschreiben. Sie ist über das chemische Potential definiert.

Gleichung 4-2: Die Definition des chemischen Potentials.

$$m = \frac{\partial G}{\partial n}$$

μ = chemisches Potential
 G = Gibbs-Energie
 n = Zahl der Teilchen

Die Zahl der Teilchen steht in direkter Beziehung zum chemischen Potential. Demnach führt eine Änderung der Teilchenzahl, wie z.B. durch eine Interkalation, unmittelbar zu einer Änderung des chemischen Potentials.

Dieses chemische Potential kann direkt aus einer elektrochemischen Zelle ausgelesen werden. Es ist über die Zellspannung definiert.

Gleichung 4-3: Die Definition der Zellspannung.

$$-zeE = m - m_0$$

μ = chemisches Potential
 μ_0 = chemisches Potential des ungestörten Systems
 E = Zellspannung
 e = Elementarladung eines Elektrons
 z = Zahl der übertragenen Ladungen

Wird in einer elektrochemischen Zelle während einer Interkalation kontinuierlich das Zellpotential aufgenommen, so kann daraus der Verlauf des chemischen Potentials ermittelt werden. μ_0 wird dabei über eine Metallgenelektrode

Die elektrochemische Interkalation

festgehalten. Aus dem chemischen Potential kann die Zahl der interkalierten Teilchen berechnet werden. Mit steigender Zahl an übertragenen Ladungen sinkt das chemische Potential.

Die Interkalation muss aber keine konstant fallende Zellspannung zur Folge haben. In den meisten Fällen erscheinen im Verlauf der Zellspannung Plateaus oder Bereiche mit geringerer Neigung, welche Zweiphasenbereiche für einen Phasenübergang erster Ordnung repräsentieren.

In diesen Bereichen ändert sich nicht nur die Zahl der Teilchen, sondern auch das chemische Potential des ungestörten Systems, was die oben aufgeführte Interpretation bezüglich der Zahl der interkalierten Teilchen erschwert.

Für den Bereich einer Phase lassen sich aus der Gibbs-Energie weitere thermodynamische Daten ableiten. Aus thermodynamischer Sicht lässt sich die Gibbs-Energie auch über die Enthalpie und die Entropie beschreiben.

Gleichung 4-4: Das chemischen Potential, ausgedrückt über die Enthalpie und die Entropie.

$$m = \frac{\partial G}{\partial n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right) - T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)$$

Über die Maxwell'schen Beziehungen kann die Entropie über das chemische Potential ausgedrückt werden, so dass nur noch die Änderung des chemischen Potentials in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst werden muss, um eine Aussage über den Verlauf der Enthalpie treffen zu können.

Gleichung 4-5: Die Maxwell'sche Beziehung.

$$\left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_n = \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_T$$

Gleichung 4-6: Das chemischem Potential, ausgedrückt über die Enthalpie und die Temperatur.

$$m = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right) - T \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)$$

Um für jedes Gastatom die geänderte Umgebung im Wirtsgitter zu berücksichtigen, kann man das *lattice gas model* verwenden.

4.6.3 Das *lattice gas model*

Das *lattice gas model* reduziert das Wirtsgitter auf ein Gitter aus Plätzen, welche zwei Zustände einnehmen können. Wenn die Zustände als Atom A und Atom B gekennzeichnet werden, so kann eine Legierung beschrieben werden. Verwendet man die Spinausrichtung, so können magnetische Systeme diskutiert werden. Soll

Die elektrochemische Interkalation

eine Interkalation untersucht werden, so werden die Zustände als „leer“ oder „besetzt“ definiert.

Ein weiterer Ansatz zerlegt das chemische Potential in einen Anteil für das Alkaliion und einen für das auf das Wirtsgitter übertragene Elektron.

Gleichung 4-7: Die Zerlegung des chemischen Potentials.

$$m = m_{\text{Ion}} + m_{\text{Elektron}}$$

Der Beitrag μ_{Elektron} ist im Allgemeinen die Fermi-Energie. Dieses Modell ist nur eine Näherung, denn es vernachlässigt die Wechselwirkungen zwischen den beiden geladenen Teilchen.

Trotzdem kann durch diese Aufteilung der Entropiebeitrag von Ionen und Elektronen getrennt voneinander betrachtet werden. Der Entropiebeitrag der Ionen setzt voraus, dass diese nicht miteinander wechselwirken. In diesem Zustand sind alle Plätze im *lattice gas model* gleichwertig und die Ionen statistisch verteilt. Für einen Besetzungsgrad x der N_s möglichen Plätze erhält man folgenden Ausdruck für die Entropie:

Gleichung 4-8: Die partielle Entropie nach dem *lattice gas model*.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right) = -k \log\left[\frac{x}{(1-x)}\right] \quad \begin{array}{l} k = \text{Boltzmann-Konstante} \\ x = \text{Besetzungsgrad} \end{array}$$

Um das chemische Potential zu beschreiben, fehlt noch eine Größe für die Eintrittsarbeit in das Wirtsgitter. Diese wird mit der Platzenergie ϵ bezeichnet. Um der Wechselwirkung zwischen den Ionen Rechnung zu tragen wird eine Energie U angenommen, die der Energie entspricht, die jedes Ion spüren würde, wenn alle Plätze besetzt wären. Für einen Bestzungsgrad x des Gitters lässt sich der Beitrag als $U \cdot x$ schreiben.

Gleichung 4-9: Das chemische Potential über das *lattice gas model*.

$$m = e - k \log\left[\frac{x}{(1-x)}\right] + Ux \quad \begin{array}{l} U = \text{Wechselwirkungsenergie} \\ e = \text{Gitterplatzenergie} \end{array}$$

Der Ausdruck in Gleichung 4-9 wird als *mean field expression* bezeichnet. Damit wird aussagt, dass jedes Ion dasselbe Feld von seinen Nachbarn spürt. Diese Theorie bricht daher bei einer statistischen Verteilung der Gäste zusammen.

Aus einer Auftragung der Ableitung des Interkalationsgrades nach dem Zellpotential gegen den Interkalationsgrad kann man die Wechselwirkungsenergie U bestimmen (Abbildung 4-8).

Die elektrochemische Interkalation

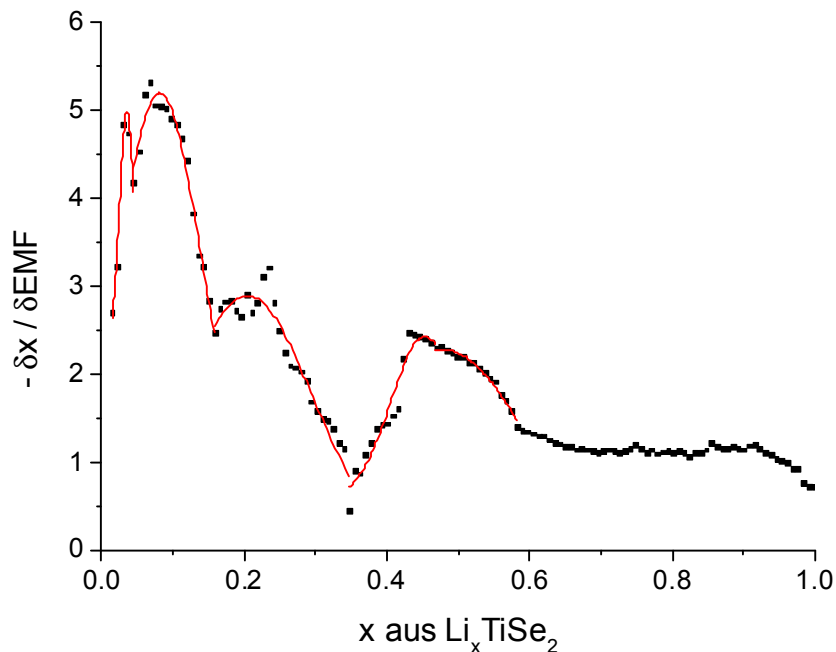


Abbildung 4-8

Bestimmung des Parameters U durch eine Anpassung der Maxima in der $dx/dEMF$ vs. x Kurve mit einer Gaußfunktion.

Der Absolutbetrag von U liegt in der Größenordnung eines Bruchteils eines Elektronenvolts. Entscheidender ist aber das Vorzeichen. Ist dieses negativ, so dominieren zwischen den Gastionen attraktive Wechselwirkungen, was zu einer Clusterbildung führen kann. Bei diesen Bedingungen wäre ein Zerfallen des interkalierten Wirtsgitters in zwei Phasen möglich. Ein positiver Beitrag von U beschleunigt lediglich die Abnahme des Zellpotentials.

Die Wechselwirkungsenergie im Wirtsgitter ist weitreichend. Die Störung dieser Energie durch ein einzelnes Gastatom im Wirtsgitter hat nur eine kurze Reichweite, und wäre kaum messbar. Das Wirtsgitter muss jedoch die Bedingung einer stressfreien Oberfläche aufrecht halten¹³⁰. Dieses hat ein Feld mit einer großen Reichweite zur Folge, so dass es z.B. die Ausordnung der Gastatome steuern kann.

Die Berechnung der Platzenergie ϵ ist nicht einfach, da die Wechselwirkung zwischen den Ionen und Elektronen berücksichtigt werden muss. Aus dem Experiment kann jedoch eine Aussage über die Anzahl und die Verteilung der Plätze gemacht werden. Trägt man die Ableitung des Interkalationsgrades nach dem Zellpotential gegen das Zellpotential auf, so erhält man ein oder mehrere Maxima (Abbildung 4-9). Jedes Maximum repräsentiert eine Platzumgebung und die Intensität ist proportional zur Verteilung im Wirtsgitter.

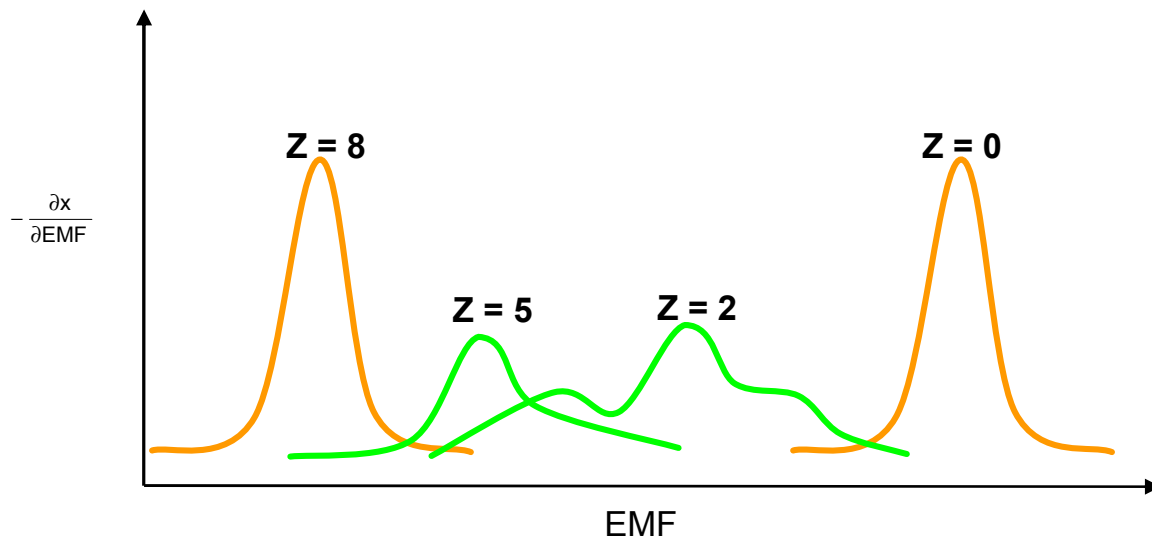


Abbildung 4-9

Gitterplatzenergien für die Interkalation der Verbindung $\text{Li}_x\text{Mo-Se}_z\text{S}_{8-z}$ in verschiedenen Substitutionsstufen. Die orangen Kurven entsprechen Gleichgewichtszuständen, die grünen Ungleichgewichtszuständen. (Nach: Selwyn et al.¹³¹)

4.6.4 Die elektrochemischen Interkalationsmethoden

Die Verwendung von Elektronen, um die Interkalation voranzutreiben, ermöglicht die Messung eines Potentials oder eines Stromes. Es werden Methoden mit konstantem oder gepulstem Fluss bzw. Potential unterscheiden:

GITT	G alvanostatic I ntermitted T itration T echnique
PITT	P otentiostatic I ntermitted T itration T echnique
CC	C onstant C urrent method
CP	C onstant P otential method

Die Methoden wurden maßgeblich von R.A. Huggins und A. Weppner entwickelt und beschrieben¹³²⁻¹³⁵. Bei den Methoden mit einem konstanten Faktor wird das zu interkalierende Wirtsgitter einem elektrischen Feld ausgesetzt, in dem der Strom oder das Potential konstant gehalten wird. Die Änderung des Stromes, der Spannung und der Auslenkung aus dem Gleichgewicht mit dem Interkalationsgrad sind in Abbildung 4-10 schematisch dargestellt.

Für alle Methoden kann man aus dem Verlauf des Stromes den Interkalationsgrad der Probe mit folgender Formel berechnen:

Gleichung 4-10: Die Berechnung des Interkalationsgrades aus dem Stromfluss.

$$\Delta d = \frac{I_0 \cdot t \cdot M_{\text{Wirt}}}{z_i \cdot m_{\text{Wirt}} \cdot F}$$

I_0 = Strom

τ = Interkalationszeit

F = Faraday-Konstante

M = Molmasse des Wirtsgitters

m = Masse des Wirtsgitters

Bei der *constant current method* fließt ein konstanter Strom durch die elektrochemische Zelle. Dieser erzeugt einen ebenso gearteten Strom von Gastionen in das Wirtsgitter. Das Ende der Interkalation ist durch das Unterbrechen des Stroms gekennzeichnet. Bis zu diesem Zeitpunkt wird das System fortwährend immer weiter aus dem Gleichgewicht getrieben. Erst nach Unterbrechung des Stroms kann sich ein neues Gleichgewicht einstellen. Wird der maximale Interkalationsgrad des Wirtsgitters überschritten, so lädt sich dieses elektrisch auf. In Folge der drastischen Potentialänderung kann sich der Gast auf dem Wirtsgitter abscheiden.

Die *constant potential method* definiert über das Potential von vorn herein eine maximale Menge an Gastionen im Wirtsgitter. Mit Anlegen des Potentials wird das Wirtsgitter polarisiert. Die Polarisierung ist abhängig vom chemischen Potential des Wirtsgitters und demnach vom Interkalationsgrad. Der Strom an Gastionen in das Wirtsgitter wird sich mit fortschreitender Interkalationszeit verringern. Je näher sich das chemische Potential des Wirtsgitters dem geforderten äußeren Potential angleicht, desto geringer sind die Störungen, die die Interkalation in der Interkalationszelle hervorruft. Das System bekommt zunehmend die Möglichkeit einen neuen Gleichgewichtszustand einzunehmen. Die Interkalation ist mit Erreichen des zum äußeren Potential gehörenden Gleichgewichtszustands beendet. Ab diesem Zeitpunkt fließt kein Strom mehr durch die Zelle.

Die Methoden CC und CP verlangen beide vom Wirtsgitter, dass es in einem Schritt einen neuen Zustand annimmt. Das System erhält keine Zeit zur Relaxation. Je nachdem, wie weit der neue Zustand vom aktuellen Gleichgewichtszustand entfernt ist, desto stärker ist die Störung im System. Ist die Störung zu groß, kann das Wirtsgitter zerstört werden.

Die CC-Methode ermöglicht einen Überblick über den Interkalationsverlauf, da das Ende nach Start der Interkalation wählbar ist. Die CP-Methode definiert das Ende der Interkalation von vorn herein. Der Strom an Gastionen in das Wirtsgitter nimmt aber mit steigendem Interkalationsgrad ab, wodurch das System bei höheren Interkalationsgraden aufgrund der konkurrierenden Relaxation stabilisiert wird.

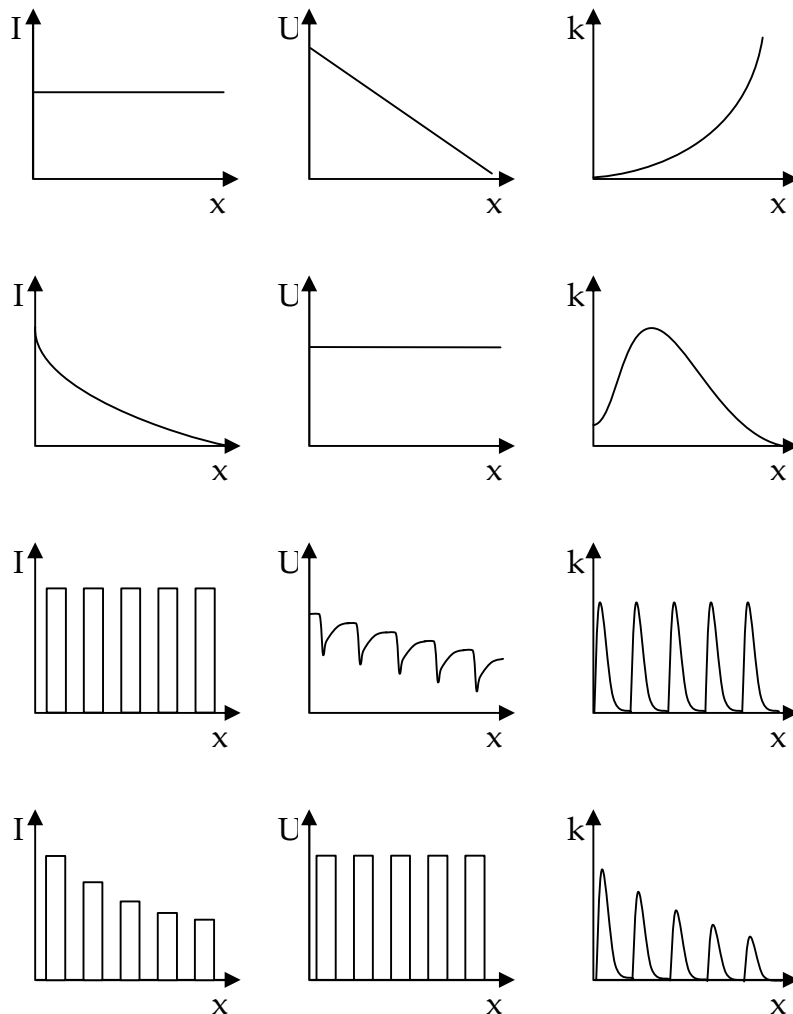


Abbildung 4-10
Schematische Verläufe des Stroms (I), der Spannung (U) und der Auslenkung aus dem Gleichgewicht (k) mit dem Interkalationsgrad (x) für die verschiedenen elektrochemischen Interkalationsmethoden. Von oben nach unten : CC, CP, GITT, PITT.

Durch eine Interkalation nach der CC-Methode kann aus dem Verlauf des Potentials vs. dem Interkalationsgrad eine Aussage über Phasenumwandlungen während der Interkalation getroffen werden. Die Ionen können sich auf verschiedene Weise anordnen. Welche Ordnung vorliegt, ist abhängig vom Interkalationsgrad. Dadurch besitzen die verschiedenen Ordnungsarten verschiedene Gibbs-Energien. Sie können deshalb als Phasen angesehen werden. Innerhalb einer Phase führt jedes weitere Gastion zu einer Veränderung der freien Enthalpie und somit des Potentials. Da alle Phasen voneinander abhängig sind, existieren auch Zweiphasengebiete, in denen sich eine Phase aus der anderen entwickelt.

Gleichung 4-11: Das Potential im Zweiphasenbereich.

$$E \sim G_{Phase1} + G_{Phase2} = (n_{Phase1} \cdot m_{Phase1}) + (n_{Phase2} \cdot m_{Phase2})$$

Die Summe aus den freien Enthalpien beider Phasen bleibt in diesem Zweiphasengebiet konstant. Dies zeigt sich als Plateau im Verlauf des Potentials vs. Interkalationsgrad. Somit zeigt sich eine Phasenumwandlung in einem Steigungswechsel des Kurvenverlaufs des gemessenen Potentials, wie es in Abbildung 4-11 schematisch gezeigt ist.

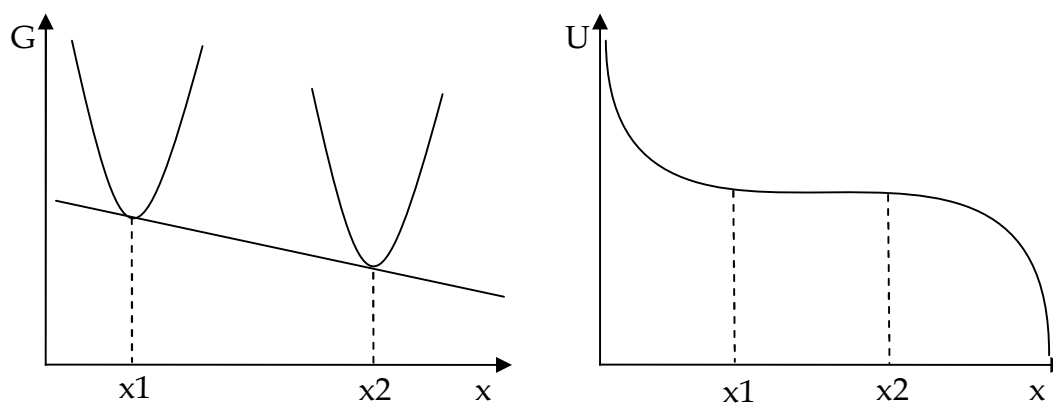


Abbildung 4-11

Verlauf der freien Enthalpie (links) und des Potentials (rechts) mit steigendem Interkalationsgrad während einer Phasenumwandlung. Zwischen x_1 und x_2 befindet sich das Zweiphasengebiet. Links und rechts der Punkte x_1 und x_2 sind die reinen Phasen zu finden.

Bei der *galvanostatic* und der *potentiostatic intermitted titration technique* wird das Wirtsgitter mit Impulsen interkaliert. Dabei handelt es sich entweder um einen CC (GITT) oder CP (PITT) Impuls. Nach jedem Impuls erhält das System die Möglichkeit, in den neuen Gleichgewichtszustand zu gelangen. Erst wenn dieser erreicht ist, wird der nächste Impuls durch die Zelle geschickt.

Der Vorteil dieser beiden Methoden liegt in der Nähe zum Gleichgewichtszustand. Man kann aus jedem Impuls thermodynamische Daten für die Verbindung mit dem Interkalationsgrad x berechnen. Aus einer Interkalation nach der GIT-Technique kann man zum Beispiel aus jedem Impuls die Diffusionskonstante für die Gastionen im Wirtsgitter berechnen. Grundlage für die Diffusion der Gastionen im Wirtsgitter ist das 2. Ficksche Gesetz:

Gleichung 4-12: Das 2. Ficksche Gesetz.

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = \tilde{D} \cdot \frac{\partial^2 c_i(x,t)}{\partial x^2}$$

c = Konzentration
 x = Ort
 t = Zeit
 \tilde{D} = Diffusionskonstante

Die elektrochemische Interkalation

Dies beschreibt die Zeitabhängigkeit der Konzentrationsänderung der Gastionen an der Grenzfläche Elektrolyt / Probe.

Zur Lösung der Gleichung werden folgende Randbedingungen aufgestellt:

- die Probe hat zu Beginn der Interkalation überall die gleiche Stöchiometrie
- der Konzentrationsgradient des Interkalats an der Phasengrenze ist konstant
- alle Teilchen gehen in das Wirtsgitter, es gibt keine Nebenreaktionen
- die Impulszeit τ ist viel kleiner als das Verhältnis L^2 / \tilde{D} , wobei L die Dicke der Probe ist.

In erster Näherung ergibt sich damit für den Verlauf der Konzentration der Gastionen im Wirtsgitter mit der Zeit folgender Zusammenhang:

Gleichung 4-13: Die Konzentrationsänderung der Gastionen durch einen Interkalationsschritt.

$$c_i(x=0, t) - c_0 = \frac{2 \cdot I_0}{S \cdot z_i \cdot F} \cdot \sqrt{\frac{t}{\mathbf{p} \cdot \tilde{D}}}$$

I_0	=	Strom
S	=	Größe der Kontaktfläche
z_i	=	Zahl der übergebenen Ladungen
F	=	Faraday-Konstante
t	=	Interkalationszeit

Nimmt man weiterhin ein konstantes Molvolumen des Wirtsgitters während der Interkalation an, so kann man die Veränderung der Konzentration durch $1/V_m \cdot d\mathbf{D}$ ersetzen.

Die Konzentrationsänderung wird über das Potential in der Interkalationszelle bestimmt, so dass sich folgende abzuleitende Formel ergibt:

Gleichung 4-14: Die Konzentrationsänderung, ausgedrückt über das Potential.

$$E = \frac{2 \cdot V_m \cdot I_0}{S \cdot z_i \cdot F} \cdot \sqrt{\frac{t}{\mathbf{p} \cdot \tilde{D}}}$$

E	=	Zellpotential
V_m	=	molare Volumen

Abgesehen von der Diffusionskonstante sind alle Größen bekannt, so dass diese direkt aus der ersten Ableitung berechnet werden kann.

Gleichung 4-15: Ausdruck für die Diffusionskonstante in Abhängigkeit vom Potential.

$$\tilde{D} = \frac{4}{\mathbf{p}} \cdot \left(\frac{V_m \cdot I_0}{S \cdot z_i \cdot F} \right)^2 \cdot \left(\frac{dE/dx}{d\sqrt{t}} \right)^2$$

x	=	Interkalationsgrad
-----	---	--------------------

Für einen kurzen Impuls kann die Gleichung 4-15 erneut vereinfacht werden, wenn angenommen wird, dass die Änderung des Gleichgewichtspotentials nur gering ist, und dass diese einen quadratischen Verlauf aufweist. In diesem Fall lässt sich der Doppelbruch als das Verhältnis der Änderungen des Gleichgewichtspotentials zum durch den Impuls gestörten Zellpotential ausdrücken.

Gleichung 4-16: Vereinfachter Ausdruck für die Diffusionskonstante.

$$\tilde{D} = \frac{4}{p} \cdot \left(\frac{V_m \cdot I_0}{S \cdot z_i \cdot F} \right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta E_{GGW}}{\Delta E_{Impuls}} \right)^2$$

Diese beiden Potentialdifferenzen lassen sich einfach aus den Messkurven ermitteln. Alle anderen Variablen sind, wie schon erwähnt, bekannt.

5 Experimente

5.1 Einleitung

Um die Ergebnisse der Interkalation zu interpretieren, müssen sie in einen Rahmen aus Tatsachen gebracht werden. Diese Fakten basieren auf den chemischen, physikalischen, elektronischen und strukturellen Informationen eines Kristalls.

Folglich muss ein möglichst kompletter Datensatz über jeden untersuchten Kristall angefertigt werden. Ein kompletter Datensatz besteht für diese Arbeit aus Fakten, die durch folgende Experimente geliefert wurden:

- Darstellungsprozess
- Lichtmikroskopie
- Rasterelektronenmikroskopie
- Rasterkraftmikroskopie
- Röntgenfluoreszenzanalyse
- Thermoanalytik
- Pulverdiffraktometrie
- Orientierte Einkristalldiffraktometrie
- Leitfähigkeitmessungen
- Hallkoeffizientmessungen

Im Folgenden werden diese Methoden kurz skizziert und deren Besonderheiten hervorgehoben.

5.2 Die präparativen Methoden

Die Darstellung von Einkristallen der Übergangsmetalldichalkogenide (TMDC) NbS_2 , NbSe_2 und TiSe_2 mit ausreichender Größe und Dicke kann sowohl direkt aus den Elementen erfolgen, als auch über die Vorstufe eines polykristallinen Pulvers der Verbindung. In beiden Fällen wird das Edukt einem chemischen Gasphasentransport unterworfen. Um diese Methode effizient steuern zu können, setzt sie große Kenntnis über die thermodynamischen Fakten des Transportes voraus.

Eine weitere Quelle für Einkristalle kann aber auch die Hochtemperatursynthese zur Darstellung der polykristallinen Pulver sein. In ihr findet sich ein geringer Anteil an Kristallen, der für die Versuchsreihen verwendbar sind.

5.2.1 Die Hochtemperatursynthese

Die Verbindungen MX_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) und die Chromverbindungen CrTe_3 , Cr_2Te_3 sowie Cr_4TiSe_8 wurden über eine Hochtemperatursynthese aus den Elementen dargestellt. In einer evakuierten Quarzampulle werden die Elemente in der gewünschten Stöchiometrie vorgelegt. Nach der Temperung bei Temperaturen zwischen 600 °C und 900 °C wurde ein polykristallines Pulver erhalten. Zum Teil wurden auch Kristalle mit Abmessungen in der Größenordnung von Millimetern gefunden.

Die Produkte waren zum Teil nicht phasenrein. Dies liegt einerseits an der großen Phasenbreite der Titan- und Niobdichalkogenide. Der Anteil der Verunreinigungen lag unter 2 % und war in den Pulverdiffraktogrammen nicht immer zu beobachten. Andererseits macht die hohe Oxophilie der Metalle Probleme. Ein gewisser Anteil des eingebrachten Metalls reagierte immer als Oxid ab, bevor es zum Chalkogenid umgesetzt werden konnte. Ursache ist das große Sauerstoffreservoir, welches das Quarzglas darstellt. Um dieses zu reduzieren, wurden die Quarzampullen bei 900 °C geglüht. Diese Behandlung entfernt ein Teil des auf der Oberfläche absorbierten oder im Quarzglas eingeschlossenen Wassers. Die Protonierung der terminalen Sauerstoffatome an der Quarzampullenoberfläche mit konzentrierter Salpetersäure hat sich dagegen nicht als effektiv erwiesen.

5.2.2 Der chemische Gasphasentransport

Der chemische Gasphasentransport ist durch den Transport eines Feststoffes von einem Ausgangsort (Quelle) zu einem Zielort (Senke) gekennzeichnet. An der Quelle reagiert der Feststoff mit dem Transportmittel unter Bildung gasförmiger Spezies. Die Triebkraft der Reaktion sind die unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen an der Quelle und der Senke. Voraussetzung für den chemischen Gasphasentransport ist die Reversibilität des Übergangs der Edukte in die Gasphase.

Der Vorteil der chemischen Transportreaktion für die Chalkogenide liegt in der besseren Kontrolle der Reaktion, da dem Präparator mehrere Freiheitsgrade zur Verfügung stehen. Bei der Hochtemperatursynthese können folgende Parameter variiert werden:

- Stöchiometrie der Einwaage
- Gesamtmenge der Einwaage
- Größe des Reaktionsraums
- Temperatur
- Temperaturprofil
- Reaktionsdauer
- Zahl der Wiederholungen

Die präparativen Methoden

Die Wahrscheinlichkeit, Einkristalle mit einem für die Versuche ausreichendem Volumen zu erhalten, ist sehr gering. Die große Zahl der Kristallisationskeime im Pulvergemisch und die langen Diffusionswege in den Festkörpern führen oft zur Ausbildung von kleinen Kristallen.

Für den Gasphasentransport kommen folgende Freiheitsgrade hinzu:

- Art des Transportmittels
- Konzentration des Transportmittels
- Transportstrecke
- Temperaturgradient
- Zustand des Systems (offen oder geschlossen)

Die Zahl der Kristallisationskeime lässt sich über die Abscheidung aus der Gasphase steuern, und der Transport der aktiven Spezies über die Gasphase kann die Reaktionszeit verkürzen. Daher ist bei der Transportreaktion ein höherer Anteil an „großen“ Kristallen zu erwarten und erhalten worden.

Weitere Vorteile des chemischen Transports wurden von R. Gruehn und H.J. Schweizer¹³⁶ 1983 zusammengestellt:

- Mineralisatorwirkung des Transportgases
- Keine Deckschichtbildung
- Niedrigere Reaktionstemperaturen
- Reversible heterogene Reaktion

Soll der chemische Transport allerdings kontrolliert ablaufen, sind genaue Kenntnisse über die thermodynamischen Daten notwendig.

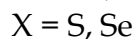
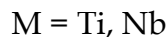
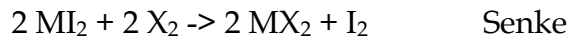
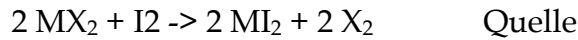
Alle Transporte wurden in Quarzglasampullen durchgeführt. Die Ampullen wurden mit einem Quarzplanflansch DN16 versehen, um eine Verbindung zu einer Vakuumpumpe herstellen zu können. Des Weiteren war die Ampulle an einer Stelle verjüngt, um das Verschließen mit einem Knallgasbrenner zu erleichtern.

Zur Reinigung der Oberflächen wurde die Ampullen mit Ethanol und Aceton gespült und bei 900 °C ausgeglüht. Während des Ausglühens wurden sie kontinuierlich über eine Drehschieberpumpe evakuiert.

Als Transportmittel wurde resublimiertes Jod (Firma Haereus, Reinheit 99%) verwendet.

Der Transport lässt sich mit folgender Reaktion beschreiben:

Gleichung 5-1: Transportgleichung



Da die Reaktion mit Iod endotherm verläuft, ist der Temperaturgradient zwischen Quelle und Senke über $T_{\text{Quelle}} > T_{\text{Senke}}$ gegeben.

Nach dem Transport wurden die Ampullen nicht auf Raumtemperatur abgekühlt, sondern nur auf eine tiefere Temperatur gebracht. Dann wurde die Ampulle langsam, über etwa 12 h, durch die heiße Zone geschoben, um ein Kondensieren der gasförmigen Spezies auf den Kristallen zu vermeiden. Sobald die Quelle aus dem Ofen heraus ragt, wird diese mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um das restliche Iod an dieser Stelle zu kondensieren.

Nachdem die Ampullen auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurden diese mit einer Diamanttrennscheibe geöffnet, indem die Ampullenwand an einer Stelle bis zur Instabilität verjüngt wurde. Durch Aufbrechen an dieser Stelle wurde die Kontamination der Probe mit Quarz verhindert.

Eine Zusammenstellung der Proben ist im Anhang A gegeben.

5.2.3 Die Dünnfilmtechnik

Mit der Hochtemperatursynthese und dem chemischen Gasphasentransport sollen makroskopische Kristalle dargestellt werden. Die Produkte dieser Verfahren werden als Volumenmaterial bezeichnet. Kristalle bestehen aus kleinen Domänen. Alle Eigenschaften des Kristalls sind Mittelwerte aus den einzelnen Eigenschaften der Domänen. Erreicht man, dass ein Kristall nur aus einer Domäne besteht, so können die Eigenschaften genauer untersucht werden.

Die Dünnfilmtechnik erlaubt die Darstellung von Kristalle mit Abmessungen im Bereich von Millimetern und Dicken von einigen Nanometern.

Bei der klassischen Festkörpersynthese handelt es sich um Volumenreaktionen, bei denen pulverförmige Ausgangsstoffe reagieren. Bei Temperaturen von über 500 °C werden durch Nukleation, Reaktion und Diffusion oftmals die thermodynamisch stabilsten Produkte gebildet. Es gibt kaum Möglichkeiten, den Reaktionsweg zu beeinflussen. Die Atome müssen weite Diffusionswege von 1-10 µm durch den Festkörper zurücklegen, um zu den Reaktionspartnern zu gelangen (Abbildung 5-1). An dem Interface findet dann die eigentliche Reaktion statt. Die verschiedenen Einzelschritte der Reaktion sind experimentell nur in sehr

Die präparativen Methoden

geringem Umfang untersucht worden. Dies ist überwiegend auf apparative Probleme zurückzuführen, da die Zone nahe dem reagierenden Interface in polykristallinen Materialien nur sehr schwer direkt beobachtet werden kann.

Volumendiffusionspaare bestehen aus zwei Elementblöcken oder -platten, die nur über eine Fläche miteinander im Kontakt stehen, so dass eine definierte Grenzfläche entsteht (Abbildung 5-1). Die Diffusionswege und somit die Reaktionstemperaturen sind denen bei Volumenreaktionen vergleichbar. Das definierte Interface ermöglicht eine orts aufgelöste Analyse der entstandenen Produkte. Als Intermediate treten auf dem Weg zum Endprodukt alle thermodynamisch stabilen Verbindungen auf.

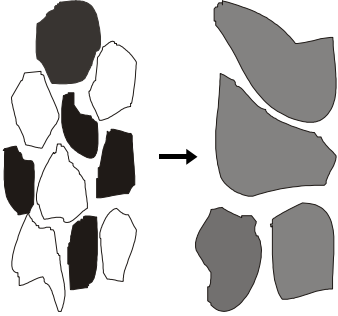
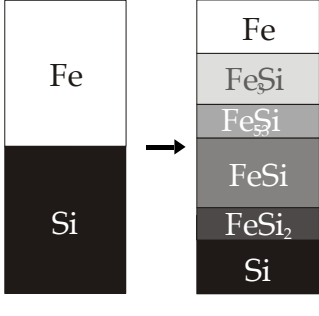
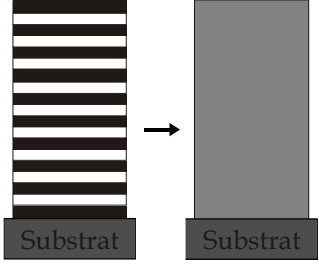
Volumenmaterial	Volumendiffusionspaar	Dünne Filme
		
Länge der Diffusionswege		
10 - 1 μm	10 - 1 μm	100 - <1 nm
geschwindigkeitsbestimmender Schritt		
Diffusion	Diffusion	Nukleation

Abbildung 5-1

Diffusionsprozess während der Kristallisation in verschiedenen Systemen.

Wird die Dicke der Elementschichten auf unter 500 Å verringert, liegen sog. Dünnschichtdiffusionspaare vor. Die Temperung solcher Paare führt zur Nukleation von Phase AB am Interface zwischen den Elementen A und B, die dann bis zur Verarmung eines Reaktanden wächst. Erst dann wird die Bildung einer weiteren Phase beobachtet, die sich an der Grenzschicht Phase AB/Element A oder B auszubilden beginnt und bis zum Verbrauch der Phase AB bzw. des Elementes wächst. Dieser Vorgang wiederholt sich bis die endgültige Gleichgewichtsverteilung der Produkte erreicht ist. Die Arbeiten an Dünnschichtdiffusionspaaren haben gezeigt, welche Effekte experimentelle Parameter auf den Verlauf einer Festkörperreaktion haben. D.C. Johnson hat die wichtigsten aus diesen Untersuchungen stammenden Erkenntnisse folgendermaßen zusammengefasst¹³⁷:

- Der Verlauf einer Festkörperreaktion wird durch Diffusionslängen beeinflusst.

Die präparativen Methoden

- Eine amorphe, an der Grenzfläche entstehende Verbindung nimmt als Intermediat eine Schlüsselstellung während der Reaktion ein.
- Die Stöchiometrie der amorphen Verbindung ist ausschlaggebend dafür, welches kristalline Produkt gebildet wird.
- Die Nukleation des Intermediats ist der geschwindigkeitsbestimmende Faktor und entscheidend für die Reihenfolge der entstehenden Produkte.

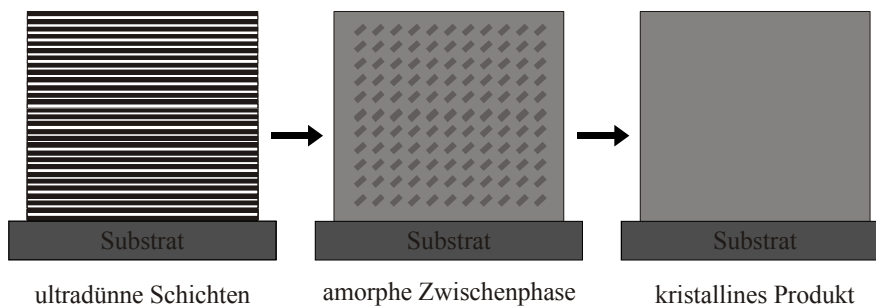


Abbildung 5-2
Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der Festkörperamorphisierung.

Eine spezielle Dünnschichtreaktion ist die Festkörperamorphisierungsreaktion. Hierbei bilden ultradünne Schichten während der Temperung eine aus der gesamten Probe bestehende amorphe Zwischenphase, die erst bei weiterer Temperaturerhöhung zu einem kristallinen Produkt reagiert (Abbildung 5-2). Die Bildung amorpher Zwischenphasen wurde sowohl bei Metall-Metall- als auch Metall-Metalloid-Systemen beobachtet¹³⁸⁻¹⁴⁰.

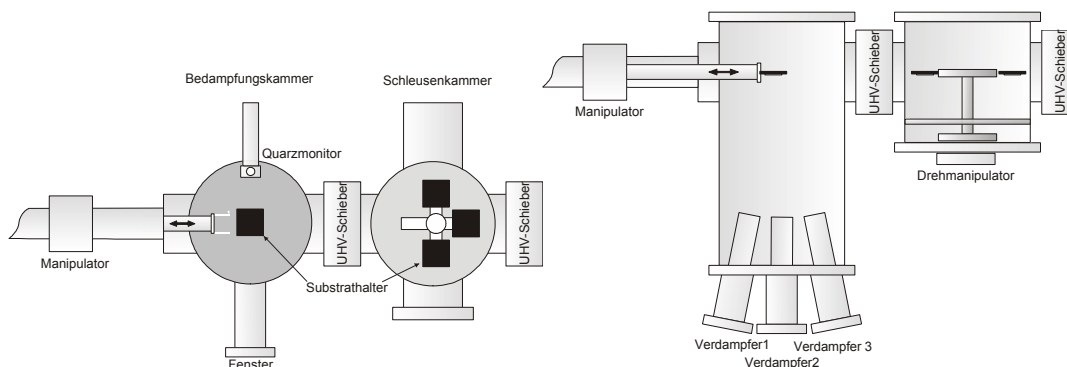


Abbildung 5-3
Schematischer Aufbau der Bedampfungsanlage. Links : Sicht von oben, rechts: Sicht von der Seite.

Damit die Reaktion über eine amorphe Zwischenphase verläuft, müssen die Schichten eine sog. kritische Schichtdicke unterschreiten. Diese Dicke ist von der Art der eingesetzten Elemente abhängig.

Die dünnen Filme wurden in einer selbst entworfenen und gebauten Bedampfungsanlage hergestellt¹⁴¹. Sie besteht aus zwei Vakuumrezipienten, die durch UHV-Schieber miteinander Verbunden sind (Abbildung 5-3). Die Schleuse stellt die Schnittstelle zur Atmosphäre dar. In ihr befindet sich ein Karussell,

Die präparativen Methoden

welches vier Probenhalter aufnehmen kann. Die Probenhalter können aus der Schleusenkammer mit Hilfe eines Manipulators in die Bedampfungskammer transferiert werden. In der Bedampfungskammer befinden sich drei Verdampfungsquellen. Zur Wahl stehen dabei thermische Verdampfer in Form von Knudsenzellen oder Elektronenstrahlverdampfer. Die Vakuumrezipienten werden durch Turbomolekularpumpen auf einen Druck $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar evakuiert. Über einen PC werden die Verdampfer mit Programmen gesteuert.

5.3 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie basiert auf der Beugung von elektromagnetischen Wellen mit Wellenlängen aus dem VIS-Bereich des Wellenlängenspektrums an einem Objekt. Durch lichteptische Linsen werden die gebeugten Wellen über eine Blende zu einer vergrößerten Abbildung des Objekts zusammengesetzt. Aufgrund der verwendeten Wellenlänge kann man Objekte bis zu einer Größe von 500 nm unterscheiden.

Zur Lichtmikroskopie standen die zwei leistungsstarken Mikroskope *BX60* und *SZX12* der Firma *Olympus* zur Verfügung. Diese beiden Mikroskope decken einen Bereich von 20 bis 440facher Vergrößerung ab. Beide können mit einer digitalen Kamera (*Sony DXC 950P*) versehen werden. Da die Schärfentiefe bei Lichtmikroskopen beschränkt ist, lassen nicht plane Objekte nur punktuelle Beobachtungen zu.

5.4 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie werden Wellenlängen erreicht, die im Bereich von Nanometern liegen, mit denen Objekte in nahezu atomarer Größenordnung aufgelöst werden können. Die Wellenlänge wird durch die Beschleunigungsspannung der Kathodenstrahlröhre (CRT, Elektronenkanone) begrenzt.

Neben der klassischen Elektronenmikroskopie im Hochvakuum werden heute vermehrt Technologien mit niedrigem Vakuum eingesetzt, wie z.B. der ESEM-Technologie (*enviromental scanning electron microscope*). Sie arbeitet mit Drücken von 1 mbar bis zu 60 mbar. Dabei dient das in der Probenkammer vorhandene Restgas als „Verstärker“ für das Sekundärelektronensignal von der Probe. Die Verstärkung wird durch eine kaskadische Ausbreitung der Ionisierung des Gases erreicht. Als Detektor wird demzufolge auch eine einfache Metallelektrode (*gaseous secondary electron detector - GSED*) verwendet, welche die Ionisationswelle entlädt.

Die Basis des Elektronenmikroskops, die Elektronenquelle mit Probenhalter und Vakuumsystem, kann zu den vielfältigsten Analysen und Experimenten verwendet werden.

Über einen Sekundärelektronendetektor (Photomultiplier) kann ein Bild der Probe aus den Sekundärelektronen erhalten werden, die durch den Elektronenbeschuss erzeugt wurden. Der Detektor hat einen relativ großen Abstand zur Probe, was zu vielen Wechselwirkungen der Sekundärelektronen mit der Probenkammer oder anderen Objekten auf dem Weg zum Detektor führt.

Mit einem Back-Scattered-Electron-Detektor (BSE-Detektor) wird das Bild über die direkt rückgestreuten Elektronen erstellt. Der Detektor wird direkt um oder an

Die analytischen Methoden

den einfallenden Elektronenstrahl gelegt. Die Wegstrecke der rückgestreuten Elektronen ist gering und ohne Wechselwirkung mit der Probenkammer.

Bei Verwendung der ESEM-Technologie wird das Bild über den Ionisierungsgrad der Atmosphäre in der Probenkammer erstellt. Der Detektor ist hier ebenfalls um den einfallenden Elektronenstrahl orientiert. Die Wegstrecke ist vergleichsweise kurz, jedoch führt das Restgas in der Kammer zu einer großen Anzahl an Wechselwirkungen auf dem Weg zum Detektor.

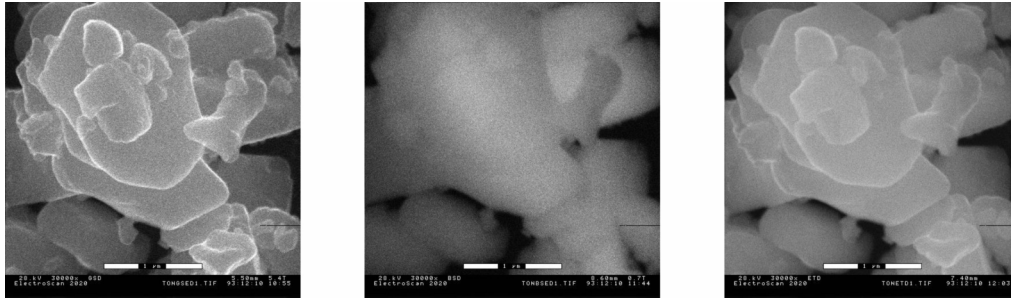


Abbildung 5-4

REM-Bilder eines Tonerpartikels über drei verschiedenen Detektoren. Links: Sekundärelektronendetektor, mitte: back scattered electron detector, rechts: gaseous secondary electron detector.

Alle drei Bilder in Abbildung 5-4 haben ihre Vor- und Nachteile. Das Bild über den BSE-Detektor ist im Allgemeinen sehr viel unschärfer als die Bilder, die über die Sekundärelektronen erstellt werden. Dies liegt an der höheren Energie, welche die BSE enthalten. Dafür sind die BSE stärker vom Material beeinflusst, aus dem sie emittiert wurden. Deshalb kann man den Bildkontrast gleichfalls als Elementverteilungsbild ansehen.

Die Sekundärelektronen enthalten im Durchschnitt nur ein Prozent der Energie der BSE. Sie werden aus höheren Regionen der Probe emittiert. Das erhaltene Bild ist schärfer und kontrastreicher. Die Sekundärelektronen können ebenfalls eine Beugung erfahren, was zu Sekundärelektronen verschiedener Art führt. Sekundärelektronen lassen sich durch elektrische und magnetische Felder leicht beeinflussen, was besonders bei schlecht leitenden Proben zu einer Wechselwirkung mit der Probenoberfläche führt.

In diesem Fall kann die ESEM-Technologie ihre Vorzüge voll ausspielen. Da es nicht zu einer Aufladung der Probe kommt, können die Sekundärelektronen nicht damit wechselwirken. Jedoch ist die Abschwächung der Sekundärelektronen durch das Restgas in der Probenkammer nicht zu unterschätzen.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde ein *Philips ESEM XL30* verwendet. Es ist ein Rasterelektronenmikroskop mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 30 KV, was zu einer minimalen Wellenlänge von 0.007 nm führt. Die Auflösung gegenüber der Lichtmikroskopie steigt dabei um fünf Größenordnungen. Diese hypothetische maximale Auflösung ist aber nicht zu realisieren. Im Normalfall kommt man zu einer maximalen Auflösung von ~100 nm.

5.5 Rasterkraftmikroskopie

Mit der Elektronenmikroskopie können Auflösungen bis in atomare Größenordnungen realisiert werden. Allerdings wird kein Realbild der Probe erzeugt, sondern je nach benutztem Signal ein Bild aus unterschiedlichen Bereichen der Probe erstellt.

Die Rasterkraftmikroskopie (RKM – *atomic force microscope, AFM*) erzeugt ein dreidimensionales Realbild der Probenoberfläche.

Bei der RKM wird eine Nadel mit einer sehr feinen Spitze (im Bereich von nm) an einem biegsamen Arm über die Probenoberfläche gerastert. Die Rasterung wird dabei über Piezokristalle realisiert, wobei im Prinzip eine atomare Auflösung realisiert werden kann. Als Messmodi stehen der *contact modus* (C-AFM) und der *non contact modus* (NC-AFM) zur Verfügung. Im ersteren Fall hat die Nadel kontinuierlichen Kontakt mit der Probenoberfläche. Aus der Verbiegung des Arms durch die Probeoberfläche kann die Höhe z an der Position x, y ermittelt werden. Im *non contact modus* schwingt die Nadel mit einer bekannten Frequenz, während sie über die Probe gerastert wird. Verändert sich der Abstand zwischen Probe und Nadel, so ändert sich auch die Frequenz der Schwingung, woraus die Höhe bestimmt werden kann. Der Kontaktmodus führt gegebenenfalls zu einer Veränderung der kleinsten Oberflächenphänomene. Dagegen „sieht“ die Nadel im *non contact modus* nie wirklich die Oberfläche.

Die Auflösung kann im atomaren Bereich liegen. Die RKM bringt jedoch eine Einschränkung mit sich. Die Rasterung wird durch die Piezokristalle gesteuert und es kann nur ein sehr begrenzter X-Y-Bereich erfasst werden. Selbst bei großen Scannerköpfen erzielt man nur Kantenlängen von ca. 100 μm .

Für diese Arbeit wurde eine AFM der Firma *Park Scientific* verwendet. Dabei wurde ein Scanner mit 5 μm Kantenlänge im Kontaktmodus verwendet. Will man einen anderen Ausschnitt aus der Probenoberfläche untersuchen, so muss die Probe manuell verschoben werden. Die Rasterung erfolgt bei diesem Aufbau durch das Verschieben der Probe unter der Nadel, wodurch mehrere Aufbauten auf dem Scanner möglich sind. Alle Bilder in dieser Arbeit sind durch Untersuchungen im Kontaktmodus entstanden.

Aufgrund der manuellen Positionierung der Nadel auf der Probe können nur Stichproben von der Oberfläche genommen werden. Es kann also keine Aussage über die gesamte Oberfläche getroffen werden, wohl aber einige auffällige Phänomene erklärt werden.

5.6 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse dient zur Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung von Materialien. Sie kann sowohl wellenlängendispersiv WDRFA (*wavelength dispersive x-ray fluorescence analysis*,

WDXFA) oder energiedispersiv EDRFA (*energie dispersive x-ray fluoreszenz analysis*, EDXFA) erfolgen. Zur Anregung der Fluoreszenz wird ein Elektronenstrahl mit kontinuierlicher Energieverteilung benötigt. Deshalb werden diese Verfahren oft in Kombination mit einem Elektronenmikroskop benutzt.

Die Elektronen aus der CRT schlagen kernnahe Elektronen aus den Atomen. Die Wiederbesetzung des entstandenen Lochs im Atom geschieht durch Elektronen aus energetisch höher liegenden Niveaus. Die Energiedifferenz der Elektronenniveaus wird als Strahlung emittiert. Sie liegt im Bereich der Röntgenstrahlung und stellt einen elementaren Fingerabdruck des Atoms dar. Neben einer qualitativen Aussage kann über die Intensität eine quantitative Analyse vorgenommen werden.

Da es immer zu einer gleichzeitigen Anregung aller im Elektronenstrahl befindlichen Atome kommt, beeinflussen diese sich untereinander. Da die Röntgenstrahlung erst aus Tiefen im Bereich von einem bis fünf Mikrometern aus dem Material emittiert wird, ist die Umgebung der Atome für die Analyse von Bedeutung. Dies ist für die qualitative Analyse nicht von so großer Bedeutung wie für die quantitative. Durch die Verwendung einer Standardprobe kann die Genauigkeit um eine Größenordnung gesteigert werden.

Die EDRFA ist ein gutes und eindeutiges Mittel für die qualitative Analyse. Für die quantitative Analyse sollte sie mit einer gewissen Vorsicht benutzt werden.

Das Rasterelektronenmikroskop *ESEM XL30* verfügt über einen Halbleiterdetektor zur Röntgenfluoreszenzanalyse. Es handelt sich dabei um einen Detektor der Firma *EDAX* mit einem *Saphire*-Fenster, welches den Probenraum vom Detektor trennt. Das Fenster erlaubt die Detektion von Röntgenquanten bis zu einer Energie von 0.1 eV.

Es muss dabei bedacht werden, dass es sich nicht um eine oberflächenanalytische Methode handelt, auch wenn sie in einem REM ausgeführt wird. Die Zusammensetzung ist über einen großen Bereich des Materials gemittelt. Durch Veränderung der Primärstrahlenergie und des Einstrahlwinkels kann die Tiefe der Röntgenstrahlungsquelle im Kristall moduliert werden.

5.7 Pulverdiffraktometrie

Die Beugung von Röntgenstrahlen an Festkörpern ist eine der wichtigsten, wenn nicht die wichtigste Methode, um seine atomare Struktur zu bestimmen.

Die Grundlage stellt die Braggsche Gleichung dar:

Gleichung 5-2: Braggsche Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$$

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d = Netzebenenabstand

Θ = Einfallswinkel des Röntgenstrahls

Da in einem Kristall endlich viele Ebenen parallel zu der einen Ebene vorhanden sind, kommt es zu Interferenzen der gebeugten Wellen. Sie führen zu Beugungsmaxima und -minima, welche Netzebenenabstände entsprechen. Bei den Röntgenbeugungsexperimenten geht die Phasenbeziehung verloren. Das bedeutet, dass die wichtige Information über die Lage der Atome im Raum nicht direkt zugänglich ist. Über mathematische Verfahren kann dies als Phasenproblem bezeichnete Phänomen jedoch gelöst werden.

Bei der Beugung von Röntgenstrahlen an polykristallinen Pulvern tritt zusätzlich eine Überlagerung der gebeugten Strahlen aller einzelnen Kristallite auf. Man verliert dabei die Raumrichtung des Maximums und bekommt stattdessen einen Beugungsring, in dem alle Orientierungen der Kristalle gegenüber dem einfallenden Röntgenstrahl enthalten sind.

Die Diffraktogramme, eine Auftragung der Intensität des gebeugten Strahls gegen den Beugungswinkel, enthält eine Vielzahl von Informationen über das kristalline Material. In den Maxima der Diffraktogramme, den so genannten Reflexen, sind Informationen über die Kristallinität, die Spannung (*stress*) und die Dehnung (*strain*) enthalten. Eine Separation und Extraktion dieser Informationen ist aufwendig und oft nicht eindeutig. Ist eine Struktur bekannt, kann mit der Rietveld-Methode eine unbekannte Struktur verfeinert werden. Dieses Verfahren ist wohl etabliert, und die Grundlagen dafür in verschiedenen Büchern beschrieben¹⁴².

5.8 Temperaturlaufgelöste Röntgendiffraktometrie

Zur Untersuchung von Phasenübergängen oder Kristallisationsprozessen eignet sich die temperaturlaufgelöste Röntgenbeugung. Hierzu muss ein Thermostat mit einem Röntgendiffraktometer kombiniert werden. Für das *D8 Advanced* ist dies durch einen Heiztisch der Firma *MRI* realisiert. Bei diesem handelt es sich um eine abgeschlossene und evakuierbare Kammer, die in der Mitte einen Proben­tisch enthält. Die Probe kann dabei direkt über den Tisch oder indirekt über eine Strahlungsheizung auf 2000 °C bzw. 800 °C erhitzt werden. Die Steuerung der Heizung ermöglicht Heizraten von 0.01 °C/s bis 5 °C/s.

Die Oxidation wird durch ein konstantes Vakuum von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar unterbunden.

5.9 Orientierte Einkristalldiffraktometrie

Die orientierte Einkristalldiffraktometrie (OED) stellt eine Lösung für das Problem dar, große Einkristalle mittels Röntgenbeugung zu untersuchen. Dabei wird der Einkristall mit einem Pulverdiffraktometer charakterisiert. Die Geometrie des Pulverdiffraktometers erlaubt die Bestimmung der Orientierung der Einkristalle.

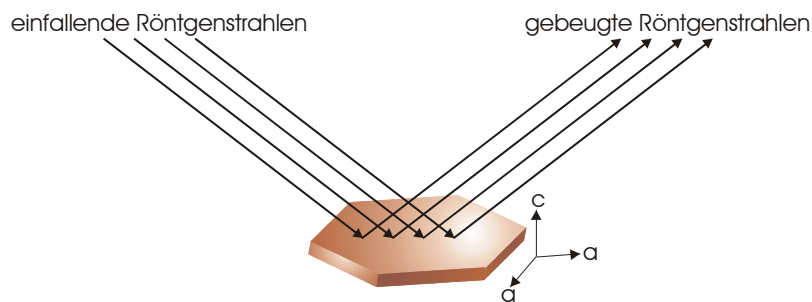


Abbildung 5-5
Orientierung eines hexagonalen Schichtkristalls zum Röntgenstrahl.

Die TMDC-Kristalle sind stark anisotrop, d.h. die basale Fläche ist viel Größer als die Dicke des Kristalls. Orientiert man den Kristall mit der a_1 - a_2 -Fläche parallel zum Probenstisch, so können nur die (00l)-Reflexe die Braggsche Bedingung erfüllen (Abbildung 5-5).

Für die Röntgenbeugung wurde ein *D8-Advanced Diffractometer* mit Θ - Θ -Geometrie der Firma *Bruker-AXS* verwendet.

5.10 Leitfähigkeitmessungen

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist wichtig, um Aussagen über die Konzentration der Ladungsträger im Kristall und deren Beweglichkeit zu erhalten. In einem Festkörper ist die Zahl der beweglich Ladungsträger mit dem Besetzungsgrad des Leitungsbandes gegeben. Der Besetzungsgrad ist temperaturabhängig (Abbildung 5-6) und die Temperaturabhängigkeit ist maßgeblich durch die Lage des Fermi-Niveaus bestimmt. Die Beweglichkeit wird durch die mittlere freie Weglänge für ein Elektron im Kristall gegeben.

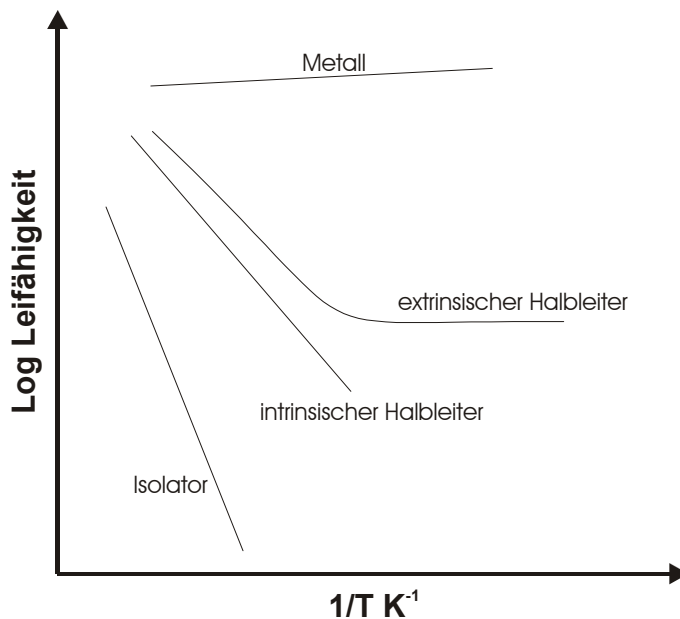


Abbildung 5-6
Systematischer Verlauf Leitfähigkeit vs. Temperatur für Festkörper mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften.

Bei einem Metall sind immer Elektronen Träger der Leitfähigkeit. In einem Halbmetall können aber auch Löcher zur Leitfähigkeit beitragen.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgt über vier Kontakte, welche auf der Probe befestigt werden (Abbildung 5-7). Diese Kontakte werden mit einem leitenden „Kleber“, wie z.B. Leitgraphit oder Leitsilber, am Kristall aufgebracht. Es ist natürlich darauf zu achten, dass der „Kleber“ keine Reaktion mit der zu untersuchenden Verbindung eingeht. Bei der Kontaktierung der in dieser Arbeit untersuchten TMDC kann kein Leitsilber verwendet werden, da Silber in die Kristalle interkaliert werden kann. Es wurde daher Leitgraphit verwendet.

An die so kontaktierten Kristalle wird eine konstante Spannung angelegt und der resultierende Strom aufgenommen, oder es wird ein konstanter Strom vorgegeben und die entstehende Spannung gemessen. Beide Verfahren können sowohl mit Gleich- als auch mit Wechselstrom betrieben werden.

Jeder Kontakt besitzt einen Widerstand. Um wirklich nur den Widerstand des Kristalls zu messen, wird bei einer Gleichstrommessung das Potential für jeden Messpunkt einmal umgedreht. Der Kontaktwiderstand ist dann einmal positiv und einmal negativ, so dass er über die Differenz der beiden Ströme berechnet werden kann.



Abbildung 5-7
Kontaktierung von Kristallen: lineare Vierpunktmethode (links), Van-der-Pauw-Methode (rechts).

Um genaue Werte für die Leitfähigkeit zu erhalten, wird die Van-der-Pauw-Technik verwendet (Abbildung 5-7). Die vier Kontakte werden für jeden Messpunkt jeweils einmal im Uhrzeigersinn neu belegt, so dass über einen Kontakt einmal der Strom fließt und ein anderes Mal die Spannung gemessen wird.

5.11 Hallkoeffizientmessungen

Ein stromdurchflossener Körper erzeugt ein Magnetfeld mit dem Feldvektor B . Legt man von außen ein Magnetfeld um einen solchen Körper, so können sich die Vektoren beider Felder verstärken oder abschwächen (Abbildung 5-8). Dieses Verhalten wird Hall-Effekt genannt.

Je nach Art der Mehrheit der Ladungsträger, Elektronen oder Löcher, die zur Leitfähigkeit beitragen, wird der resultierende magnetische Feldvektor im Kristall seine Richtung erhalten. So kann man aus dem Einfluss des äußeren Magnetfeldes aus der Leitfähigkeit ablesen, ob Elektronen oder Löcher Majoritätsladungsträger in dem Kristall sind.

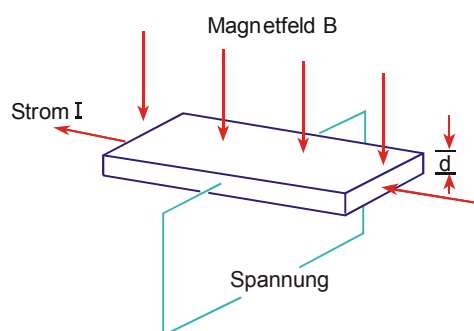


Abbildung 5-8
Messung des Hall-Effekts.

Diese Technik wird bei der Messung des Hall-Koeffizienten verwendet. Der für die Messung der Leitfähigkeit präparierte Kristall wird einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt.

Die analytischen Methoden

Diese Versuche wurden im *PPMS* durchgeführt. Das *PPMS* kann ein gerichtetes Magnetfeld bis zu einer Stärke von 9 Tesla erzeugen. Die Intensität des Hall-Effekts ist feldstärkeabhängig. In einer Versuchsreihe hat sich gezeigt, dass Felder von ungefähr einem Tesla zur Beurteilung des Ladungsträgertyps ausreichen. Die Differenz der Widerstände des Kristalls mit und ohne äußeres Magnetfeld bei einer Temperatur gibt in ihrem Vorzeichen den Ladungsträgertyp an.

6 Entwicklungen

6.1 Das Programm K.E.I. V8.0

6.1.1 Vorbemerkungen

Die elektrochemische Interkalation nach der *GIT-Technique* ist sehr zeitaufwendig. Die einzuhaltenden Relaxationszeiten variieren von Kristall zu Kristall und von Impuls zu Impuls. Auch die Gesamtzeit für die Interkalation kann nicht von vornherein festgelegt werden. Somit fällt eine Standardroutine aus.

6.1.2 Idee

Um die oben aufgeführten Probleme in den Griff zu bekommen, liegt eine computergestützte Steuerung der Interkalation nahe. Die Steuerung sollte in der Lage sein, selbständig Impulse nach der *GIT-Technique* zu erteilen und den Verlauf der Zellspannung aufzeichnen. Die Variationsmöglichkeiten sollten dabei möglichst reichhaltig ausfallen, um allen Situationen gerecht zu werden.

Die Steuerung müsste alle nötigen Geräte ansprechen und auslesen können und dabei mit möglichst geringen Mitteln auskommen.

6.1.3 Grundlagen

Es musste ein Programm auf einem handelsüblichen Computer mit Standardsoftware entwickelt werden.

Als Kommunikationspfad kommt neben der seriellen Schnittstelle der *General Purpose Interface Bus* (GPIB) in Frage. Er ist eine an den Geräten zur Strom-/Spannungserzeugung und -messung weit verbreitete Schnittstelle und wurde von Hewlett Packard zur Ansprache und zum Auslesen von industriellen Komponenten entwickelt. Der GPIB zeichnet sich vor allem durch seine hohe Übertragungsrate und seine flexible Busstruktur aus. An einer Schnittstellenkarte können bis zu 32 Geräte angeschlossen werden, wobei die Busstruktur völlig frei wählbar ist. Da eine GPIB-Schnittstellenkarte im Hause vorhanden war, wurde das Programm auf diesem Bussystem entwickelt.

Als Computer wurde ein Desktop-PC mit Intel Pentium I Prozessor mit 166 MHz verwendet. Er wurde auf 128 MB FastPage-SIMM aufgerüstet, um die befürchteten Systemausfälle des Betriebssystems Windows 95C bei zu hoher

Speicherauslastung zu unterbinden. Um die Rohdaten ohne Verluste zu speichern, wurde eine 10 GB Festplatte verwendet. Die komplette Spezifikation des Messrechners und des Interfacebusses ist in Anhang C zusammengestellt.

Bei der Wahl der Programmiersprache zeigten sich zwei Wege auf.

Zum einen das Programmieren unter Pascal oder einer üblichen Hochsprache. Diese erzeugen zwar einen schnellen Sourcecode, erfordern aber bei einer solch speziellen Anwendung einen hohen Entwicklungsaufwand.

Die andere Möglichkeit war die Verwendung einer auf die Problematik der Datenerfassung und Steuerung von GPIB-Komponenten zugeschnittenen Sprache, welche jedoch einen Verlust an Programmgeschwindigkeit zur Folge hat.

Die Geschwindigkeit des Programms muss man aus zwei unterschiedlichen Blickwinkeln betrachten. Die Datenerfassung an sich stößt eher in der Übertragungsgeschwindigkeit des Buses an seine Grenzen, als in der Verarbeitung im Computer. Die Verarbeitung der Daten hat sicher in der Rechengeschwindigkeit seine Grenze.

Aus dem Gesamtbild bot sich daher folgende Lösung an:

Man verwendet eine auf die Problematik zugeschnittene Programmiersprache zur Entwicklung des Programms. Dieses wird dann auf einem Messrechner installiert. Die Auswertung der Daten erfolgt nach dem Transfer durch ein Netzwerk an einem anderen Rechner, ggf. unter Verwendung anderer Programmiersprachen.

Somit hat man die in der Entwicklungszeit kürzeste und in der Leistung optimale Lösung. Als Nebeneffekt eröffnet sich die Möglichkeit zu jedem Zeitpunkt die bis dahin erfassten Daten auf einem anderen Rechner zu analysieren und ggf. die Messparameter zu verändern, ohne dabei die Datenerfassung zu unterbrechen.

Als Programmiersprache wurde *Labview 5.1* der Firma *National Instruments* gewählt. Der recht eigenwillige „Programmierstil“ dieser Sprache lässt sich am besten mit der Erstellung eines Schaltplans vergleichen. Man kommt in den Genuss von vorgefertigten „Bauteilen“, welche eine komplexe Handlung darstellen, muss dafür aber in Kauf nehmen, dass Prozesse, die noch nicht in Form solcher „Bauteile“ vorhanden sind, recht aufwendig kreiert werden müssen. In Summe stellt es jedoch die richtige Wahl dar, da vor allem die graphische Seite der Programmoberfläche schnell zu realisieren ist.

Die von der Universität erworbene Version von *Labview 5.1* unterstützt nicht die Erstellung von „stand alone components“, also kompilierten Programmen. Somit ist der Prozess *Labview* im Hintergrund immer zwingend erforderlich.

6.1.4 Die Benutzeroberfläche von K.E.I. V8.0

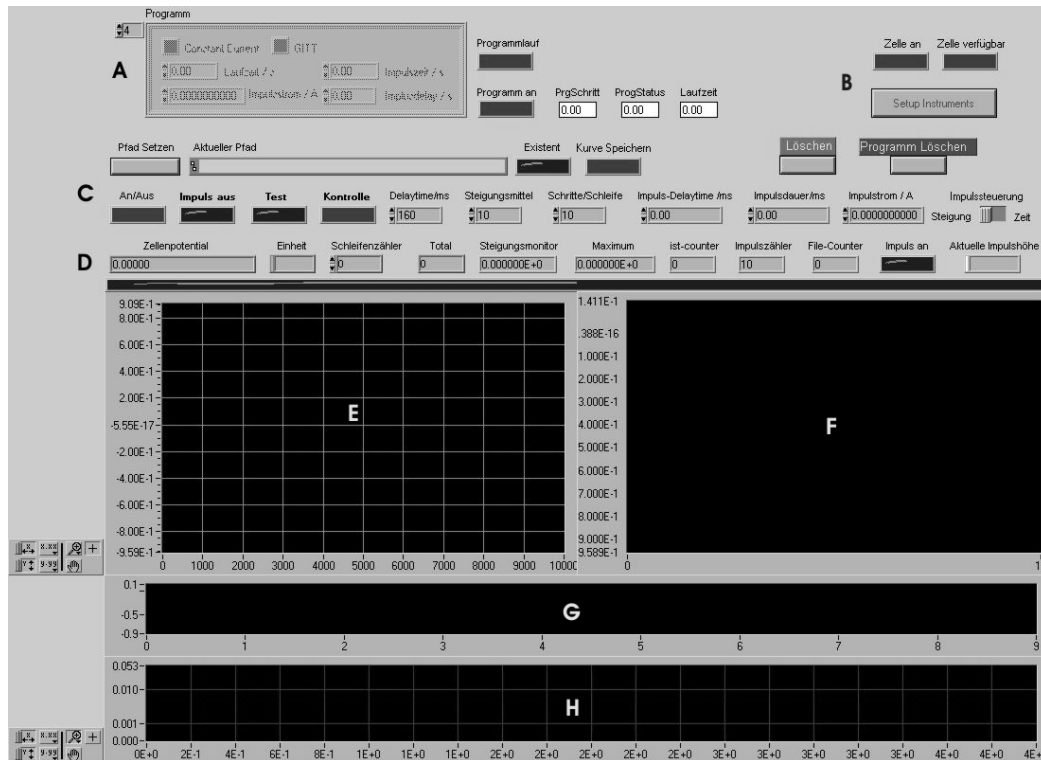


Abbildung 6-1
Benutzeroberfläche von K.E.I. V8.0.

Die Benutzeroberfläche des Kontrollprogramms für die elektrochemische Interkalation K.E.I. V8.0 erscheint im üblichen „Windows-Layout“. Die Bedienung der einzelnen Komponenten sollte daher intuitiv sein. Die Oberfläche gliedert sich in einen graphischen und einen alphanumerischen Bereich. Der graphische Bereich dient allein zur Visualisierung der gesammelten und berechneten Daten.

Der alphanumerische Bereich hingegen ist die Ein- und Ausgabeschnittstelle zum Anwender. Er gliedert sich in vier Blöcke.

Block A in Abbildung 6-1 stellt die Programmebene dar. In dieser werden die nötigen Parameter für den Programmlauf festgelegt und kontrolliert. Auch das Starten und Beenden des Programmlaufs erfolgt von hier aus.

Block B dient der Initialisierung der am GPIB angeschlossenen Geräte. Bei diesen handelt es sich um einen Potentiostaten/Galvanostaten M273A der Firma *Princeton Applied Research* und einem Multimeter M2000 der Firma *Keithley*. Als wichtige Kontrollparameter wird der Zustand des Zelleneingangs am Galvanostaten zurückgegeben, da sich dieser manuell verschließen lässt und somit nicht über den GPIB-Bus kontrolliert werden kann.

Block C zeigt den Eingabebereich für den Anwender. Hier werden alle nötigen Parameter für den Ablauf einer Messung verwaltet. Parameter, die nicht in dem

Programmblock A definiert werden, werden für einen Programmlauf aus diesem Bereich eingelesen. Ebenfalls werden alle Operationen, mit Ausnahme des Programmlaufs, aus diesem Block bedient. Hierzu gehören das Starten, Stoppen, Löschen der Messungen und Speichern der Daten. Hier können auch die nötigen Test- und Kontrollfunktionen aktiviert werden.

Block D enthält die Messwerte und -parameter während der Datenaufnahme. Hier ist die numerische Kontrolle der Messung möglich.

Die Blöcke E-H erlauben die visuelle Kontrolle der Messung. Sie stellen in der Reihenfolge die Graphen des Zellenpotentials vs. Zeit, des Zellenpotentials vs. Zeit der letzten 100 Punkte (vergrößert den aktuellen Kurvenbereich), des Zellenpotentials vs. Zeit für die Ermittlung der Steigung zur Impulssteuerung und des Verlauf der Steigung vs. Zeit dar.

6.1.4.1 Globaler Ablauf des Programms

Im folgendem wird der globale Ablauf des Programms beschrieben, wie im Flussdiagramm in Abbildung 6-2 gezeigt ist.

Nach dem Starten des Programms aus dem Editor erfolgt eine Endlosschleife, die auf Aktionen des Anwenders wartet.

Der „AN/AUS-Schalter“ (Starttaste) trennt das Programm in zwei Teile, die Leerlaufoptionen und die Datenerfassung. Die Trennung erfolgte aus dem Gesichtspunkt der möglichst gleichmäßigen Aufnahme der Daten. Die Datenerfassung trennt sich in die programmgesteuerte und die manuelle.

Diese und die Option *Kurve speichern* liegen auf derselben Ebene wie die Starttaste. Die programmgesteuerte Datenerfassung greift durch ihrer Lage auf die manuelle Datenerfassung zu, was eine Doppelprogrammierung verhindert. Das Auslagern der Option *Kurve Speichern* hat sich im Verlauf der Entwicklung als sehr sinnvoll erwiesen. Man hat somit jederzeit die Möglichkeit, den aktuellen Datensatz auf einen anderen Rechner zur Auswertung zu übertragen, ohne die Datenerfassung zu unterbrechen.

Das Programm kann nur aus dem Editor heraus beendet werden.

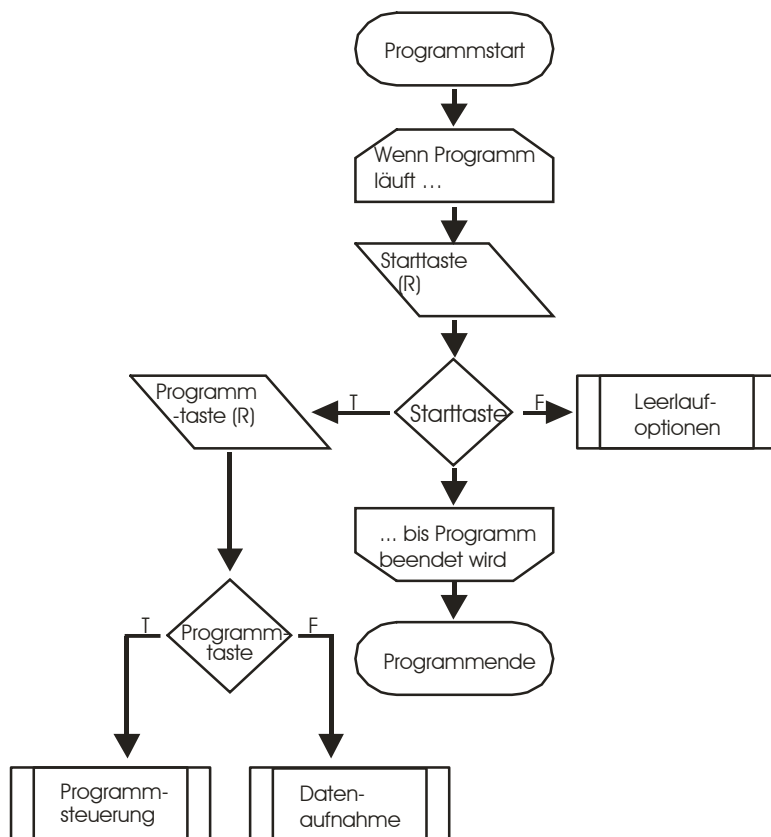


Abbildung 6-2
Globaler Ablauf des Programms.

6.1.4.2 Die Subroutine Leerlaufoptionen

Während die Datenerfassung deaktiviert ist, stehen dem Anwender folgende Programmoptionen zur Verfügung (Abbildung 6-3):

Löschen

Alle Variablen aus der Datenerfassung werden auf Null gesetzt. Die Arrays erhalten die Größe Null mit dem Inhalt Null.

Kurve speichern

Die Messdaten werden unter dem angegebenen Pfad gespeichert. Eine genaue Beschreibung wird bei der Subroutine *Kurve Speichern* gegeben.

Setup Instrument

Die Grundeinstellungen für die bevorstehenden Messungen werden an die angeschlossenen GPIB-Geräte übertragen. Die Ausgliederung dieses Schrittes ist für die Test- bzw. Kontrollfunktion des Programms notwendig.

Pfad setzen

Setzt den Pfad zu dem Verzeichnis, in dem die Daten gespeichert werden sollen, und führt eine Existenzüberprüfung durch.

Programm löschen

Alle Werte im Cluster *Programm* werden auf Null bzw. false gesetzt.

Test

Das Aktivieren der Testfunktion hat das Blinken eines Warnlichts zur Folge. Es soll verhindern, dass die Datenerfassung versehentlich unterbleibt.

Des weiteren wird während der „Ruhephase“ die Zeit kontinuierlich erfasst, um einen Bezugspunkt für den Beginn der Datenerfassung und der Datenspeicherung zu haben.

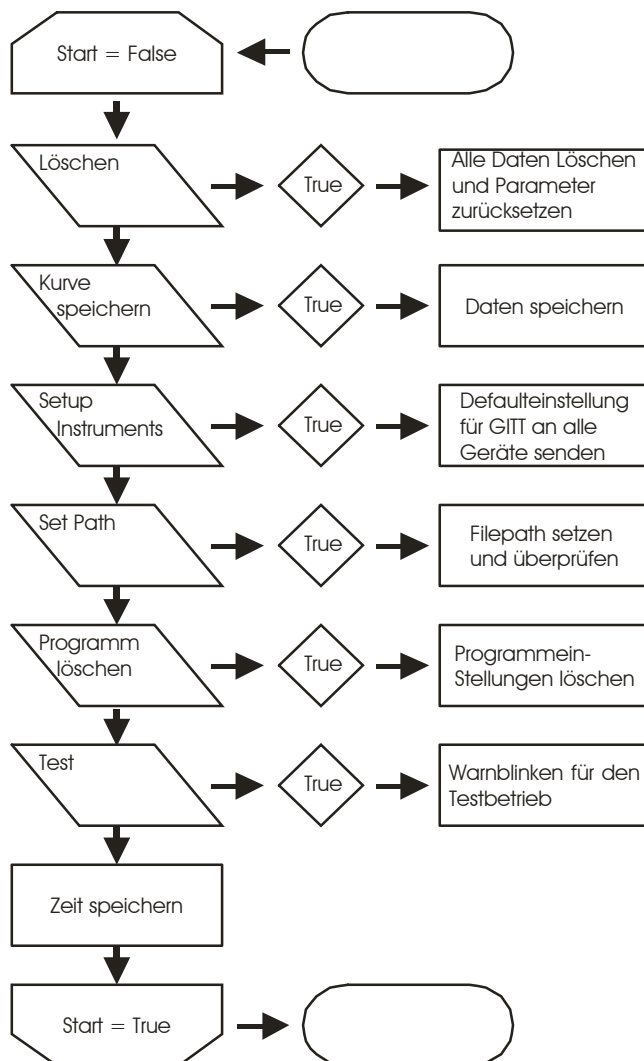


Abbildung 6-3
Flussdiagramm der Subroutine Leerlaufoptionen.

6.1.4.3 Die Subroutine Kurve speichern

Das Speichern der Daten erfolgt außerhalb der Datenerfassung. Das Speichern kann manuell durch die Taste „Kurve speichern“ erfolgen. Während der Datenaufnahme erfolgt eine Speicherung der Daten nach jeweils einer Stunde sowie beim Überschreiten einer Datenmenge von 10.000 Punkten.

Der Pfad und der Name der Datei sollte vor Beginn der Messung über „Pfad setzen“ festgelegt werden. Ist dies nicht geschehen, so unterbricht das Programm beim ersten Versuch die Daten zu speichern die Datenerfassung und wartet auf eine Festlegung der Parameter (Abbildung 6-4).

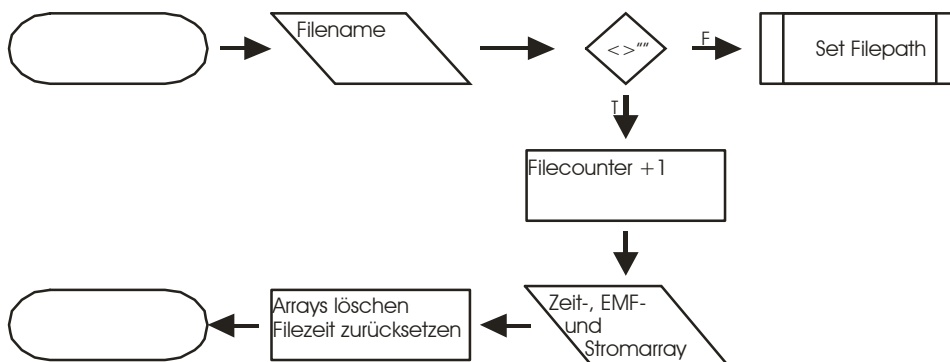


Abbildung 6-4
Flussdiagramm der Subroutine Kurve speichern.

Der Dateiname wird automatisch an den letzten drei Stellen durch einen Zähler ersetzt, der für die Zahl der gespeicherten Datensätze steht.

Im Kopf eines jeden Datensatzes stehen die Zahl der Datenpunkte, das vom Anwender vorgegebene Zeitintervall zwischen den Messpunkten sowie die Nummer des aktuellen Datensatzes. Danach werden für jeden Messpunkt die Messzeit, das Zellenpotential sowie der aktuelle Strom durch die Zelle gespeichert. Um einen direkten Import in die gängigen Verarbeitungsprogramme (*Excel* oder *Origin*) zu ermöglichen, werden die Daten in durch Tabulatoren getrennte Spalten gespeichert. Die Werte für den aktuellen Strom durch die Zelle werden bei der Datenerfassung in dem Format übernommen, wie sie aus dem Potentiostaten kommen. Das Format besteht aus zwei Integerzahlen die durch die Steuerzeichen LF/CR getrennt sind. Sie entsprechen dem Faktor $a \cdot 1000$ und dem Exponenten $e+3$ des Wertes $a \cdot 10^{-e}$. Für den Export in den Datensatz muss aufgrund der Tabellenform die LF/CR-Sequenz entfernt werden. Der Wert wird deshalb in den exponentiellen Ausdruck $(a \cdot 1000) \cdot 10^{-(e+3)}$ umgewandelt.

Ein Problem von *Labview* sei hier angeführt:

Beim Schreiben des Datensatzes mit dem virtuellen Instrument *Write File* wird *Labview* veranlasst, nach jeder Zeile ein LF/CR einzufügen. Dies geschieht aber nicht - man erhält einen fortlaufenden Text. Veranlasst man *Labview* ein

zusätzliches LF/CR zu schreiben, so werden zwei LF/CR ausgeführt, was zu alternierend gefüllten und leeren Zeilen in der Tabelle führt. Diese Problematik wird in der Datenverarbeitung wieder behoben.

Wird die Datensicherung durch einen zu großen Datensatz ausgelöst, so wird nach dem Schreiben des Datensatzes der Inhalt der Arrays gelöscht, indem diese zu einem nulldimensionalen Array mit dem Inhalt Null definiert werden.

6.1.4.4 Die Subroutine Programmlauf

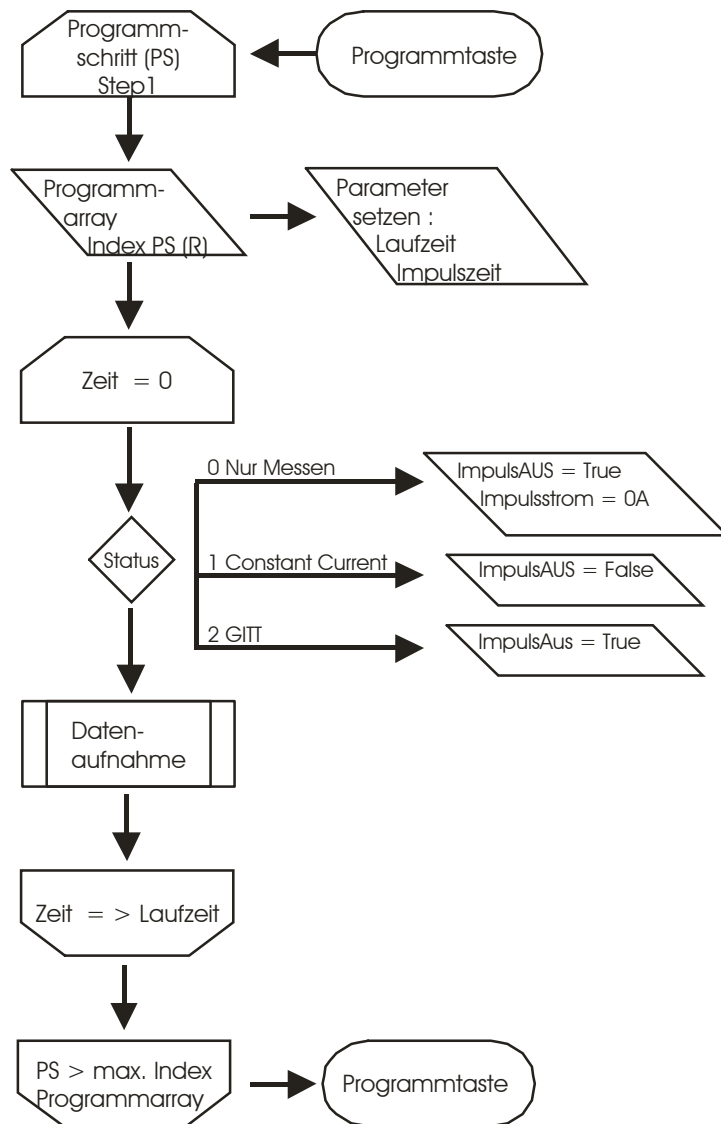


Abbildung 6-5
Flussdiagramm der Subroutine Programmlauf.

Der Programmlauf ist eine der Datenerfassung übergeordnete Routine (Abbildung 6-2). Die Datenerfassung wird daher nur über den Start des Programms aktiviert und nicht durch die Starttaste.

Als Steuerelement für den Programmlauf dient ein Cluster aus zwei boolean und vier numerischen Variablen. Ein Cluster ist unter *Labview* ein Objekt, welches mehrere Variablen unter einem Namen vereint. Dieser Cluster wurde zusätzlich in ein Array gelegt, wodurch die einzelnen Programmschritte definiert werden. In dem Cluster wird die Meßmethode definiert, sowie die nötigen variablen Parameter für die einzelnen Methoden.

Der Programmlauf arbeitet das Clusterarray vom Index 0 bis zum maximalen Index ab (Abbildung 6-5). Für jeden Schritt wird aus dem Cluster die Meßmethode entnommen. Diese wird über zwei Boolean-Variablen beschrieben, welche die numerischen Werte 0-2 darstellen. Dabei stehen die Werte für folgende Methoden:

- 0 nur Messen
- 1 *constant current method*
- 2 *GIT-Technique*

Des weiteren enthält der Cluster Angaben zur Laufzeit des Programmschritts, sowie zur Stromhöhe, Impulszeit und Intervallzeit für zeitgesteuerte Messungen nach *GIT-Technique*. Je nach Meßmethode werden die Werte in die Variablen der manuellen Messung übertragen und diese dann gestartet. Alle Variablen, die in dem Cluster nicht definiert sind, werden durch die Variablen der manuellen Messung gestellt. Für die Methode 0 (nur Messen) wird von den Galvanostaten ein Nullstrom angefordert, der durch die Parameter $0 \cdot 10^{-6}$ A definiert ist (siehe Subroutine *Datenerfassung*).

Die Datenerfassung ist nach dem Ablauf der Laufzeit für diesen Programmschritt beendet.

Nachdem alle Programmschritte abgearbeitet wurden, wird der Programmlauf beendet.

6.1.4.5 Die Subroutine Datenerfassung

Die Datenerfassung ist das Herzstück des Programms. Sie muss zum einen schnell, aber gleichzeitig auch sehr variabel sein. Der Titel „Datenerfassung“ wird ihr nur zur Hälfte gerecht, da sie auch für die Steuerung der Stromimpulse verantwortlich ist und das Speichern der Daten auslöst. In dieser Routine werden auch alle nötigen Parameter berechnet und die Graphen kontrolliert.

Die Datenerfassung wird durch den „AN/AUS-Schalter“ gestartet und beendet (Abbildung 6-6).

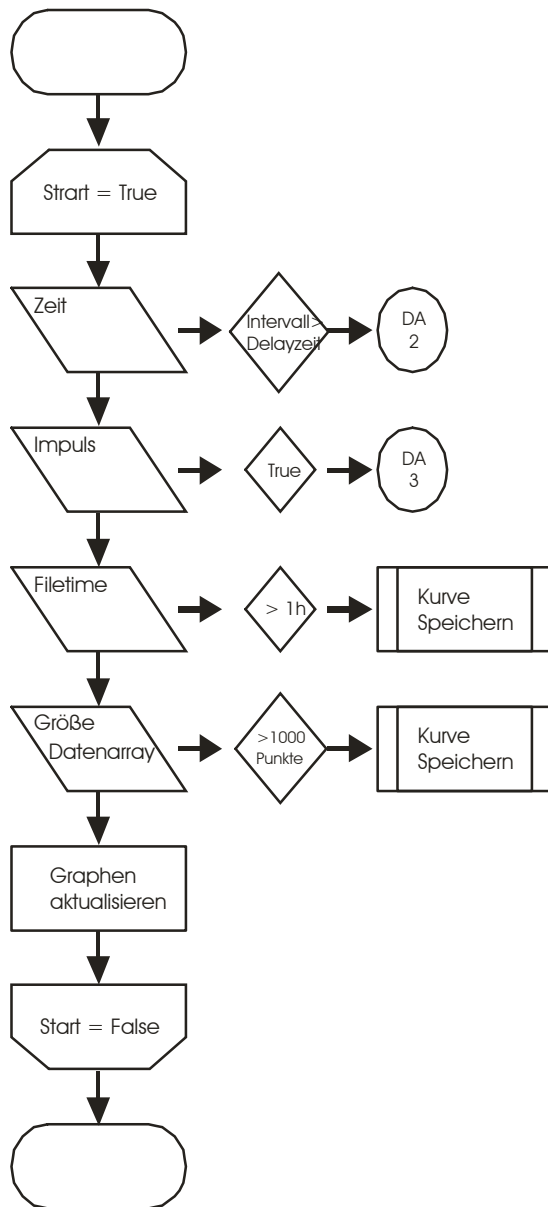


Abbildung 6-6
Flussdiagramm DA1 der Subroutine Datenerfassung.

Die Erfassung eines einzelnen Datentripels wird durch einen Zeitschalter ausgelöst, dessen Intervallzeit vom Anwender vorgegeben werden kann. Dies gilt nicht für den Augenblick eines „GITT-Impulses“. Für diesen Augenblick wird das Zeitintervall vom Programm auf Null gesetzt. Die Messwerte liegen dann ca. 200 ms auseinander, was durch die GPIB-Schnittstelle des Galvanostaten vorgegeben wird. Nach Beendigung des Impulses wird das alte Zeitintervall wieder hergestellt.

Die Erfassung des Datentripels kann durch den Status „Test“ unterbunden werden. Ist dieser aktiviert, so wird ein nach der Formel $y = \sin(\text{aktuelle Steigung})$

berechneter Wert aufgenommen. Diese Einstellung dient der Entwicklung des Programms an Computern, die nicht an die Messgeräte angeschlossen sind.

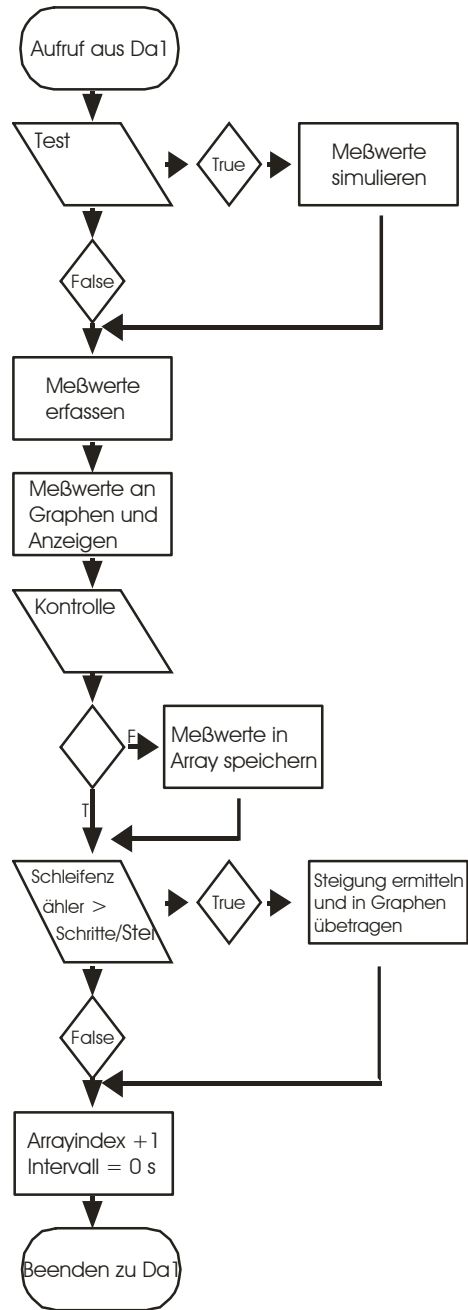


Abbildung 6-7
Flussdiagramm DA2 der Subroutine Datenerfassung

Ist die Test-Funktion deaktiviert, so wird ein Datentripel aufgenommen, welches aus der Zeit seit Beginn der Messung in Millisekunden, der Zellspannung in V sowie dem Strom durch die Zelle in A besteht (Abbildung 6-7). Der Strom durch die Zelle wird in dem Format des Galvanostaten aufgenommen (siehe Subroutine

Kurve speichern). Jeder Parameter besitzt ein eigenes Array mit synchronem Index. Das Zeitarray dient gleichzeitig als Referenz für den Zeitschalter der Datenerfassung.

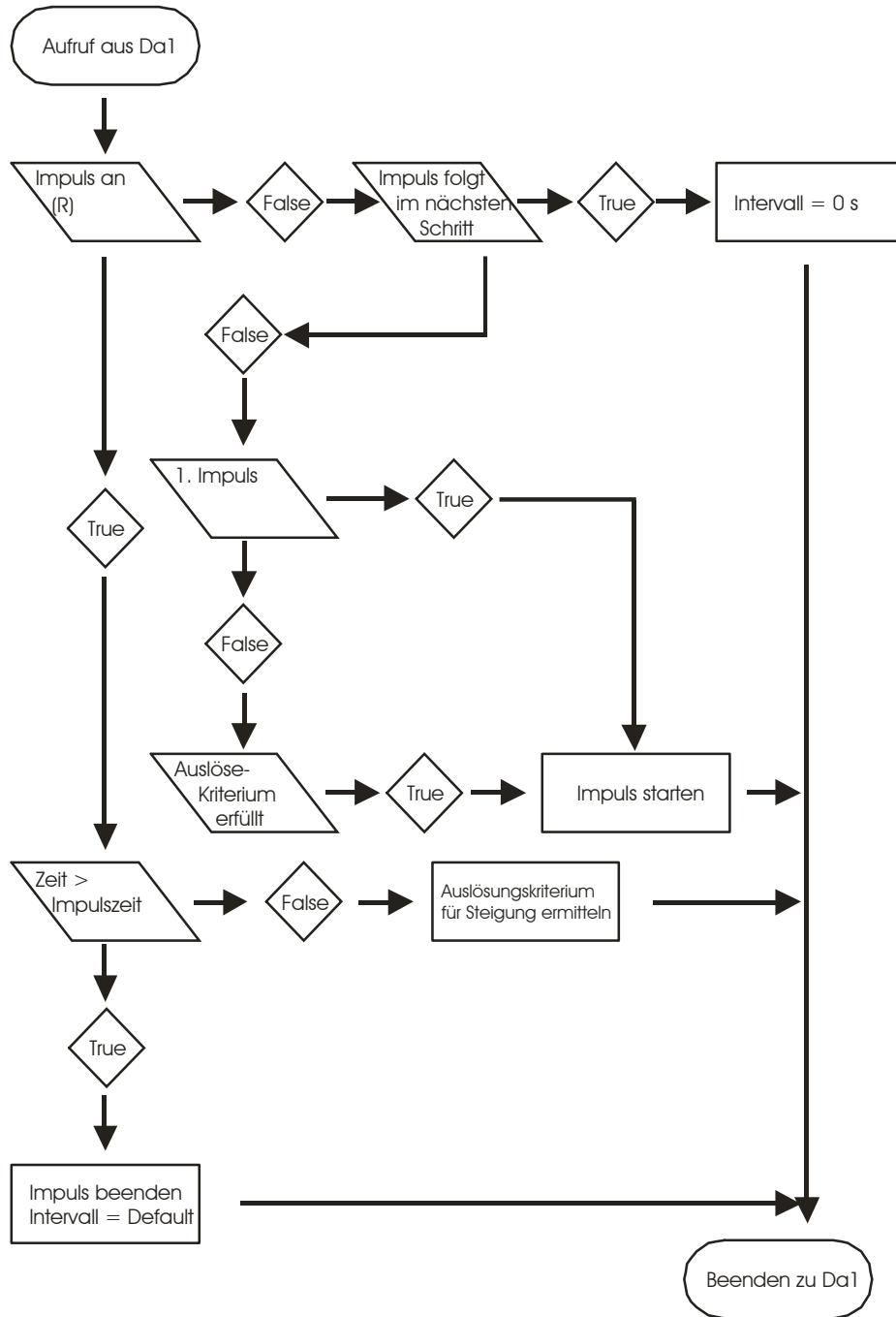


Abbildung 6-8
Flussdiagramm DA3 der Subroutine Datenerfassung

Die Daten werden nur bei deaktivierter Kontroll-Funktion in dem Array abgelegt. Die Kontrollfunktion dient zur Überwachung des Zellpotentials während keine Messung durchgeführt wird. Diese Funktion ist bei allen Arbeiten an der Zelle sinnvoll, bei denen der Galvanostat von der Zelle entkoppelt ist, und somit die Datenaufnahme über diesen Weg nicht möglich ist.

Nach der Aufnahme des Datentripels wird das Zellpotential in einem Graphen gegen die Zeit aufgetragen.

Zur Steuerung des „GITT-Impulses“ muss die Steigung der Kurve während der Relaxation verfolgt werden. Das Programm berechnet deshalb kontinuierlich die Steigung der EMF vs. t -Kurve der letzten n Datenpunkte (Abbildung 6-8). Die Intervallgröße für den Steigungswert kann vom Anwender definiert werden. Die Auswertung des aktuellen Steigungswerts wird in einem Graphen dargestellt. Die Steigungswerte werden in einem Array gespeichert und gegen die Zeit in einem Graphen aufgetragen.

Parallel zur Datenerfassung werden die „GITT-Impulse“ gesteuert. Die Steuerung kann über zwei Methoden erfolgen. Zum einen über die Steigung der EMF vs. t -Kurve, was der eigentlichen Idee der GIT-Technique entspricht. Dem steht leider das Problem gegenüber, dass der Kurvenverlauf eine kontinuierliche aber nicht stetige Drift aufweist, was zu einem zu frühen oder zu späten Auslösen des Impulses führen kann. Deshalb besitzt das Programm eine zweite Methode zur Impulssteuerung, eine Zeitsteuerung. Wählt man das Impulsintervall mit bedacht, so können verwendbare Ergebnisse aus einer zeitgesteuerten Interkalation nach der GIT-Technique erzielt werden.

Die Steuerung über die Steigung der EMF vs. t -Kurve bedarf einiger Vorarbeit.

Um das Driftproblem zu minimieren wird eine vom Anwender definierte Datenmenge gesammelt und kontinuierlich die Steigung bestimmt. Die Datenmenge ist das Produkt aus den Variablen *Steigungsmittel* und *Schritte/Schleife*. Ein Hundertstel der kleinsten Steigung dient dann als Schaltschwelle für die Impulse.

Vor dem Auslösen eines Impulses wird die Intervallzeit für die Datenerfassung auf Null gesetzt. Der Impuls wird nach der Impulszeit beendet und die Intervallzeit für die Datenerfassung wieder auf seinen ursprünglichen Wert gesetzt.

6.1.5 Bedienung von K.E.I.

Die Bedienung des Programm K.E.I. setzt voraus, dass man sich darüber bewusst ist, was man messen will. Dies ist besonders unter dem Gesichtspunkt wichtig, dass einige Parameter intuitiv bestimmt werden müssen.

Auf eine Besonderheit in der Bedienung sei hier noch hingewiesen. *Labview* ermöglicht es, die Parameter zu jeder Zeit zu ändern. Diese Änderungen haben dann sofortigen Einfluss auf den Programmablauf. So kann z.B. die Intervallzeit für die Datenerfassung geändert werden, was schon bei der Erfassung des

nächsten Datentrippels berücksichtigt wird. Man muss sich aber über die Struktur des Programms im Klaren sein, um zu wissen, wann der Parameter erneut ausgelesen wird.

6.1.5.1 Vorarbeiten

Nachdem alle Geräte und das Programm gestartet worden sind, müssen die an den GPI-Bus angeschlossen Geräte initialisiert werden. Dieser Schritt dient zur Überschreibung der werkseitigen Grundeinstellungen mit den benötigten Einstellungen. Im einzelnen werden folgende Einstellungen übertragen:

Keithley Multimeter 2000 : Messart : Spannung, Gleichstrom
Range : automatische Steuerung
Filter : Aus
Geschwindigkeit : Schnell

PAR Potentiostat M273A : Betriebsart : Galvanostat
Steuerart : genau
Strom : $0 \cdot 10^{-6}$ A
Zellenkontakt (steuerbar): geschlossen

Vom Galvanostaten werden im Anschluss folgende Einstellen gelesen:

- Zustand steuerbarer Zellenkontakt
- Zustand manueller Zellenkontakt

Diese beiden Werte werden in den Statusleuchten *Zelle an* (manueller Zellenkontakt) und *Zelle verfügbar* (steuerbarer Zellenkontakt) dargestellt. Ein offener manueller Zellenkontakt führt nicht zu einem Ausbleiben der Datenerfassung. Ist am *PAR M273A* nur der manuelle Zellenkontakt geschlossen, so hat man die Möglichkeit Strom und Spannung mit den eingebauten Messgeräten zu erfassen, ohne dass der Potentiostat bzw. Galvanostat diese beeinflussen. Das Öffnen des manuellen Kontaktes ist bei allen Arbeiten an der Zelle nötig. Für eine potentiostatische bzw. galvanostatische Messung muss zusätzlich auch der steuerbare Zellenkontakt geschlossen werden.

Bevor eine Messung gestartet wird, sollte ein Pfad und ein Dateiname festgelegt werden. Geschieht dies nicht im Vorfeld, so unterbricht das Programm die Datenaufnahme und wartet auf eine Eingabe.

Durch betätigen des Schalters *Pfad setzen* wird ein Windows-Dateidialog aufgerufen, in dem der Pfad und der Dateinamen festgelegt werden. Nach erfolgter Eingabe überprüft K.E.I., ob dieser Pfad bereits existiert. Ist das der Fall, wird die Kontrolllampe *existent* aktiviert. Dies führt aber nicht zu einem Unterbinden der Messung, die Datei wird jedoch beim Messen überschrieben.

6.1.5.2 Einzelmessung

Für eine Einzelmessung ist die erste Überlegung, welche Messart verwendet werden soll. Es stehen die *constant current method* und die *GIT-Technique* zur Verfügung, sowie die reine Messung des ungestörten Zellenpotentials.

Die *constant-current-method* wird durch Deaktivieren des Impulses an dem Schalter *Impuls AUS* erreicht. Diese Funktion unterbindet das Auslösen eines Stromimpulses. Die benötigte Stromgröße wird danach manuell am Galvanostaten eingestellt.

Wird am Galvanostaten ein Nullstrom eingestellt, so hat man die Möglichkeit, eine reine Messung der EMF vs. der Zeit aufzunehmen.

Die *GIT-Technique* stellt die Grundeinstellung des Programms bei eingeschaltetem Impuls dar.

Für alle Messarten muss das Zeitintervall zwischen der Aufnahme zweier Datentripel festgelegt werden. Dies geschieht über das Feld *Delaytime* durch die Eingabe eines numerischen Wertes in Millisekunden.

Für die *GIT-Technique* stellt sich die Frage nach der Impulsteuerung. Sie kann sowohl über die Steigung als auch über die Zeit erfolgen. Diese Auswahl trifft man an dem Schalter *Impulssteuerung*. Für die Steuerung über die Steigung sind als weitere Parameter die Anzahl der Messpunkte zur Ermittlung der Steigung und die Anzahl der Schritte pro Schleife nötig. Sie werden in den numerischen Feldern *Steigungsmittel* und *Schritte/Schleife* festgelegt.

Entscheidet man sich für eine zeitliche Steuerung der Impulse, so muss das Zeitintervall zwischen den Impulsen im numerischen Feld *Impulsintervall* festgelegt werden.

Für beide Methoden muss danach der Impulsstrom und die Impulslänge bestimmen werden. Diese Eingabe erfolgt in den numerischen Feldern *Impulsstrom* und *Impulsdauer*.

Nachdem alle Parameter gesetzt worden sind, kann die Messung über die Taste *AN/AUS* gestartet werden. Erneutes Drücken dieser Taste beendet die Messung. Ein weiteres Drücken der Starttaste führt zum Wiederaufnehmen der Messung. Die neuen Datentripel werden direkt an die vorherigen angehängt. Möchte man dieses nicht, so muss man vor dem erneuten Starten die Daten mit der Taste *Löschen* beseitigen. Gegebenenfalls können diese vorher mit der Taste *Kurve speichern* gesichert werden.

Die Speicherung der Messwerte erfolgt jede Stunde oder nach dem Einlesen von mehr als 1000 Datentrippeln. Es können max. 1000 Datensätze unter einem Dateinamen gespeichert werden. Bei einer EMF-Messung oder bei einer Interkalation nach der *constant-current-method* kann der Bedarf vorher berechnet werden. Bei einer Interkalation nach der *GIT-Technique* ist dies nicht möglich. Wird ein Impuls ausgelöst, so wird vorher das Zeitintervall zwischen zwei Messpunkten auf Null gesetzt. Der begrenzende Faktor ist nun der Computer bzw. die angesteuerten Geräte. Deren Intervall variiert und lässt sich nicht genau

vorhersagen. Man sollte deshalb die Messung im Auge behalten und ggf. während einer Relaxationsphase den Dateinamen ändern.

Nach dem Starten wird das erste Datentripel aufgenommen. Die graphische Darstellung erfolgt erst nach der Aufnahme des zweiten Tripels, um eine Linie zwischen diesen beiden Punkten zeichnen zu können. Der Graph E in Abbildung 6-1 zeigt den gesamten Verlauf des aktuellen Datensatzes. Nach der Speicherung wird der Graph gelöscht und neu begonnen. Im Graphen F in Abbildung 6-1 sind die letzten 25 Punkte in einem fließenden Diagramm dargestellt, d.h. für jeden neuen Punkt verschwindet der älteste. Die Graphen G und H in Abbildung 6-1 werden erst nach der ersten Steigungsberechnung aktiviert.

In der Statuszeile D in Abbildung 6-1 werden die aktuellen Parameter angezeigt. Das Zellenpotential und die Einheit werden aus dem *Keithley Multimeter* ausgelesen.

Der *Schleifenzähler* zeigt den Schritt in einer Schleife an, an dessen Ende die Steigungsberechnung aus dieser Schleife steht.

Der Zähler *Total* zeigt die Summe aller Datentripel für den aktuellen Datensatz an. Wurde dieser gespeichert, so beginnt er wieder bei Null.

Im *Steigungsmonitor* wird der Wert der zu letzt berechneten Steigung angezeigt.

Das Feld *Steigungsmaximum* enthält den Schwellenwert, bei dessen Unterschreitung ein neuer Impuls ausgelöst wird. (Die Steigungswerte werden auch ermittelt, wenn sie nicht zur Steuerung dienen.)

Der *IstCounter* zählt die Unterschreitungen des Schwellenwertes. Erfolgt dies dreimal hintereinander, so wird bei einer Interkalation nach der *GIT-Technique* ein neuer Stromimpuls ausgelöst.

Deren Summe wird im *Impulszähler* angezeigt. Dieser Zähler gilt für die gesamte Messung und nicht nur für den aktuellen Datensatz.

Im Feld *FileCounter* wird die Nummer des aktuellen Datensatzes angezeigt.

Am Schluss der Statuszeile erscheinen zwei Kontrollelemente für den Impuls. Die Kontrollleuchte *Impuls An*, welche den Zustand einer Interkalation nach der *GIT-Technique* darstellt. Ist diese aktiviert, fließt ein Strom durch die Zelle, ansonsten hält der Galvanostat einen Strom von $0 \cdot 10^{-6}$ A. Die numerische Anzeige des Stroms dient zur Kontrolle des Galvanostaten (siehe „Entwicklungshinweise“).

6.1.5.3 Programmgesteuerte Messung

Ein Programm ist die Abfolge von einzelnen Messungen. Die Programmierung erfolgt deshalb mit denselben Parametern wie für eine Einzelmessung. Die Variation in den Programmschritten besteht in der Messart. Man kann wiederum zwischen reiner Messung, *constant-current-method* und der *GIT-Technique* wählen und definiert nur die spezifischen Parameter im Programmblock. Alle weiteren Parameter werden aus der Eingabezeile C in Abbildung 6-1 übernommen. Für eine Interkalation nach der *constant-current-method* muss der Strom definiert werden, für eine Interkalation nach der *GIT-Technique* zusätzlich die Impulslänge

und das Impulsintervall. Für alle drei Messarten kommt die Laufzeit des Programmschrittes hinzu.

Die Programmierung erfolgt nur im Programmblock. Die beiden Statuslampen *Constant Current* und *GITT* dienen zum Setzen der Betriebsart. Wird keine der beiden Methoden aktiviert, so wird eine reine EMF-Messung durchgeführt. Für alle Betriebsarten wird danach die Laufzeit des Programmschritts in Sekunden bestimmt.

Sind alle nötigen Angaben für den Programmschritt gemacht, so kann im oberen Zähler der Programmschritt gesetzt werden. Eine Begrenzung der Summe der Programmschritte ist nur durch den Speicher des Computers gegeben.

Der Programmlauf wird nicht durch die Taste *AN/AUS* gestartet, sondern durch die Taste *Programmlauf* im Programmblock. Nach dem Start wird der Lauf des Programms zusätzlich durch die Kontrollleuchte *Programm an* angezeigt. Diese Funktion dient vor allem der Weiterentwicklung des Programms. In den drei numerischen Statusfeldern des Programmblocks werden die Nummer des aktuellen Programmschritts, die Nummer der Messart (0 = EMF-Messung, 1 = *constant-current-method*, 2 = *GIT-Technique*) und die Laufzeit des Programmschritts angezeigt.

Während des Programmlaufs wird die Datenaufnahme nach jedem Schritt unterbrochen, die neuen Parameter gesetzt und danach wieder gestartet. Bei sehr schnellen Messungen sollte man dieses beachten und unter Umständen auf eine manuelle Messung zurückgreifen. Die Unterbrechung der Datenaufnahme führt aber nicht zu einer Unterteilung der Datensätze beim Speichern. Diese werden kontinuierlich geschrieben.

Soll der Programmlauf vor dem Ende unterbrochen werden, so kann diese durch erneutes Drücken der Taste *Programmlauf* geschehen. Diese Aktion stoppt allerdings nur den Programmlauf, aber nicht die Datenaufnahme, so dass man mit dieser Methode direkt in eine manuelle Messung hineinspringen kann. Ein erneutes Drücken der Taste *Programmlauf* startet zwar wieder das Programm, dieses beginnt aber wieder im ersten Programmschritt.

Soll ein neues Programm erstellt werden, so kann der Programminhalt mit der Taste *Programm Löschen* zurückgesetzt werden.

Soll die Programmierung für einen weiteren Programmlauf beibehalten werden, so kann ohne weiteres dazwischen eine manuelle Messung durchgeführt werden. Die Programmparameter haben keinen Einfluss darauf.

6.1.6 Ergänzungen

Zu jedem Zeitpunkt kann die Messung durch erneuten Druck auf die Taste „AN/AUS“ beendet werden. Auch das Speichern der aktuellen Daten kann durch Betätigen der Taste *Kurve speichern* zu jedem Zeitpunkt erfolgen.

Wie schon erwähnt, ist eine Änderung der Parameter während der Messung möglich. Die neuen Einstellungen werden im nächsten Schritt berücksichtigt.

Die Graphen E und H in Abbildung 6-1 besitzen ein *Tool-Palett*, die es dem Anwender ermöglicht den Graphen während der Messung zu bearbeiten. Es kann sowohl die Skalierungsart verändert als auch der Graph vergrößert und verkleinert werden.

Auf eines sei in dieser Programmbeschreibung hingewiesen. Ein langes Programm führt unter Umständen dazu, dass der Computer über Monate läuft. *Windows 95/98* zeigt hier das Problem, dass der Computer sich „aus reiner Altersschwäche aufhängt“. Geschieht dies in einer Relaxationsphase, kann man die Zeit, die hinzugekommen ist, berechnen und das ganze bleibt ohne Folgen. Geschieht es hingegen in einem Impuls kann das schwerwiegende Folgen auf das System haben.

6.2 Das Programm REDUCER V3.0

6.2.1 Die Idee

Aufgrund des Formates der exportierten Daten von K.E.I. benötigt man ein Programm, welches die Daten wieder in einer Datei vereint und die durch den Export entstanden Fehler behebt.

Hierzu eignet sich *Labview* nur bedingt. Der Anwendungsbereich von *Labview* liegt eindeutig in der schnellen und einfachen Entwicklung von Programmen zur Datenerfassung und nicht unbedingt von Programmen zur Datenverarbeitung. Es ist zwar ein Analysepaket in *Labview* enthalten, welches alle benötigten Funktionen zur Verfügung stellt, aber die Programmieretechnik lässt eine andere Programmiersprache einfacher erscheinen.

Hier bot sich die Sprache *Visual Basic 6.0* von *Microsoft*, welche im Institut vorhanden war. Als *Microsoft* Produkt greift es voll auf die Ressourcen des *Windows*-Betriebssystem zurück, was zwar einen Nachteil für die Stabilität zur Folge hat. Andererseits hat man mit *Visual Basic* ein Werkzeug, welches die schnelle Entwicklung von Programmen auf der Basis von *Windows* ermöglicht. Die hier verwendete Professionalversion ermöglicht ebenfalls das Erstellen von *executable files*.

6.2.2 Vorbemerkungen

Das Programm REDUCER stellt eine Stufe in der Verarbeitung der Daten dar. Es dient der Korrektur des Exportfehlers von *Labview*, und umgeht im Vorfeld eine Schwäche von *ORIGIN 6.0*, welches nicht in der Lage ist, Datensätze, die aus mehr als ~10.000 Daten bestehen, zu sortieren. Die Überschneidungen der Datensätze, welche durch die zwei Auslösemechanismen zum Speichern in K.E.I. V8.0 erzeugt werden, erzwingen aber ein Sortieren des Datensatzes.

Diese Probleme behebt REDUCER, welches in der Lage ist, die gespeicherten einzelnen Datensätze wieder zu einem Datensatz zusammenzufügen. Dieser kann sortiert, auf Doppelgänger überprüft und von diesen befreit werden. Das Problem der Leerzeilen im Datensatz wird bereits beim Import der Daten behoben. Alle anderen Optionen sind manuell kontrollierbar.

Um bei langen Messungen immer auf dem Laufenden zu bleiben, besteht die Möglichkeit, Gesamtdatensätze zu speichern und an diese zu einem späteren Zeitpunkt weitere Datensätze anzuhängen.

6.2.3 Die Oberfläche von REDUCER V3.0

Die Benutzeroberfläche von REDUCER erscheint im gewohnten Windowslayout (Abbildung 6-9).

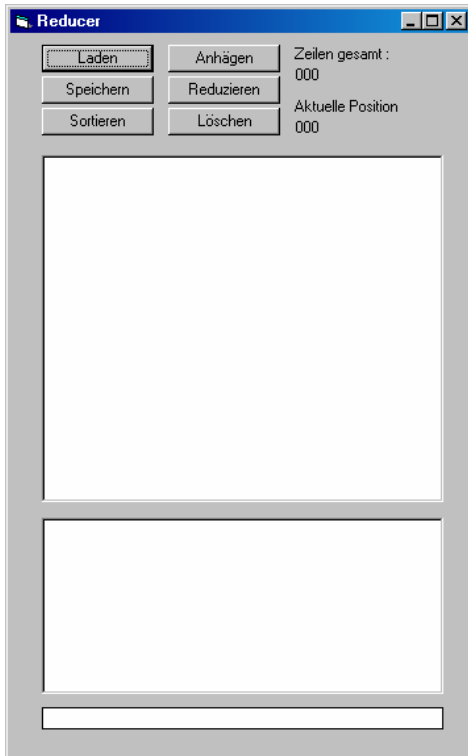


Abbildung 6-9
Die Benutzeroberfläche von REDUCER V3.0

Die Anwendung der Tasten erklärt sich von selbst. Die *listboxes* besitzen keine Funktionen, sondern dienen nur zur Anzeige der Datensätze (*list1*, oben) und der Dateinamen der Datensätze (*list2*, unten).

Der untere Statusbalken beschreibt den Fortschritt beim Sortieren relativ zur Gesamtmenge.

Im numerischen Feld *Zeilen gesamt* ist die Menge der geladenen und in *list1* angezeigten Datentriplel aufgeführt. Das Feld *Aktuelle Position* zeigt beim einem Doppelklick auf ein Datentriplel in *list1* die Nummer des Datentriplels an. Nach Ausführen der Funktion *Reduzieren* wird in diesem Feld der Hinweis *Doppelte* angezeigt, welcher sich auf die Zahl der doppelt im Datensatz vorhandenen Datentriplel bezieht.

Wird eine der Funktion *Sortieren*, *Reduzieren* oder *Löschen* ausgeführt, so erscheint die Oberfläche rot, bis die Prozedur abgeschlossen ist. Danach wechselt die Oberfläche auf die Farbe grün.

6.2.4 Anwendung

Nach Start des Programms REDUCER müssen im ersten Schritt die Datensätze geladen werden. Diese Funktion wird durch die Taste *Laden* aufgerufen. In einem Dateidialog wird der erste zu ladende Datensatz bestimmt. REDUCER lädt danach alle Datensätze, die sich durch das Erhöhen des Datensatzindex, wie ihn K.E.I. anwendet, ergeben. Davor liegende Datensätze werden nicht berücksichtigt. Sollen weitere Datensätze berücksichtigt werden, so können diese durch die Taste *Anhängen* angefügt werden. Während des Importvorgangs werden die Leerzeilen automatisch entfernt.

Als nächster Schritt muss der gesamte Datensatz der Zeit nach sortiert werden. Danach können doppelte Datentriple mit der Taste *Reduzieren* gesucht und mit der Taste *Löschen* aus dem Datensatz entfernt werden.

Der so bereinigte Datensatz kann mit der Taste *Speichern* als ein neuer vollständiger Datensatz gespeichert werden. Am Datenformat ändert sich dabei nichts, nur der header der Datei identifiziert die Datei nun als *REDUCER-Output*.

Das Bearbeiten eines neuen Datensatzes kann mit der Taste *Laden* gestartet werden. Die alten Daten werden dabei gelöscht.

Das Programm wird über das Schließfeld beendet.

6.3 Das Programm PEAKSUCHE V4.0

6.3.1 Die Idee

Die Auswertung der aufgenommenen Daten erfordert sich wiederholende numerische Prozesse. Mit dem Programm *Origin* können mathematische Operationen an den importierten Daten durchgeführt werden, doch wird es dann umständlich, wenn Verknüpfungen zwischen Daten hergestellt werden sollen.

Deshalb erscheint ein Programm auf Basis von *Visual Basic* sinnvoll, da hier je nach Bedarf eine mehrstufige Zwischenablage erstellt werden kann.

Die Auswertung sollte möglichst mit allen bekannten Parametern gestartet werden können und einen Datensatz exportieren, der wieder in *Origin* eingefügt werden kann. Die Entwicklung einer graphischen Darstellung unter *Visual Basic* ist zu umständlich und mit *Origin* effizienter zu lösen. Ferner sollten alle Auswertungen, die ein Durchsuchen des Datensatzes erfordern, in einem Programm abgearbeitet werden können.

6.3.2 Vorbemerkungen

Mit dem Programm *Origin* können verschiedene mathematische und graphische Auswertungen nicht bzw. nur sehr umständlich ausgeführt werden.

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten erfordert eine Zerlegung der Datensätze in Teilbereiche, um die Steigung aus den Kurvenverläufe EMF (relaxiert) vs. t und EMF (GITT) vs. t zu ermitteln. Dafür muss von dem Programm ein Peak, möglichst automatisch, erkannt werden. Zusätzlich muss der Peak in Abhängigkeit vom Stromfluss durch die Zelle in einen Interkalations- und einen Relaxationsbereich zerlegt werden. Diese Operation führt PEAKSUCHE V4.0 automatisch beim Laden des Datensatzes aus. Da nur der Interkalationsbereich von Interesse ist, wird nur dieser in den Speicher übernommen. Die Relaxation wird als lineare Funktion angenommen. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten erfordert deshalb nur das Zellenpotential vor dem Impuls und nach der Relaxation. Das vermindert die Im- und Exportzeiten bei großen Datensätzen ganz erheblich.

Die Steigung der Kurve EMF (GITT) vs. t ist noch durch den IR-Drop beeinflusst. Dieser IR-Drop überlagert die Zellspannung und wird vom Stromfluss durch den Elektrolyten und die Phasengrenzen hervorgerufen. Er kann durch eine Tangente am Beginn des Peaks beschrieben werden, wobei die Start- und Endpunkt der Tangente variieren. Um den IR-Drop zu ermitteln, kann zusätzlich eine Datei mit einem Datensatz erzeugt werden, bei dem der Start- und Endpunkt sowie das Intervall zwischen den Punkten frei definiert werden können. Aus der

graphischen Auftragung dieser Daten kann der IR-Drop in Abhängigkeit von Messintervallen festgelegt werden. Um eine Voransicht der Ergebnisse zu erhalten, werden die Daten in numerischer Form im Listfeld *list3* (Abbildung 6-10) angezeigt.

Eine zweite Möglichkeit zur Ermittlung des IR-Drops ist die Auswertung der Steigung (Neigung) der Kurve in Abhängigkeit von der Zeit. Auch einen solchen Datensatz kann PEAKSUCHE V4.0 mit einem frei definierbaren Intervall erzeugen.

6.3.3 Die Oberfläche von PEAKSUCHE V4.0

Wie alle Programme auf Basis von *Visual Basic* erscheint auch PEAKSUCHE V4.0 im typischen *Windows*-Layout (Abbildung 6-10).

Die Funktion der Tasten erklärt sich von selbst. Nach dem Laden eines Datensatzes wird die Summe der in den Speicher geladenen Punkte neben der Taste Laden angezeigt.

Die numerischen Felder *Masse*, *molare Masse*, *Fläche*, *Molvolumen* und *Anzahl der Elektronen* dienen zur Eingabe der Interkalationsparameter. Die Felder *Start*, *Ende* und *Intervall* setzen die Parameter für die Erzeugung des Datensatzes zur Bestimmung des IR-Drops.

Die drei Listenfelder *list1-list3* (von oben nach unten) dienen zur numerischen Darstellung der Auswertung, bevor diese gespeichert werden.

list1 enthält die definierten Peaks, *list2* zeigt die geladenen Rohdaten und in *list3* erscheinen die Ergebnisse der Auswertung.

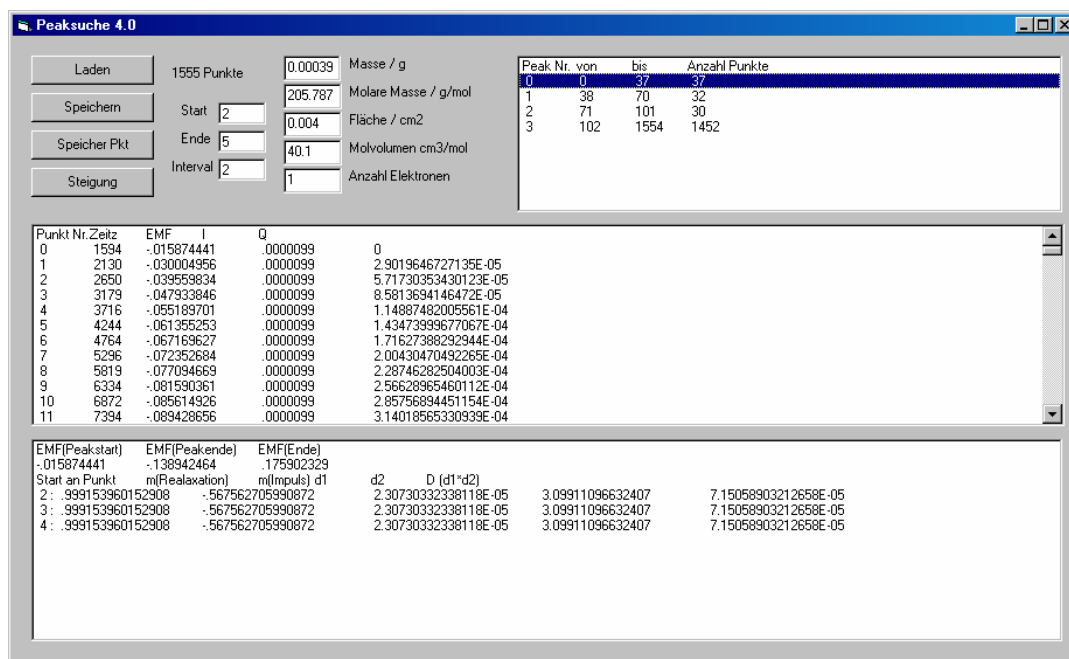


Abbildung 6-10
Bedienungsoberfläche von PEAKSUCHE 4.0

6.3.4 Anwendung

Nach dem Aufruf von PEAKSUCHE müssen zuerst die Parameter der Messung in die numerischen Felder eingegeben werden. Sie müssen für jede Auswertung neu eingegeben werden. Für die Variable *Masse* ist eine Überprüfung beim Laden eingebaut, die auf die fehlenden Daten hinweist.

Mit der Taste *Laden* wird ein Dateidialog für den zu ladenden Datensatz aufgerufen. Während des Imports werden nur die Peaks in die Arrays geladen. Als zusätzlicher Parameter wird der Interkalationsgrad festgehalten, welcher über den Parametersatz berechnet wird. Als einziger Zusatz wird das Zellenpotential nach der Relaxationszeit für jeden Peak festgehalten. Ein erneutes Laden löscht alle im Speicher befindlichen Daten.

Durch Auswählen eines Peaks aus *list1* wird dieser ausgewertet und die Ergebnisse in *list3* angezeigt. Für die Auswertung werden die Start- und Endwerte des IR-Drops aus den entsprechenden numerischen Feldern verwendet. Die Tangente für die Steigung der Kurve EMF (GITT) vs. *t* wird in dem Beispiel aus Abbildung 6-10 als eine Gerade durch die Punkte 2 und 5 angelegt. Diese Vereinfachung kann gemacht werden, da der Verlauf im Anfangsbereich näherungsweise linear ist.

Mit der Funktion *Speichern* wird eine Datei mit einem Datensatz erstellt, der für alle Peaks die Diffusionskoeffizienten für verschiedene Tangenten des IR-Drops berechnet. Der Startpunkt *s* für die Tangente eines jeden Peaks wird mit einem Intervall von einem Punkt an den Endpunkt *e* herangerückt, bis die Abbruchbedingung $s = e - 1$ erfüllt ist. Aus diesem Datensatz kann der Einfluss der Tangentenwahl auf den Diffusionskoeffizienten ermittelt werden.

Die Funktion *Speicher Pkt* erzeugt hingegen eine Datei, die nur einen Datensatz enthält, in dem die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Peaks über die Tangente zwischen den Parameter Start und Ende definiert sind.

Als weitere Kontrollfunktion dient die Taste *Steigung*. Es wird eine Datei mit einem Datensatz erzeugt, der die Steigung zwischen den Punkten *n* und $n + \text{Intervall}$ enthält, wobei *n* über die Summe der im Speicher befindlichen Datenpunkte läuft. Da sich die Steigung für den IR-Drop von der für den restlichen Peak deutlich unterscheiden sollte, kann man aus der Auftragung Steigung vs. *t* den Zeitintervall für den IR-Drop verifizieren.

Beendet wird das Programm durch das Schließsymbol am Fensterahmen.

6.3.5 Die elektrochemische in-situ Interkalationszelle

Die Interkalationszelle wurde mit dem Ziel entwickelt, elektrochemische Interkalationen mit in-situ Röntgenbeugung zu verfolgen.

Die Anforderungen an die Zelle sind einfache Handhabung, Resistenz gegen den Elektrolyten, wechselbare Elektroden und einfache Probenbefestigung. Für die in-situ Untersuchungen kommt die Anforderung der Röntgenbeugung an der Probe hinzu.

In Abbildung 6-11 ist ein schematischer Querschnitt durch die in-situ Interkalationszelle dargestellt. Da Teflon gegen einen Angriff durch die meisten Lösungsmittel beständig ist, wurde der Körper der Zelle aus TFPE gefertigt. Der Basiskörper besteht aus einem 50 mm breiten und 30 mm hohen Zylinder. In diesen ist eine 40 mm breite und 15 mm tiefe Aussparung gefräst. In der Mitte dieser Aussparung bleibt ein 25 mm breites und 10 mm hohes Podest stehen. In diesem verläuft die Kontaktierung für die Arbeitselektrode.

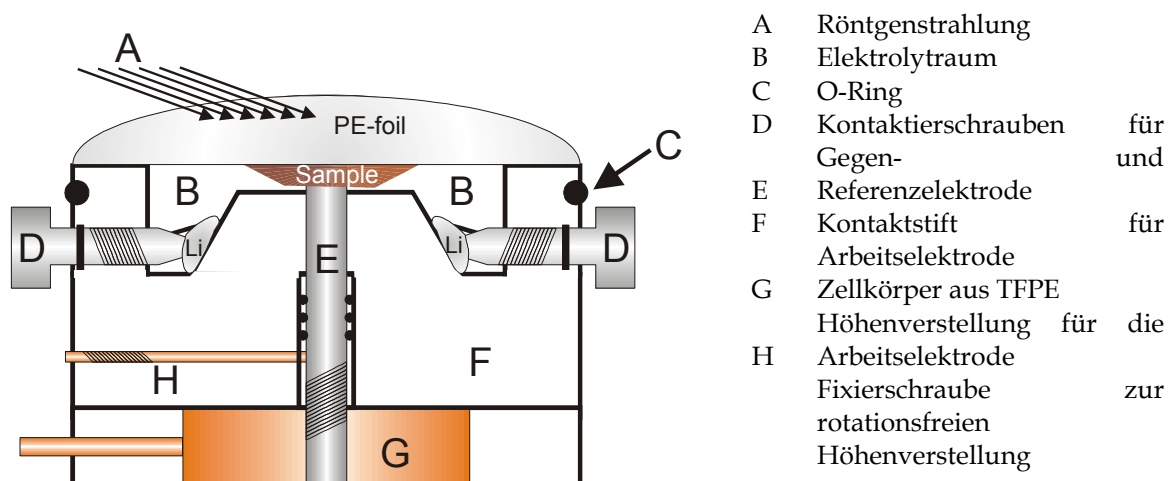


Abbildung 6-11
Schematischer Aufbau der elektrochemischen in-situ Interkalationszelle.

Die Gegen- und Referenzelektrode sollen aus metallischem Lithium bestehen. Da diese mit der Zeit altern, müssen sie austauschbar sein. Die Lithiumstücke werden daher mittels einer Schraube gegen die Zellenwand gedrückt und damit eingeklemmt. Dadurch wird das Lithium gleichzeitig kontaktiert. Die Schrauben bestehen aus Molybdän. Auf der Außenseite der Zelle können die Schrauben mit 2 mm Stiftsteckern kontaktiert werden.

Die Arbeitselektrode wird ebenfalls durch einen Stift aus Molybdän kontaktiert. Auf diesem Kontakt liegt die Probe. Der elektrische Kontakt wird durch leichten Druck auf die Probe erreicht.

Eine in-situ Röntgenbeugung an der Probe setzt voraus, dass die Zelle aus der Glovebox, in der sie vorbereitet wurde, herausgenommen werden kann. Dazu

Die elektrochemische in-situ Interkalationszelle

muss sie luftdicht verschlossen werden. Dies wird durch eine Polyethylenfolie erreicht, die über die Oberseite der Zelle gespannt und mit einem O-Ring gegen die Zellenwand gedichtet wird. Die Probe, welche die Arbeitselektrode darstellt, muss nun dicht unter die Folie gebracht werden, damit die Lösungsmittelschicht über der Probe möglichst dünn ist. Hierfür ist eine Höhenverstellung des Kontaktstiftes möglich. Die Probe darf sich dabei nicht gegen die Folie verschieben, um keine Verspannungen zu induzieren. Die Höhenverstellung erfolgt somit für die Probe rotationsfrei. Der Kontaktstift wird mit einem Messingstift fixiert. Durch Drehen der Bodenplatte gegen den Rest der Zelle kann dieser nun in seiner Führung auf und ab bewegt werden. Die Bodenplatte ist in Teflon eingefasst und besteht aus Messing. Ein Messingstift, welcher seitlich aus der Zelle herausragt, dient zur Kontaktierung der Arbeitselektrode.

7 Ergebnisse

7.1 Einleitung

Alle verwendeten Proben sind in den Tabellen im Anhang A mit ihren Darstellungsparametern aufgeführt.

7.1.1 Die elektrochemischen Interkalationen

Die elektrochemischen Interkalationen wurden mit der im Kapitel 6.4 beschriebenen Interkalationszelle ausgeführt. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der interkalierten Proben wurden die Versuche in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die zu interkalierende Probe bildete dabei die Arbeitselektrode. Als Gegen- und Referenzelektrode wurden zwei Lithiumstücke benutzt. Als Elektrolyt dient der *Batterieelektrolyt ZV1013* der Firma *Merck, Darmstadt*. Es handelt sich dabei um eine 1 m Lösung von Lithiumperchlorat in einem Gemisch aus Propylencarbonat und Dimethoxyethan im Verhältnis 1:1.

Die Interkalationszelle wurde mit einem *Potentiostaten M273* der Firma *EG&G* verbunden. Dieser verfügt auch über eine galvanostatische Stufe. Das Potential wurde zusätzlich extern mit einem *Multimeter M2000* der Firma *Keithley* gemessen. Die Steuerung erfolgte über einen GPI-Bus mit einem PC. Ein auf *Labview* basierendes Programm (KEI) steuert die Interkalationen. Es wurden Messpunkte in einem definierten Intervall aufgenommen. Als Datensatz wurden die Zeit, das Zellenpotential und der Strom in ASCII-Dateien gespeichert. Diese wurden mit den Programmen *Reducer* gefiltert. Daten aus Interkalationen nach der GIT-Technique wurden mit dem Programm *Peaksuche* ausgewertet. Alle Datensätze wurden schließlich mit Hilfe des Programms *Origin* der Firma *OriginLab Co.* aufgearbeitet und grafisch dargestellt.

7.1.2 Die in-situ Interkalation

Die elektrochemischen Interkalationen mit in-situ Röntgenbeugung wurden an einem *D8 Advanced* der Firma *Bruker AXS* durchgeführt. Um die Interkalationszelle gegen die Luft abzuschließen wurde diese mit einer Polyethylenfolie und einem O-Ring verschlossen. Alle in-situ Interkalationen wurden nur nach der *constant current* oder *constant potential method* durchgeführt. Als Strom- oder Spannungsquelle wurde ein *Sourcemeeter 2400* der Firma *Keithley* verwendet, welches gleichzeitig die komplementäre Variable messen kann. Das

Potential zur Referenzelektrode wurde von einem *Multimeter M2000* der Firma *Keithley* gemessen. Die Messdaten wurden über einen GPI-Bus auf einem PC aufgezeichnet. Als Datensatz wurden die Zeit, die Spannung am Sourcemeter, der Strom aus dem Sourcemeter und die Spannung auf dem Multimeter in ASCII-Dateien gespeichert. Alle Datensätze wurden mit dem Programm *Origin* bearbeitet und grafisch dargestellt.

7.1.3 Die nasschemischen Interkalationen

Als nasschemische Interkalationen werden die Lithiuminterkalationen mit Lösungen unterschiedlicher Konzentration von tertiärem Butyl-Lithium (^tBuLi) in n-Hexan bezeichnet.

Für diese Interkalationen wurden die Proben mit einer Lösung aus n-Hexan und ^tBuLi versetzt und eine definierte Zeit bei Raumtemperatur stengelassen. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Lösung und der Proben wurden diese Versuche komplett in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Nach Beendigung der Interkalation wurde die Lösung durch einen Porzellanfildertiegel mit der Porengröße A1 (3-5 µm) abgezogen. Die interkalierte Probe wurde danach mit getrocknetem und destilliertem n-Hexan mehrfach gewaschen, um Anhaftungen des Lösungsmittels auf den Oberflächen zu entfernen. Die so gereinigten Proben wurden zur Röntgenbeugung in einem Probenträger zwischen zwei Klebefolien eingeschlossen. Die Proben sind dadurch für mehrere Tage an Luft gegen Oxidation geschützt.

Der Interkalationsgrad der Proben wurde mit AAS bestimmt. Dabei wurde neben dem Lithiumgehalt ebenfalls mindestens ein zusätzliches Element der Verbindung als Referenz bestimmt.

7.1.4 Die Bestimmung der Phasenumwandlungen

Um die Phasenumwandlungen bei den Interkalationen zu erkennen, wurden diese nach der *constant current method* untersucht. Die Phasenumwandlung zeichnet sich durch eine Änderung in der Steigung des Kurvenverlaufs Zellenpotential EMF vs. Interkalationsgrad x aus. Damit diese Steigungsänderungen nicht im Rauschen der Messdaten untergehen, wurden die Messkurven geglättet. Dazu wurde für jeden Datenpunkt i eine Mittelwertbildung mit den n angrenzenden Punkten durchgeführt. Der Datenpunkt i erhält dadurch den Mittelwert aus dem Punkteintervall $[i-(n-1)/2, i+(n-1)/2]$. Die Intervallbreite n kann dabei bis zu 500 Punkte betragen, da die Kurven zum Teil mit einem Messintervall von 1s aufgenommen wurden.

Von den geglätteten Kurven wurde die erste Ableitung gebildet, die dem Verlauf der Steigung des Potentials vs. dem Interkalationsgrad entspricht. Beide Schritte,

die Glättung und die Ableitung, wurden mit dem Programm *Origin* berechnet, dargestellt und ausgewertet.

Die Phasenumwandlungen werden durch das Auftreten eines Plateaus im Verlauf EMF vs. x eingeleitet, und mit dessen Verschwinden beendet. Die neue Phase ist also mit dem erneuten Abfall der Steigung verbunden und diese Punkte zeigen sich als Maxima in der Ableitung. Die Maxima wurden mit einer Gaußkurve angepasst, um die Lage des Maximums genau zu bestimmen.

7.1.5 Die Bestimmung der Diffusionskonstanten

Die Diffusionskonstanten lassen sich nur aus Interkalationen nach der *GIT-Technique* berechnen, da sich das System immer in seinem Gleichgewicht befinden muss.

Die Messkurven wurden mit dem Programm *Peaksuche* ausgewertet. Dieses gibt einen ASCII-File aus, welcher die gefundenen Peaks mit den dazugehörigen Steigungen, Interkalationsgraden und Diffusionskonstanten enthält. Diese Daten wurden mit *Origin* grafisch dargestellt.

7.1.6 Die Untersuchung der Reaktionskinetik

Die kinetischen Untersuchungen wurden ausschließlich an dünnen Filmen durchgeführt. Diese wurden während der Temperung mit in-situ Röntgenbeugung untersucht. Die Temperung der Proben kann dabei isotherm oder isochron durchgeführt werden. Mit den isothermen Temperungen können die Reaktionskinetiken bestimmt werden. Dazu wurden die Proben mit einer schnellen Heizrate (>0.1 K/s) auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Temperatur wurde so lange konstant gehalten, bis die Intensität der Reflexe nicht mehr anstieg. Während dieser Zeit wurden kontinuierlich Diffraktogramme der Probe aufgenommen. Die Auswertung der Reaktionskinetik setzt die Kenntnis über den Verlauf der Reflexlage und -intensität mit der Zeit voraus. Daher wurden alle Diffraktogramme mit dem Programm *Fit* der Firma *STOE* angepasst. Die Kurvenverläufe $I-I_0$ vs. t wurden mit dem Programm *Origin* grafisch dargestellt und mit etablierten Funktion für Reaktionskinetiken von Festkörpern angepasst.

Mit isochronen Temperungen kann die Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung bestimmt werden. Für diese Untersuchungen wurden die Proben mit einer definierten Heizrate auf eine bestimmte Temperatur gebracht. Dann wurde ein Diffraktogramm aufgenommen. Danach wurde die Probe mit derselben Heizrate auf die nächste Temperatur erhitzt und wiederum vermessen. Dieser Prozess wurde bis zu einer Endtemperatur wiederholt, bei der sich keine weiteren Veränderungen in den Diffraktogrammen zeigten. Die Auswertung setzt denselben Datensatz, wie für die isothermen Temperungen voraus. Dieser wurde

auf die gleiche Art und Weise erstellt. Die Kurvenverläufe $\ln(I/I_0)$ vs. $1/T$ wurden mit Programm *Origin* grafisch dargestellt und mit der Arrhenius-Gleichung ausgewertet.

7.1.7 Röntgenbeugungsmethoden

Für Beugungsuntersuchungen standen ein *D8 Advanced* der Firma *Bruker AXS* mit Θ - Θ -Goniometer in Reflektionsgeometrie und ein *STADI-P* der Firma *STOE* mit 2Θ - ω -Goniometer in Transmissionsgeometrie zur Verfügung.

An dem ersten Gerät wurden die orientierten Einkristalldiffraktogramme erstellt. Da das Gerät über einen Goebelspiegel verfügt, wurde weder ein primärer noch sekundärer Monochromator verwendet. Die verwendete Cu-K Strahlung ist durch den Spiegel auf K_α monochromatisiert. Als Divergenz-, Streustahl- und Detektorblende wurde eine Spaltblende mit einer Höhe von 0.6 mm eingesetzt. Die T-T-Geometrie des Goniometers verlangt keine weitere Präparation der Probe. Sie wurde lediglich aus Vergleichsgründen während der Messung auf eine Stück Silizium gelegt. Für die Untersuchung der interkalierten Proben wurde eine Heizkammer verwendet. Durch das in ihr herrschende Vakuum konnten die Proben ohne Gefahr durch Oxidation vermessen werden.

Das zweite Gerät wurde für die Untersuchung polykristalliner Volumenmaterialien verwendet. Die Transmissionsgeometrie benötigt eine Präparation der Probe auf einem Flachpräparateträger. Dabei wurde die Probe durch einen Klebefilm fixiert. Das *STADI-P* arbeitet ebenfalls mit Cu-K Strahlung, die durch einen primären Germaniummonochromator auf die Wellenlänge K_α begrenzt wird. Als Detektor wurde ein ortsempfindlicher Detektor mit einer Öffnung von $5^\circ 2\theta$ verwendet.

7.1.8 Rasterkraftmikroskopie

Für die Rasterkraftmikroskopie wurde ein *AFM Autoprobe Cp* der Firma *Park Scientific* verwendet. Die Proben wurden in einem Raster mit einer maximalen Fläche von $5 \times 5 \mu\text{m}$ untersucht. Dabei wurde ausschließlich im Kontakt-Modus gemessen.

Die Darstellung der Messwerte, sowie deren Auswertung, erfolgten durch die Software *PSI ProScan Imaging Processing* der Firma *Park Scientific Instruments*. Die dreidimensionalen Darstellungen wurden mit einem Offset von $0.2 \mu\text{m}$ in der z-Achse versetzt. Gleichzeitig wurden die Messwerte mit dem Faktor 10 multipliziert. Dies gilt auch für die Darstellungen in Aufsicht.

7.1.9 Leitfähigkeitsmessungen

Die Messung der Leitfähigkeit für diese Arbeit erfolgte an einem *Physical Properties Measurement System (PPMS)* der Firma *Quantum Design*.. Durch die Heliumkühlung können Temperaturen von 2 K bis 300 K realisiert werden. Die Kontaktierung erfolgte auf vorgefertigten Trägern, welche die Anschlüsse für den Strom und die Spannung zur Verfügung stellen. Auf diese wurden die Kristalle mit einem Phenolharz befestigt, der eine gute thermische Leitfähigkeit besitzt, jedoch ein Isolator ist. Die Kontakte auf dem Kristall wurden mit 0.1 mm dickem Platindraht hergestellt, welche mit Leitgraphit montiert wurden. Die Platindrähte wurden auf dem Träger mit Leitsilber festigt, wodurch sie mehrmals verwendbar waren.

7.2 Titandiselenid TiSe_2

7.2.1 Vor der Interkalation

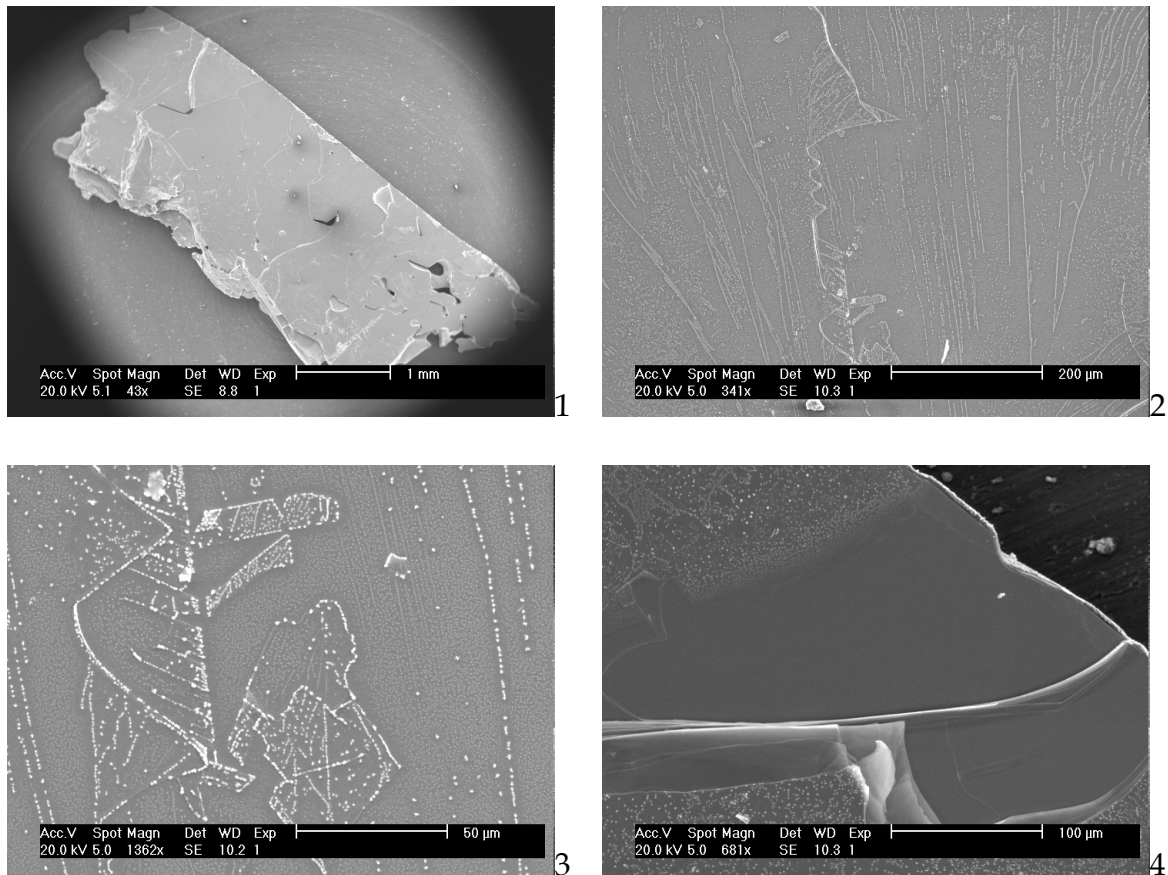


Abbildung 7-1

REM-Bilder des Kristalls aus dem Ansatz T4. Blick auf eine frische Spaltfläche.

Der Kristall aus dem Ansatz T4 zeigt sich unter dem Lichtmikroskop makellos. Im Elektronenmikroskop hingegen erkennt man verschiedene Defekte. Die Abmessungen des Kristalls betragen etwa 4 mm für die Länge und 2 mm für die Breite. Der Kristall hat eine rechteckige Gestalt. Auffällig ist eine lange, nahezu gerade Kante, an welcher der Kristall wahrscheinlich an der Ampullenwand haftete. Der Kristall weist Löcher bzw. Hohlräume auf. Auf die mögliche Entstehung dieser „Freiräume“ wird im Abschnitt 7.4.1 eingegangen. In dem Kapitel wird gezeigt, dass diese Löcher oder Hohlräume nicht ganz durch den Kristall hindurchgehen müssen und oftmals nicht auf der Oberfläche sichtbar sind.

Die Spaltfläche weist zum Teil feine Strukturen an der Oberfläche auf (Abbildung 7-1-2/3). Bei weiterer Vergrößerung erkennt man, dass es sich um die Anordnung von kleinen Kristallen handelt. Eine Analyse der Röntgenfluoreszenzdaten aus einer Vergleichsmessung zwischen der freien Oberfläche und der besetzten

Oberfläche des Kristalls (Abbildung 7-1-4) ergibt, dass es sich bei den Kristallen um Selen handelt. Die Selenkristalle befinden sich wahrscheinlich an den Korngrenzen, d.h. sie heben diese hervor. Auf diese Weise erhält man einen Einblick in die Domänenstruktur des Kristalls.

Aus Abbildung 7-1-4 wird deutlich, dass nicht die gesamte Spaltfläche mit den Selenkristallen überzogen ist. Aufgrund der hohen Zahl der Selenkristalle auf dieser Schicht ist die Wechselwirkung zwischen den Schichten geschwächt, so dass die Spaltung des Kristalls an dieser Stelle erfolgte.

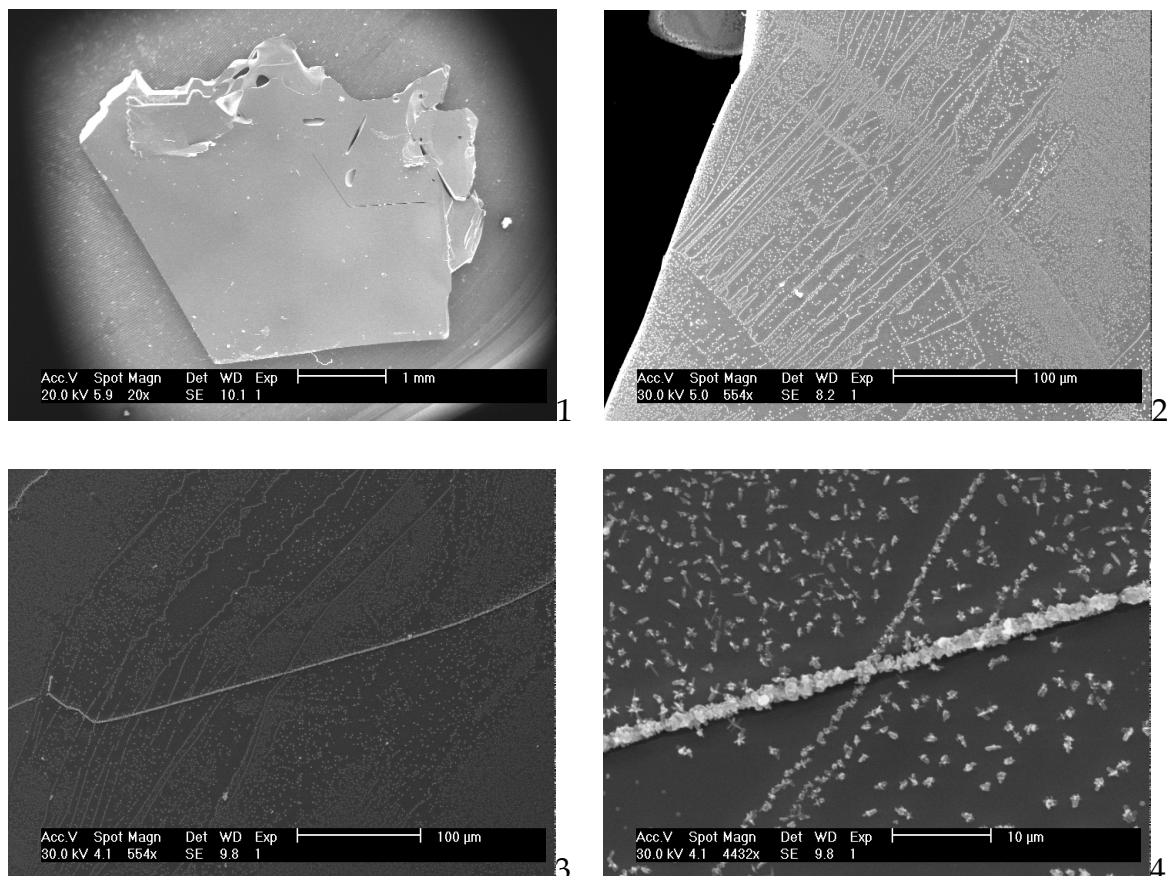
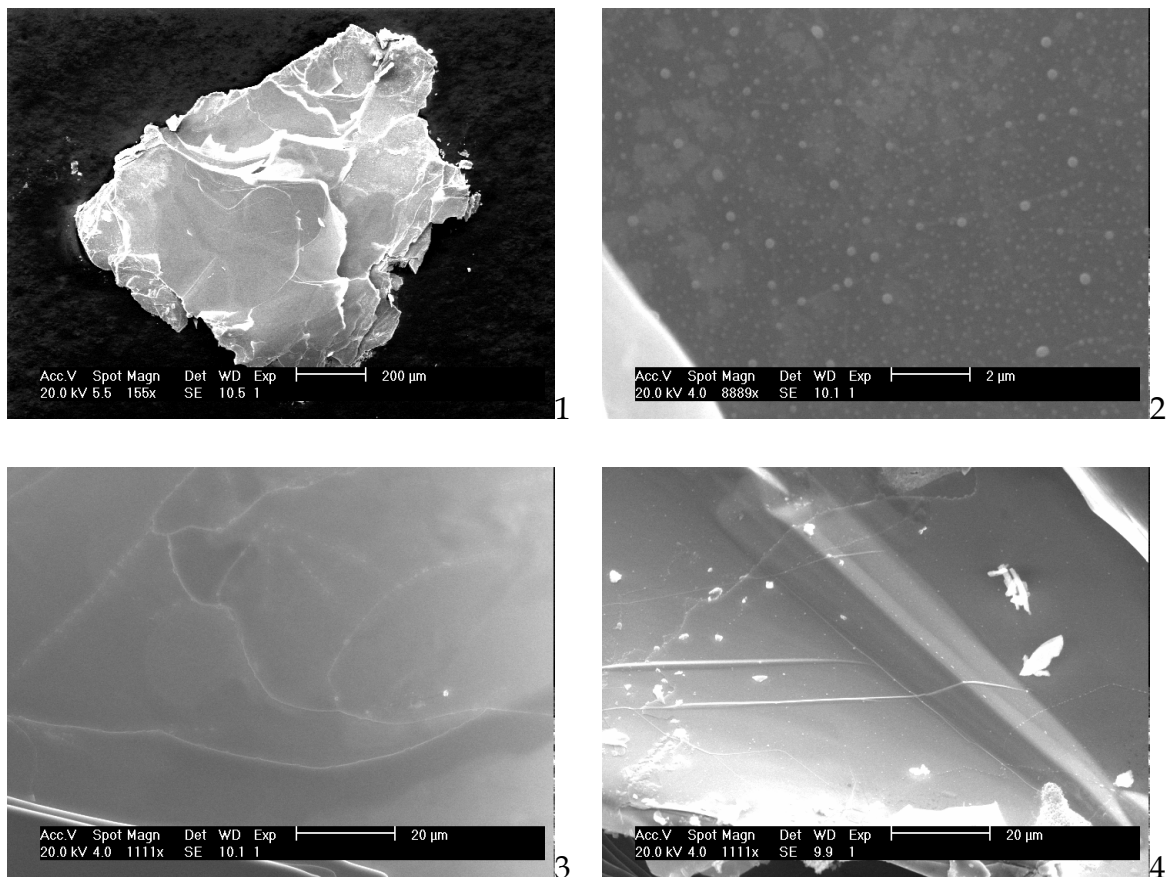


Abbildung 7-2

REM-Bilder des Kristalls aus dem Ansatz T7. Blick auf eine frische Spaltfläche.

Auch der Kristall aus dem Ansatz T7 (Dimensionen ca. 2 x 2 mm) zeigt sich unter dem Lichtmikroskop als perfekter Einkristall. Im Elektronenmikroskop werden ausgeprägte Strukturen gefunden (Abbildung 7-2-1). Die Spaltfläche, die diesmal nahe der Oberfläche des Kristalls lag, weist ebenfalls den Belag aus Selenkristallen (Abbildung 7-2-2) auf. Zusätzlich erkennt man stärkere Linien, die nicht in das vorherige Muster passen (Abbildung 7-2-3/4).

Auch diesen Kristall durchlaufen mehrere Löcher und Hohlräume. In der linken oberen Ecke des Kristalls in Abbildung 7-2-1 ist sehr gut zu erkennen, wie ein zweiter Kristall auf der Oberfläche des ersten wächst.

**Abbildung 7-3**

REM-Bilder des Kristalls aus dem Ansatz T8. Blick auf eine frische Spaltfläche.

Auch der Kristall aus dem Ansatz T8 erscheint im Elektronenmikroskop völlig anders als erwartet. Obwohl auch dieser unter dem Lichtmikroskop ein makellooses Bild abgibt, zeigt er im Elektronenmikroskop einen ungleichmäßigen Habitus (Abbildung 7-3-1). Die Spaltfläche ist nicht eben, sondern auseinander gezogen und zum Teil abgerissene Schichten prägen die Fläche. Die Oberfläche dieser Schichten ist ebenfalls zum Teil mit Selenkristallen belegt. An glatten Flächen können die Selenkristalle und die daraus entstanden Muster in den darunter liegenden Schichten erkannt werden (Abbildung 7-3-2/3). Durch die Deckschicht hindurch erkennt man auch ein fleckiges Muster. Dieses Muster verschwindet, wenn man den Ausschnitt über den BSE-Detektor betrachtet. Somit handelt es sich bei den dunklen und hellen Flecken ebenfalls um Titan und Selen, aber in einer anderen Dichte oder Orientierung zum Detektor.

Ähnlich wie in einigen Oberflächenbereichen der Probe T7 werden dünne Linien gefunden, die als Selenadeln, die auf der Oberfläche gewachsen sind, identifiziert wurden. Sie sind fest mit der Oberfläche verbunden, wie der Knick in Abbildung 7-3-4 zeigt.

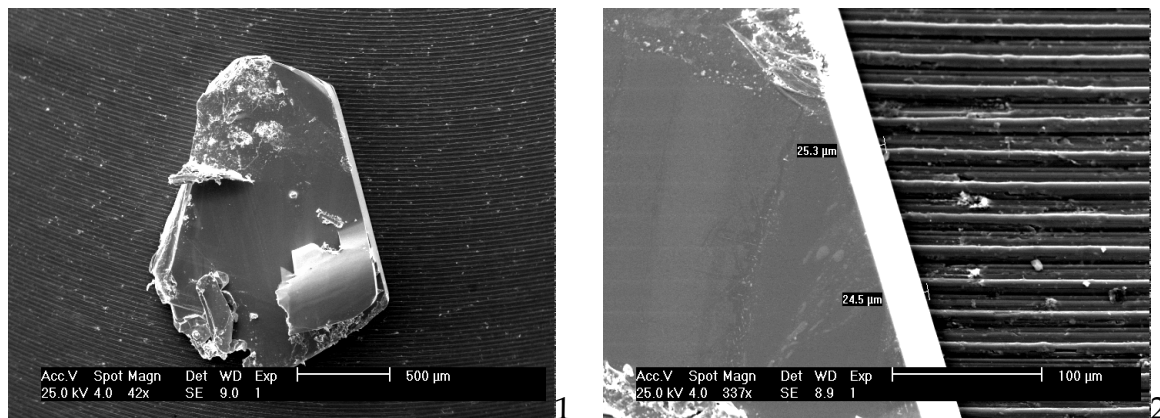


Abbildung 7-4
REM-Bilder des Kristalls aus dem Ansatz OG1C. Blick auf eine frische Spaltfläche.

Der Kristall aus der kalten Zone des Ansatzes OG1 (Abbildung 7-4-1) ist ebenfalls mit Kantenlängen von 1 mm und 0.5 mm sehr klein, und daher ist das Spalten eines solchen Kristalls kompliziert, was die leichten Deformierungen an den Ecken des Kristalls erklärt.

Dieser Kristall zeigt ansatzweise einen hexagonalen Habitus, wobei eine Ecke nach innen gekippt ist. Eine besonders gerade Kante deutet darauf hin, dass diese an einer Unterlage befestigt war. Die Spaltfläche ist abgesehen von den durch die mechanische Belastung verursachten Verformungen unbeschädigt und weist keine Löcher oder Vertiefungen auf. Allerdings sind kleine Selenkristalle vorhanden, und in den darunter liegenden Schichten sind wiederum hellere Flecken zu erkennen (Abbildung 7-4-2).

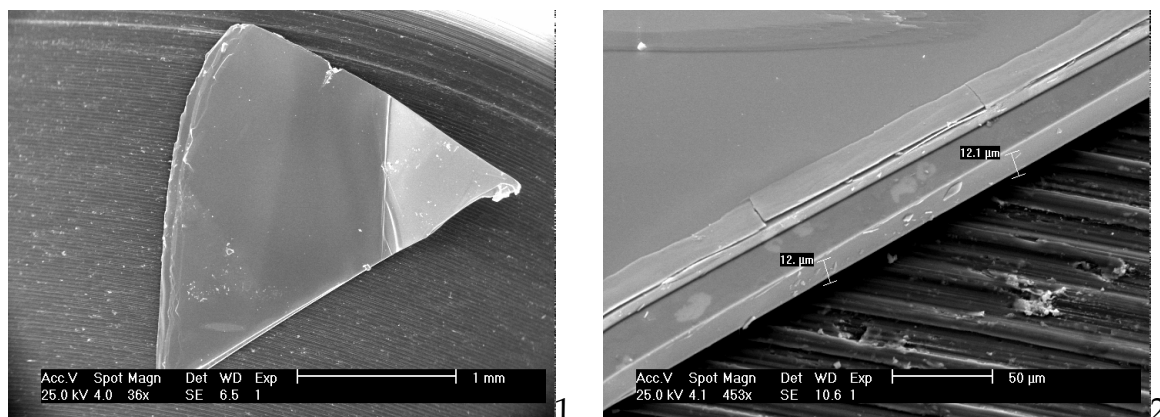


Abbildung 7-5
REM-Bilder des Kristalls aus dem Ansatz OG1H. Blick auf eine frische Spaltfläche.

Der Kristall OG1H stammt aus der heißen Zone des Ansatzes OG1. Die Winkel zwischen den drei Kristallkanten betragen ca. 60° und bilden ein nahezu gleichschenkliges Dreieck (Abbildung 7-5-1). Die Spaltfläche ist eben und unversehrt, abgesehen von einem „Eselsohr“, welches auf mechanische Einflüsse zurück zu führen ist. Es sind keine Ablagerungen von Selen zu erkennen, wohl

aber einige hellere Flecken in tieferen Schichten (Abbildung 7-5-2). Die Kanten sind zum größten Teil glatt und gleichmäßig mit leichten Verschmutzungen an einigen Stellen.

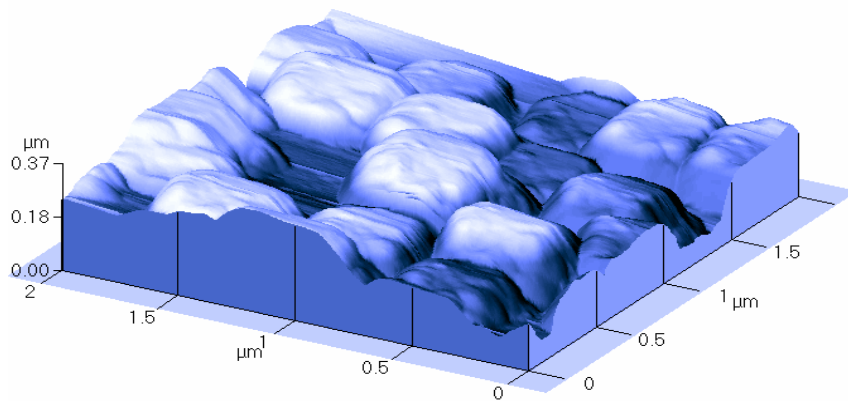


Abbildung 7-6
3D Darstellung der Selenbelegung. AFM-Messung der Spaltfläche des Kristalls T4 bei 25facher Vergrößerung der z-Achse.

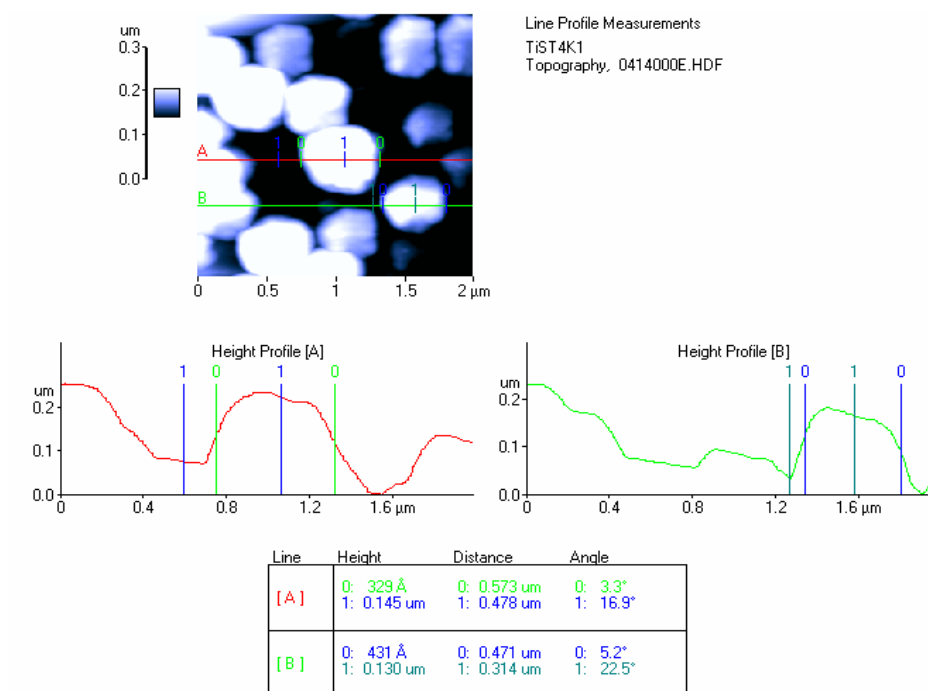


Abbildung 7-7
Höhenprofilanalyse der Spaltflächenstruktur des Kristalls T4.

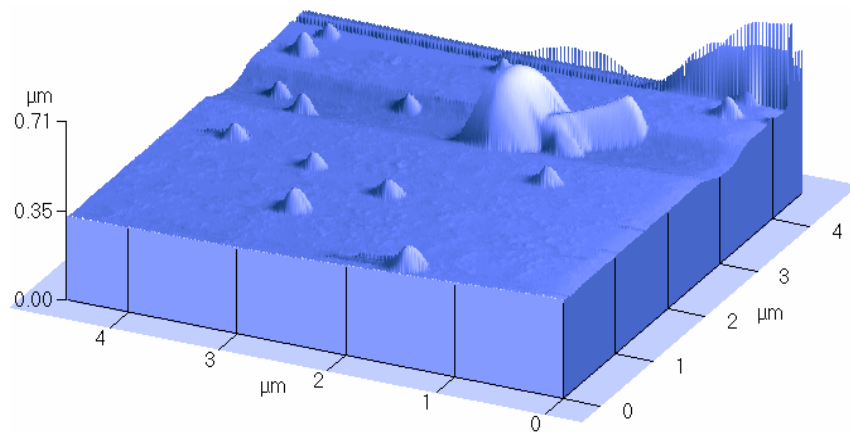


Abbildung 7-8
3D Darstellung einer AFM-Messung der Spaltfläche des Kristalls OG1H bei 25facher Vergrößerung der z-Achse.

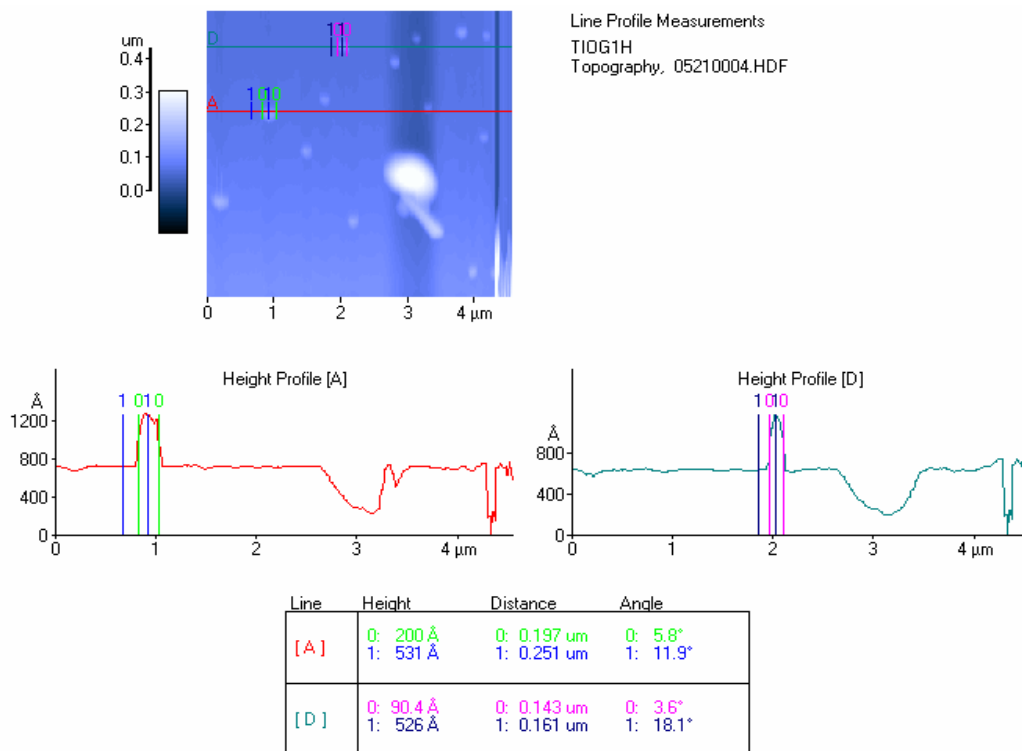


Abbildung 7-9
Höhenprofilanalyse der Spaltfläche des Kristalls OG1H.

Mit dem AFM wurden die Selenkristalle auf der Spaltfläche des Kristalls T4 genauer untersucht (Abbildung 7-6). Die kantigen Strukturen der Selenkristalle erscheinen im AFM als halbkugelförmige Objekte. Die Höhenprofilanalyse (Abbildung 7-7) ergibt eine Höhe von 30-50 nm bei einer Ausdehnung von ca. 500 nm. Die Werte gelten allerdings nur für diesen Bereich. Wie schon auf den REM-Bildern zu erkennen ist, variiert die Kristallitgröße von Ort zu Ort (Abbildung 7-2-4). Ein Beispiel für eine von Defekten und Selenkristallen freie Spaltfläche wurde bei Probe OG1H gefunden. In der dreidimensionalen Darstellung der Oberfläche

(Abbildung 7-8) sind nur Staubablagerungen (20 nm hoch und breit) auf einem sonst ebenen Untergrund sichtbar.

Andere Auffälligkeiten der Titandiselenidkristalle konnten bei den AFM-Untersuchungen nicht beobachtet werden.

Für TiSe_2 wird bei 202 K ein Phasenübergang von **b**- TiSe_2 zu **a**- TiSe_2 gefunden⁸². Die Temperatur des Phasenübergangs ist von der Stöchiometrie abhängig. Für selbstinterkalierte Proben $\text{Ti}_{1+x}\text{Se}_2$ nimmt die Übergangstemperatur mit steigendem x ab.

Die Phasenumwandlung macht sich in der Leitfähigkeit von TiSe_2 bemerkbar. Sie durchläuft bei der Umwandlungstemperatur ein Maximum. Bei nichtstöchiometrischen Proben $\text{Ti}_{1+x}\text{Se}_2$ verschiebt sich das Maximum zu tieferen Temperaturen und die Intensität des Maximums nimmt ab.

Dieses zeigt sich auch bei der Messung der Leitfähigkeit der Einkristalle (Abbildung 7-10).

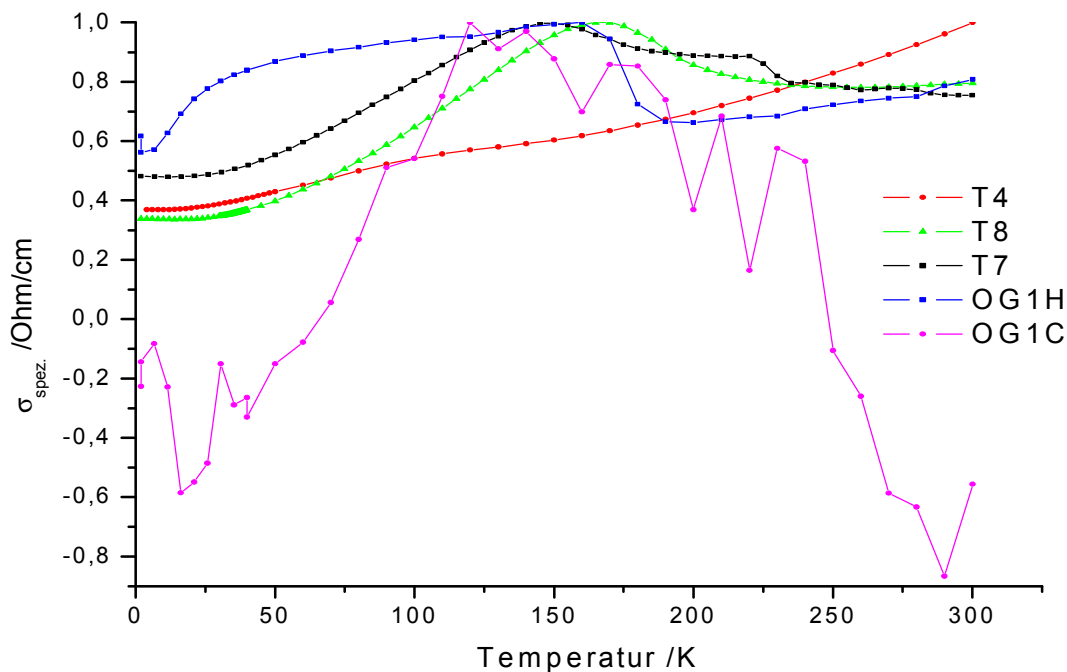


Abbildung 7-10

Verlauf der normierten spezifischen Widerstände der TiSe_2 -Kristalle mit der Temperatur.

Zwar wird für alle TiSe_2 -Kristalle ein Maximum in der s vs. T Kurve gefunden, welches einem Phasenübergang entsprechen könnte. Die Maxima in den s vs. T Kurven sind sehr breit und für die meisten Proben liegen die Werte s_{max} im Bereich von 170 K (Tabelle 7-1). Für den Kristall aus der Probe T4 ist diese Temperatur deutlich niedriger, was auf erhebliche Verunreinigungen schließen lässt (siehe Kapitel TMDC).

Probe	T4	T7	T8	OG1H	OG1C
Übergangs-T. / K	105	170	170	175	

Tabelle 7-1

Temperaturen, bei denen das Maximum des Phasenübergangs auftritt.

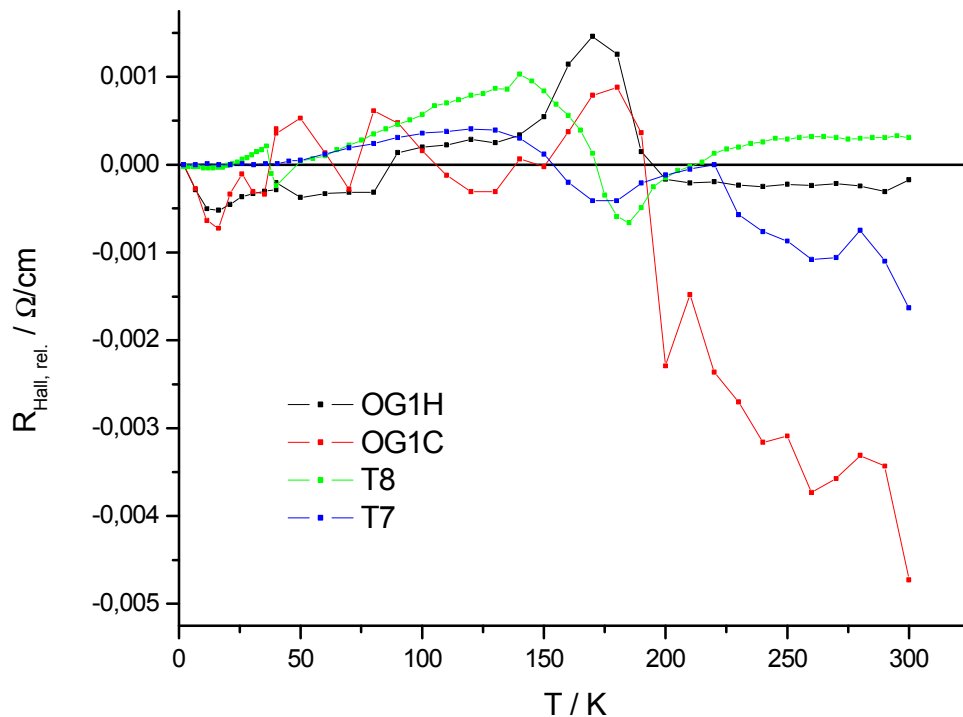


Abbildung 7-11

Verlauf des relativen Hall-Koeffizienten der TiSe_2 -Kristalle mit der Temperatur.

In Abbildung 7-11 ist die Änderung des relativen Hall-Koeffizienten mit der Temperatur für die verschiedenen Kristalle dargestellt. Die Verläufe weisen alle eine Änderung des Majoritätsladungsträgers auf. Die Temperaturen für diesen Wechsel sind in Tabelle 7-2 zusammengestellt. Für den Kristall T4 wurde der Hall-Koeffizient nicht bestimmt.

Probe	T4	T7	T8	OG1C	OG1H
Nulldurchtritt / K		154	171	192	195

Tabelle 7-2

Temperaturen, bei denen die Kurve des Hall-Koeffizienten die Nulllinie durchschreitet.

Bis auf die Probe T8 haben alle Proben bei Temperaturen oberhalb der Phasenumwandlung einen negativen Hallkoeffizient, so dass mehr Elektronen als Ladungsträger zur Verfügung stehen als Löcher. Die Zahl dieser Ladungsträger gleicht sich bis zum Punkt der Phasenumwandlung kontinuierlich an. Die Probe T8 hat bei Temperaturen oberhalb von 210 K Löcher als Majoritätsladungsträger.

Von 210 K bis zum Phasenübergang übernehmen Elektronen einen immer größer werdenden Anteil des Ladungstransports.

Die Phasenumwandlung bindet freie Elektronen, so dass positive Löcher nun den größeren Teil des Ladungstransportes übernehmen. Die Zahl der freien Ladungsträger nimmt mit sinkenden Temperaturen ab. Bei Temperaturen unterhalb von 100 K wechselt noch einmal der Majoritätsladungsträger. Der Verlauf der spezifischen Widerstände gibt keine Hinweise auf eine weitere Phasenumwandlung. Der Wechsel kann aber auch durch andere Effekte, wie z.B. die Ausbildung von charge density waves etc., hervorgerufen werden.

Die Pulverdiffraktogramme der Vorprodukte für die Proben T7 und T8 lassen sich vollständig auf Basis von TiSe_2 erklären. Im Pulverdiffraktogramm der Probe T4 kann ein Reflex nicht mit TiSe_2 erklärt werden. Es handelt sich um TiSe , wobei die Verunreinigung jedoch unter 1 % liegt.

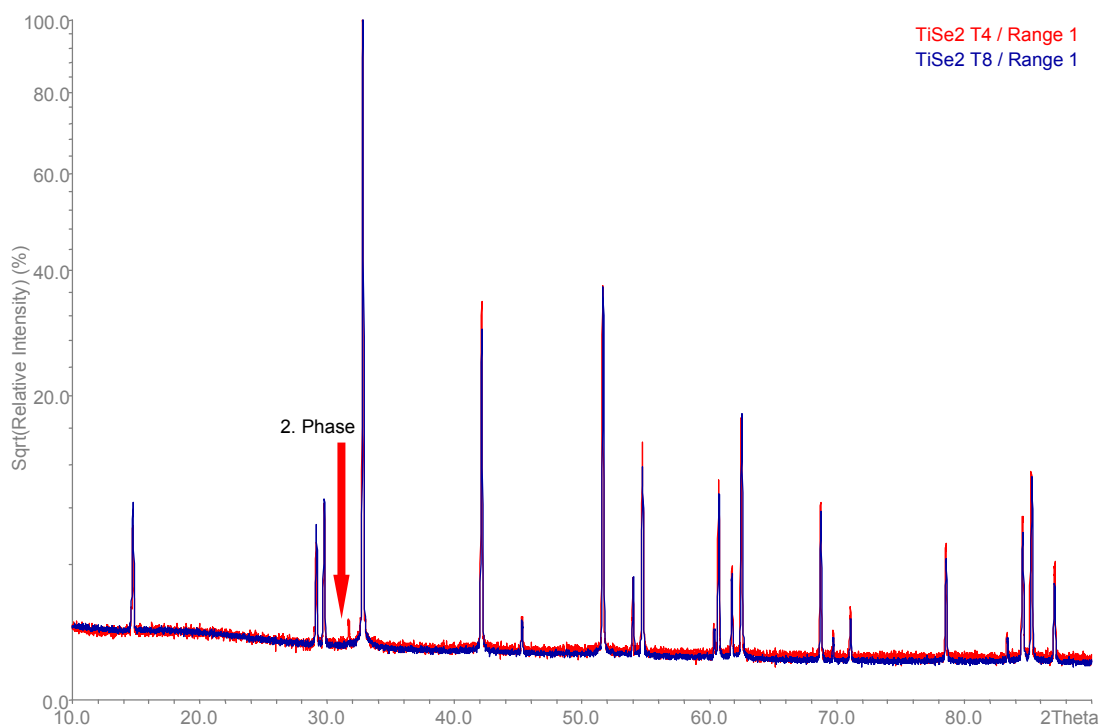


Abbildung 7-12

Pulverdiffraktogramme der Vorprodukte für die Proben T4 und T8. Der Pfeil kennzeichnet den Reflex der 2. Phase in der Probe T4.

Die EDRFA an den Einkristallen ergeben eine Abweichung von der idealen 1:2 Zusammensetzung von bis zu 4 %. Die Eigeninterkalation des Titans bei der Präparation ist bekannt⁸² und hier mit Sicherheit nicht ausgeblieben. In den Pulverdiffraktogrammen der gemörserten Einkristalle aus den jeweiligen Ansätzen finden sich jedoch keine sichtbaren Anzeichen für diese Eigeninterkalation. Lediglich in Pulverdiffraktogrammen der Produkte der heißen Zone

finden sich erwartungsgemäß mehrere Verunreinigungen, wie z.B. TiI_2 . Sie liegen aber ebenfalls als Volumenmaterial vor.

Trotz der Phasenreinheit der Proben finden sich in den OED der Kristalle Reflexe, die nicht zum TiSe_2 gehören. Wertet man diese als (00l)-Reflexe einer interkalierten TiSe_2 -Phase, so zeigen alle Nebenphasen eine längere c-Achse als 1T- TiSe_2 mit 6.01 Å. In Tabelle 7-3 sind die Längen der c-Achsen für die in den Kristallen gefundenen Phasen zusammengestellt.

Probe	1T- TiSe_2	1. Nebenphase	2. Nebenphase	3. Nebenphase
T4	6.00	6.26	6.62	
T7	6.01	6.64	6.74	7.58
T8	6.00			
OG1C	6.01	6.63	7.44	
OG1H	6.01	11.62	13.28	

Tabelle 7-3

Länge der c-Achsen in Å der in den TiSe_2 -Kristallen gefundenen Phasen.

Die Werte für die c-Achsen für 1T- TiSe_2 liegen im Bereich der Literaturwerte (Abbildung 7-13). Das Aspektverhältnis der von I. Oftedal, A. Borghesia und D. Huntley beschriebenen Strukturen liegt bei exakt $c/a = 1.697$. Die von S. Kikkawa und P. Ehrlich gefundenen Achsenlängen ergeben ein abweichendes Verhältnis von $c/a = 1.70$ bzw. $c/a = 1.60$. Die in den Kristallen gefundenen Längen für die c-Achsen lassen sich alle in dem Bereich einordnen, der von I. Oftedal, A. Borghesia und D. Huntley beschrieben wird, so dass das Aspektverhältnis gewahrt bleibt.

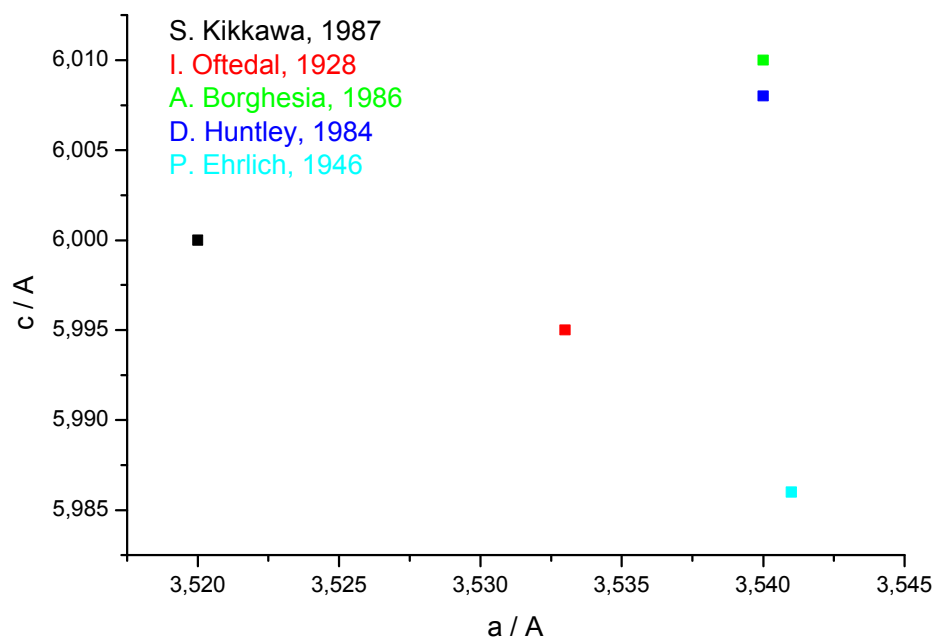


Abbildung 7-13

Literaturwerte für die Achsen der 1T-Elementarzelle des TiSe_2 von S. Kikkawa¹⁴³, I. Oftedal¹⁴⁴, A. Borghesia¹⁴⁵, D. Huntley¹⁴⁶ und P. Ehrlich¹⁴⁷.

Die Proben T4 und T8 zeigen keine oder nur sehr geringe Eigeninterkalation. Die anderen drei Proben enthalten bei c-Achsen von 6.005 bis 6.012 zusätzlich Titan in den Schichtlücken.

Bis auf die Probe T8 zeigen alle mindestens eine Nebenphase. Die Nebenphasen werden durch die Eigeninterkalation des Titans gebildet. Sie entsprechen also *staging models* des mit Titan interkalierten $1\text{T-Ti}_{1+x}\text{Se}_2$. Für die Existenz der *staging models* spricht auch das Auftreten von gleichlangen c-Achsen in den verschiedenen Phasen. So tritt in den Proben T4, T7 und OG1C ein Gitterparameter von ca. 6.6 Å, und in den Proben T7 und OG1C von ca. 7.5 Å auf.

In der Probe OG1H weisen die Nebenphasen deutlich größere Werte für die c-Achse auf.

7.2.2 Die Interkalation

Bei der elektrochemischen Interkalation wurde die Probe OG1H mit der CC-Methode untersucht. Alle anderen Proben wurden mit der *GIT-Technique* untersucht. In Tabelle 7-4 sind die Parameter für die Interkalation von OG1H zusammengestellt. Die Parameter für die Interkalationen nach der *GIT-Technique* sind in Tabelle 7-5 aufgeführt.

Probe	OG1H
Masse / g	0.00085
Fläche / m^2	$2.79 \cdot 10^{-6}$
Umfang / m	$5.32 \cdot 10^{-3}$
Konstantstrom / A	$1 \cdot 10^{-6}$
Interkalationsdauer / s	409743
Endgrad der Interkalation	1.0

Tabelle 7-4

Proben- und Messparameter für die Interkalationen nach der *constant current method*.

Probe	T4	T7	T8	OG1C
Masse / g		0.00321	0.00078	0.00060
Fläche / m^2	$8.27 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-7}$	$1.06 \cdot 10^{-6}$
Umfang / m	$1.34 \cdot 10^{-2}$		$3.29 \cdot 10^{-3}$	$4.14 \cdot 10^{-3}$
Messpunkte	37	8	5	10
Punktintervall / x	0.015	0.05	0.1	0.05
Konstantstrom bis Messpunkt / A	-	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Anzahl GITT Impulse / Messpunkt	1	5	2	3
Impulsstrom / A	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Impulsdauer / s	30	20	20	20
Relaxationskriterium	Steigung	Zeit	Zeit	Zeit
Relaxationszeit / s	18000	18000	14700	14700
Endgrad der Interkalation	0.58	0.4	0.5	0.4

Tabelle 7-5

Proben- und Messparameter für die Interkalationen nach der *GIT-Technique*.

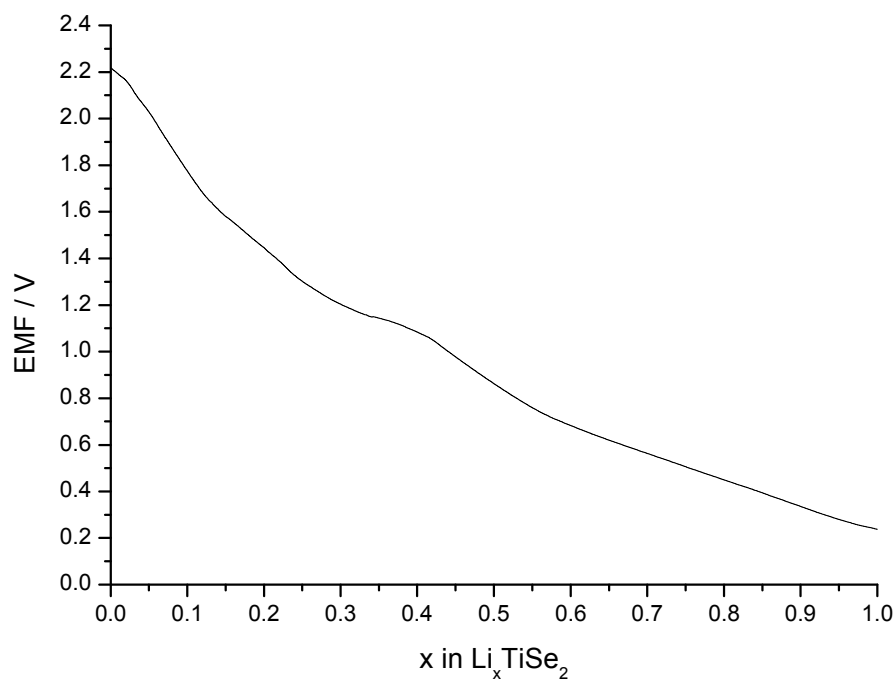


Abbildung 7-14

Verlauf des Potentials vs. dem Interkalationsgrad für die Probe OG1H.

Die Interkalation der Probe OG1H nach der *constant current method* wurde mit einem Strom von $1 \mu\text{A}$ durchgeführt. Alle fünf Sekunden wurde ein Datenpunkt aufgenommen. Im Verlauf des Potentials (Abbildung 7-14) erkennt man zwei Plateaus bei $x \approx 0.2$ und $x \approx 0.5$, die einen zweiphasigen Bereich kennzeichnen. Eine genauere Aussage über die Lage der Plateaus erhält man durch die Ableitung des Interkalationsgrades nach dem Zellpotential (Abbildung 7-15). Die Ableitung macht nur Sinn, wenn man sie nicht aus jedem einzelnen Datenpunkt bildet, da

die Unterschiede zwischen diesen zu gering sind. Es wurde daher in diesem Fall die Ableitung zwischen jedem 1500. Datenpunkt gebildet, da die Zahl der Datenpunkte bei über 100.000 Punkten lag. Bei diesem Vorgehen sind die Änderungen in der Steigung deutlich zu erkennen. Bei kleinen Interkalationsgraden wurden zwei weitere Maxima beobachtet. Die Maxima wurden mit einer Gaußfunktion angepasst, wobei der Schwerpunkt der Kurve den Interkalationsgrad kennzeichnet, bei dem der Stabilitätsbereich des zweiphasigen Plateaus verlassen wird. In der Kurve treten die Maxima bei $x = 0.04$, $x = 0.08$, $x = 0.21$ und $x = 0.48$ auf. Bei diesen Interkalationsgraden sind die Gastatome innerhalb des Wirtsgitters hoch geordnet. Diese Ordnung ermöglicht die erhöhten Diffusionskonstanten für die nachfolgenden Gastatome.

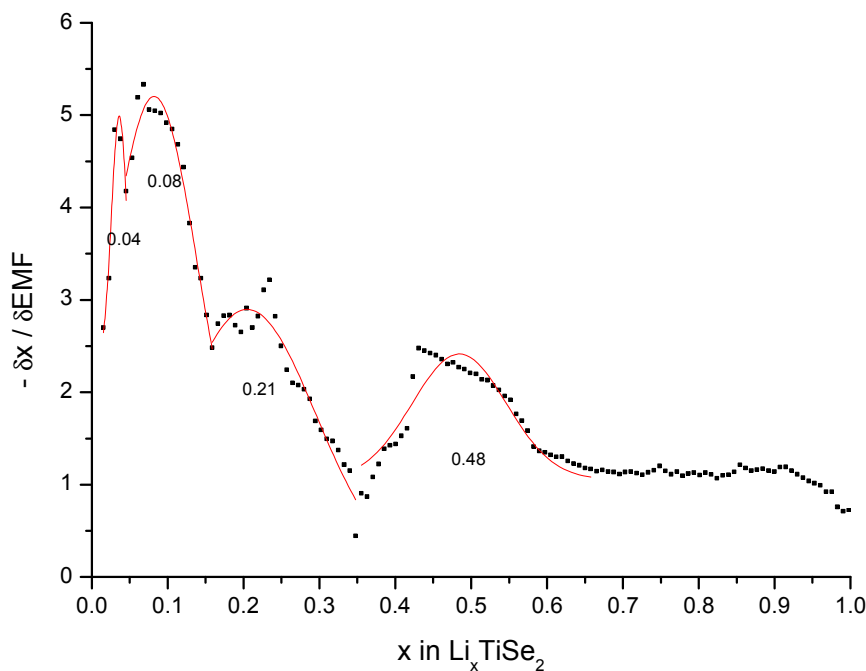


Abbildung 7-15

Auftragung der Steigung $Dx/DEMf$ vs. Interkalationsgrad für die Probe OG1H. Die Maxima wurden mit einer Gaußfunktion angepasst.

Die Messungen nach der *GIT-Technique* wurden nicht bis zur vollständigen Interkalation durchgeführt. Die Proben wurden durch einen konstanten Strom bis zu definierten Interkalationsgraden geführt. Danach relaxierte die Probe, bis die Steigung des Potentials mit der Zeit einen Grenzwert unterschreitet. Erst dann wurden einzelne „GIT-Impulse“ auf die Probe gegeben, wobei nach jedem Impuls wieder eine Relaxationsperiode eingehalten wurde. Der typische Verlauf des Potentials während solch einer Interkalation ist in Abbildung 7-16 für die Probe T8 wiedergegeben.

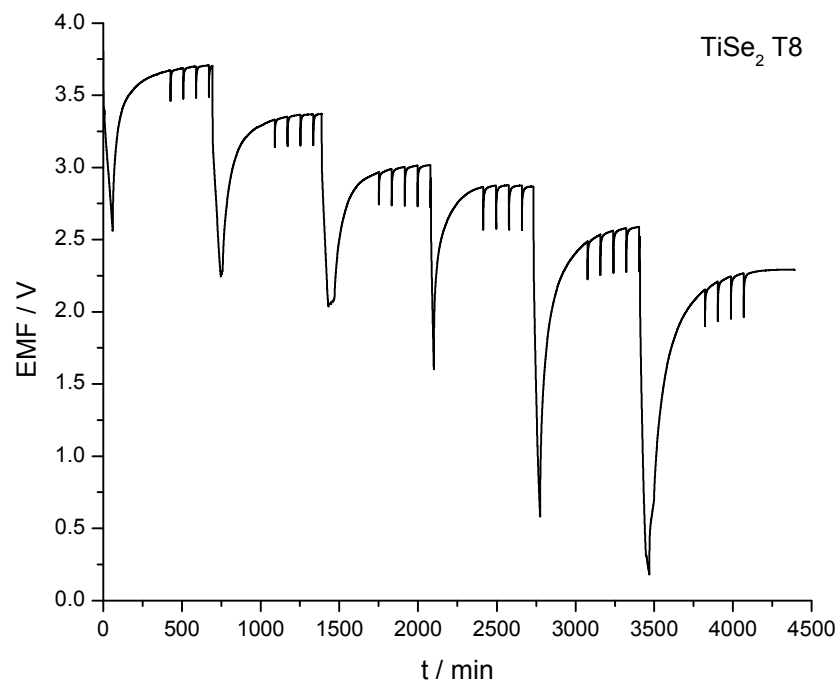


Abbildung 7-16

Verlauf des Potentials vs. Zeit für die Interkalation der Probe T8 nach der *GIT-Technique*.

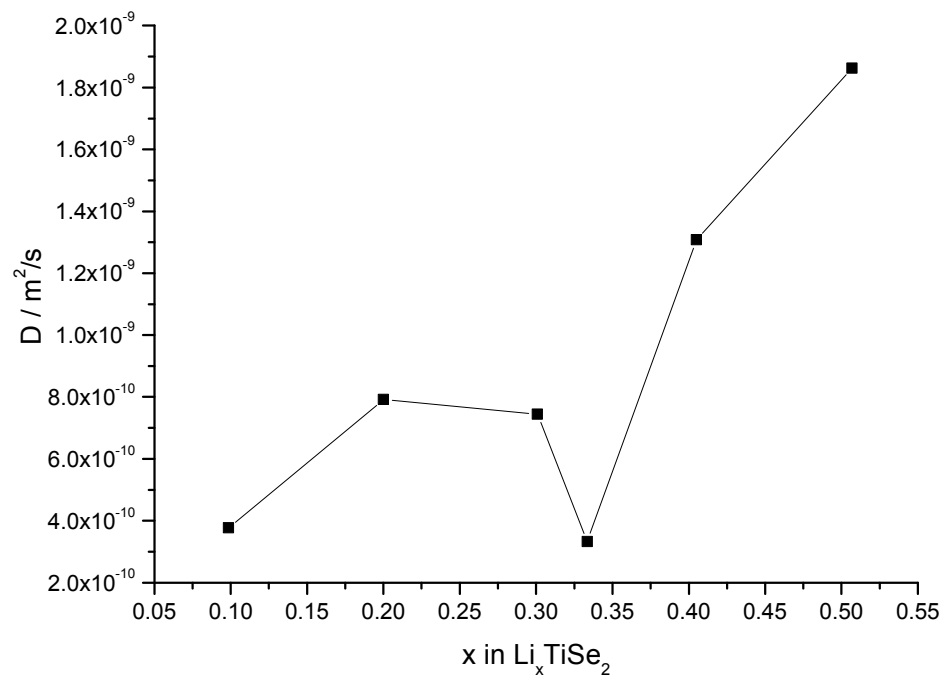


Abbildung 7-17

Die Diffusionskonstanten bei den verschiedenen Interkalationsgraden der Probe T8. Die Werte wurden aus den zweiten „GITT-Impulsen“ berechnet.

Die Diffusionskoeffizienten wurden aus den zweiten Impulsen bei den verschiedenen Interkalationsgraden berechnet und liegen in den aus der Literatur bekannten Größenordnungen⁶⁹ von 10^{-9} - 10^{-10} cm^2/s . Ein Maximum des Diffusions-

koefizienten deutet auf eine hohe Ordnung der Gastatome im Wirtsgitter hin. Dieser Punkt ist daher identisch mit demjenigen, der durch die Schwerpunkte der Glockenkurven in den CC-Messungen erhalten wird. Abbildung 7-17 zeigt den Verlauf dieser Diffusionskoeffizienten für die Probe T8. Der Verlauf weist ein Maximum bei $x \approx 0.2$ auf und bei $x \approx 0.5$ deutet sich ein zweites an. Diese decken sich mit den Ordnungspunkten aus der Interkalation nach der CC-Methode. Der Diffusionskoeffizient für das Maximum $x \approx 0.5$ ist zehnmal so groß wie der Diffusionskoeffizient für das Maximum $x \approx 0.2$. Die Schwankungen des Diffusionskoeffizienten können bis zu vier Größenordnungen betragen.

Die Ordnung der Gastionen im Wirtsgitter hat demnach einen Einfluss auf die Beweglichkeit der Gastionen, welche somit konzentrationsabhängig ist. Der Diffusionskoeffizient verändert sich dabei nicht stetig, sondern weist Maxima und Minima auf.

Bei den Interkalationen werden fünf Maxima bei folgenden Interkalationsgraden x erhalten (Tabelle 7-6).

Probe	$x \approx 0.05$	$x \approx 0.1$	$x \approx 0.2$	$x \approx 0.4$	$x \approx 0.5$
T4	0.025	0.08	0.21		0.54
T7		0.11		0.38	
T8			0.25		0.46
OG1C			0.22	0.37	
OG1H (CC)	0.04	0.08	0.21		0.48

Tabelle 7-6

Lage und Auftreten der Ausordnungspunkte bei den Li_xTiSe_2 -Kristallen.

Bei allen Proben, mit Ausnahme der Probe T7, wird ein Maximum bei $x \approx 0.2$ beobachtet. Die Maxima bei noch kleineren Interkalationsgraden treten nicht immer auf. Dies könnte an der unterschiedlichen Auflösung in x liegen, die während der Messungen erreicht wurden, d.h. das Maximum konnte nicht aufgelöst werden. Bei größeren Interkalationsgraden tritt entweder ein Maximum bei $x \approx 0.4$ oder bei $x \approx 0.5$ auf.

Korreliert man die Lage der Maxima mit den Werten für die Gitterparameter der Kristalle (Abbildung 7-18), so wird ein eindeutigerer Zusammenhang als bei den Niobseleniden erhalten.

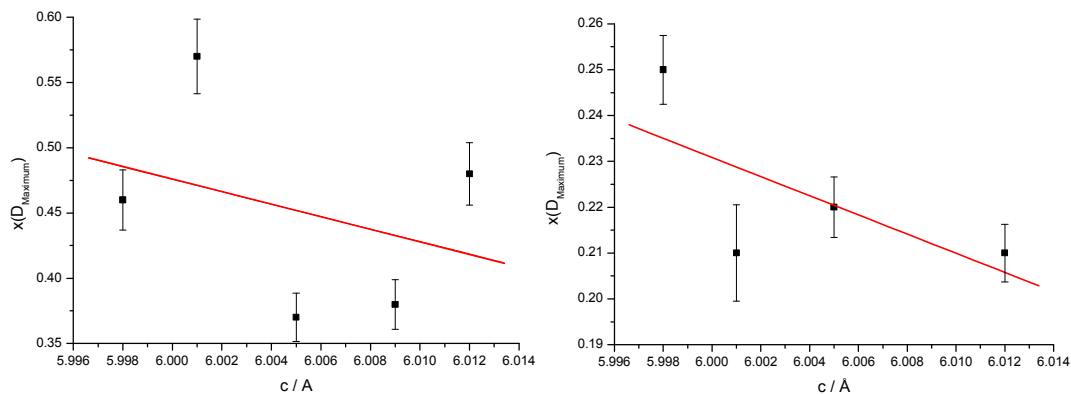


Abbildung 7-18

Die Maxima um $x \approx 0.2$ (links) und um $x \approx 0.5$ (rechts) und die Werte für die c -Achsen der Ausgangsphasen. Die Fehlerbalken zeigen eine Fehler von 5 % für die Lage des Maximums.

Tendenziell ist der Wert für x kleiner, wenn die c -Achse länger wird. Die Tendenz bleibt auch bei einem Fehler von 5 % für die Lage des Maximums erhalten. Eine lange c -Achse kann auf die Eigeninterkalation von Titan zurückgeführt werden, wodurch die Lithiummenge, die für eine Ausordnung notwendig ist, geringer ist.

7.2.3 Nach der Interkalation

Nach der elektrochemischen Interkalation erscheinen die Kristalle nicht mehr blank und glänzend. Zudem sind diese stumpf und haben eine schwarzviolette bzw. dunkelgraue Farbe. Im Elektronenmikroskop erkennt man eine völlig veränderte Oberfläche.

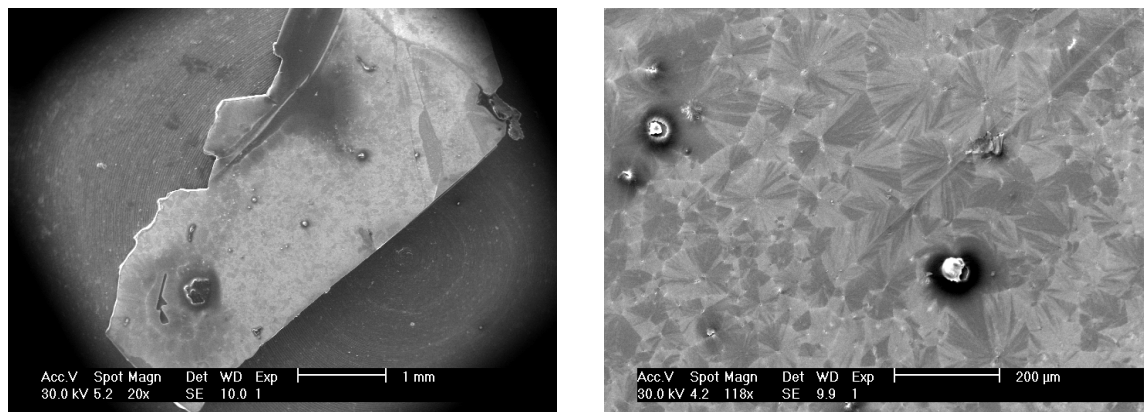


Abbildung 7-19

Oberfläche eines interkalierten Kristalls, der aus dem Elektrolyt herausgenommen und mit Ethanol gewaschen wurde.

Die Oberfläche ist durch eine Schicht mosaikartig angeordneter Nadeln bedeckt (Abbildung 7-19). An einigen Stellen erkennt man die Oberfläche unter der abgeplatzten Deckschicht. Diese Deckschicht besteht aus kristallisierten Rückständen des Elektrolyten, obwohl die Kristalle in Ethanol gewaschen wurden. Das bedeutet, dass die Reinigung mit Ethanol nach dem Interkalieren nicht effektiv genug ist.

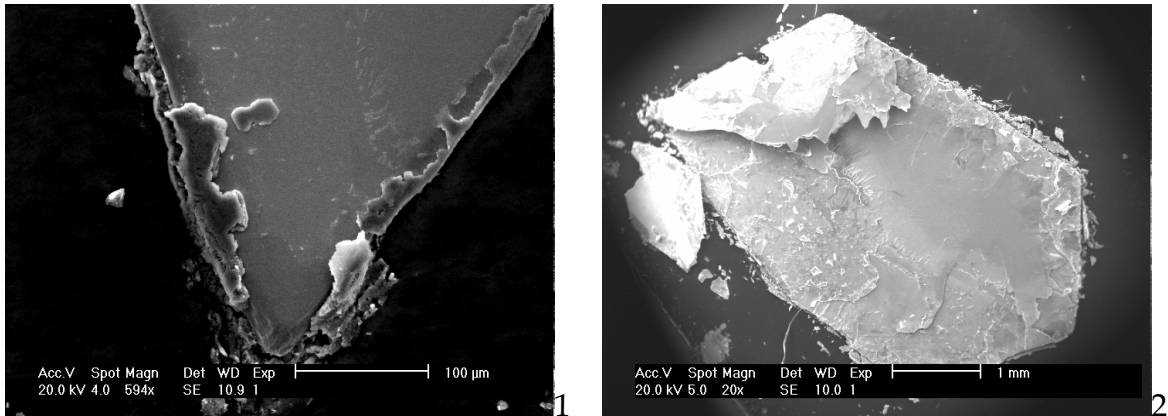


Abbildung 7-20

Abgeplatzte Deckschicht an der Oberfläche (1) und eine Spaltfläche (2) eines interkalierten Kristalls.

Um die Kristalle dennoch genau zu charakterisieren, wurde durch Spalten eine innere Fläche freigelegt. Die Spaltfläche ist sehr ungleichmäßig und zum Teil zerstört (Abbildung 7-20-2). Wo die Spaltfläche intakt ist, erkennt man helle und dunkle Bereiche. Einige Bereiche sind wellig und auftretende Linien könnten Domänengrenzen sein (Abbildung 7-21). Diese Linien oder Domänengrenzen sind mit kleinen hellen Kristalliten besetzt. Die Wellung der Oberfläche ist eventuell ein Indiz für die Interkalation, die zu mechanischen Spannungen zwischen den Domänen mit unterschiedlichen Interkalationsgraden führt. Im rechten Teil von Abbildung 7-22 treten wellenartige Strukturen auf, die über die Domänengrenzen hinwegreichen. In Abbildung 7-23-1 ist die Bruchkante eines Kristalls abgebildet. Auf allen tiefer liegenden Flächen sind helle und dunkle Bereiche zu erkennen. Solche Kontrastunterschiede deuten auf Defekte hin. In den dunklen und hellen Bereichen sind nadelförmige Strukturen zu sehen (Abbildung 7-21). Die nadelförmigen Strukturen finden sich nicht nur auf der Spaltfläche, vielmehr kann man auch die in den tieferen Schichtlücken liegenden Strukturen erkennen. Zum Teil wachsen diese nadelförmigen Strukturen durch eine Kristallitschicht hindurch. Die hellen Bereiche und die nadelförmigen Strukturen gehen entweder von der Kante des Kristalls oder einem Defekt an der Oberfläche bzw. Spaltfläche aus. (Abbildung 7-24).

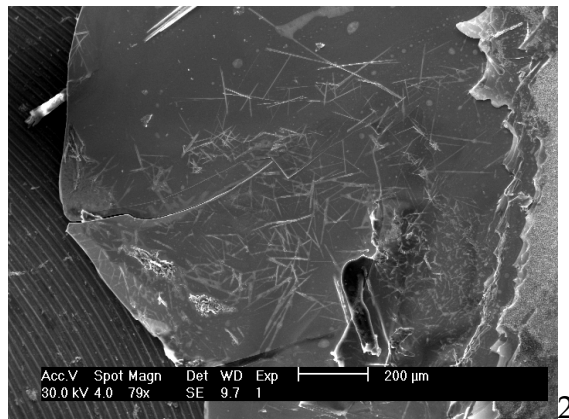
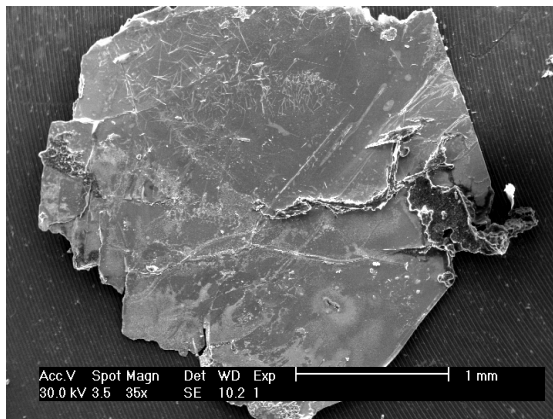


Abbildung 7-21
REM-Bilder der Spaltflächen. Man erkennt helle und dunkle Bereiche sowie nadelförmige Strukturen.

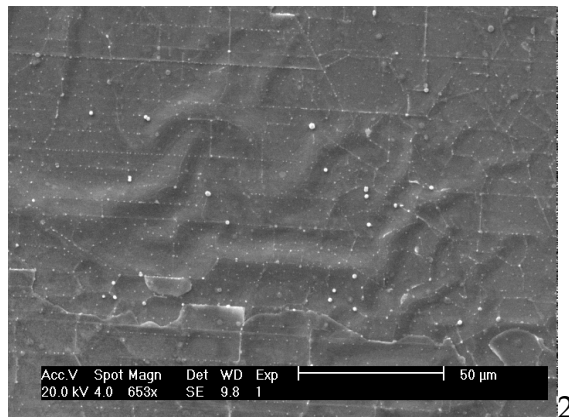
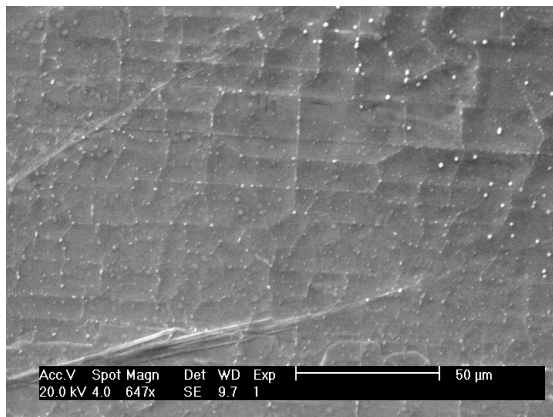


Abbildung 7-22
Gewellte Oberflächen auf einer Spaltfläche.

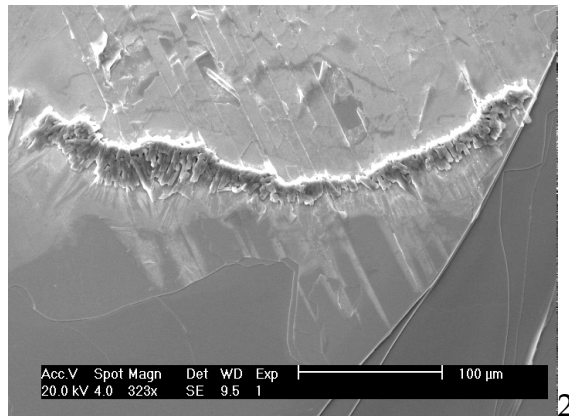
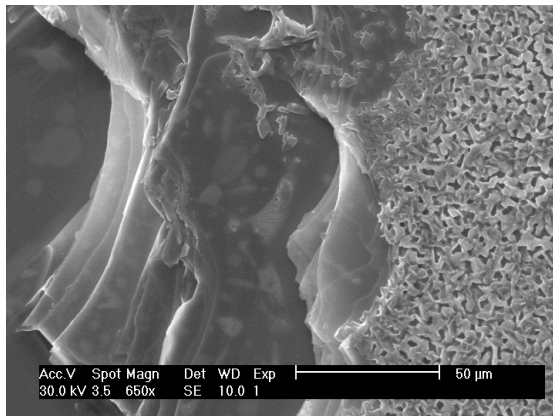


Abbildung 7-23
Blick durch die Kristallflächen hindurch auf Defekte in den tieferen Schichtlücken.

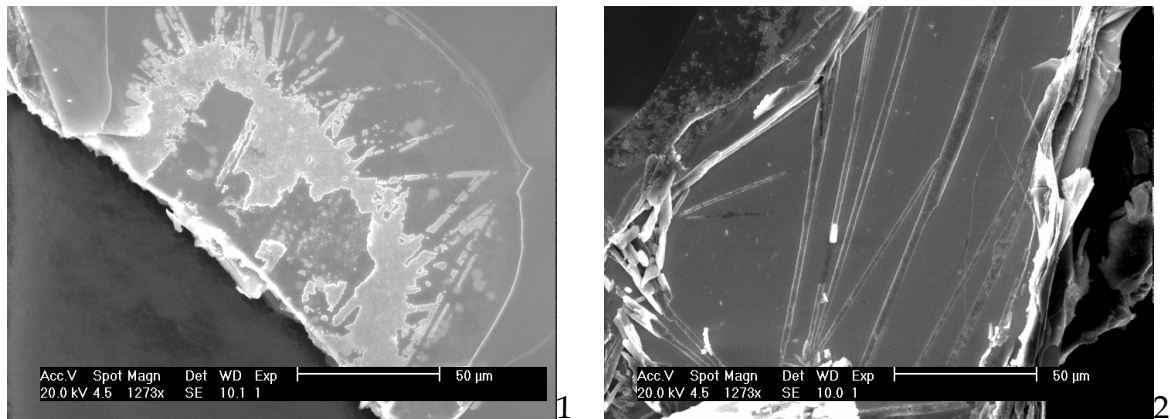


Abbildung 7-24

Nadelförmige Strukturen auf und unterhalb der Spaltfläche. In Bild 2 ist ein Teil der Oberfläche abgeplatzt, und man erkennt nadelförmige Strukturen in den tiefer liegenden Schichten.

Mit EDRFA konnte nachgewiesen werden, dass sowohl die Deckschicht, die hellen Bereiche als auch die nadelförmigen Strukturen einen hohen Anteil an Chlor und Sauerstoff enthalten. Es handelt sich dabei um auskristallisiertes Lithiumperchlorat. Im Elektronenstrahl beginnt die Nadel in Abbildung 7-25 zu erweichen und dehnt sich aus. Es bilden sich Blasen, die zerplatzen. Dabei werden Gase freigesetzt, was zu einem verrauschten Bild führt. Nach einer kurzen und heftigen Reaktion bleibt von der nadelförmigen Struktur eine verkrustete Kraterlandschaft zurück.

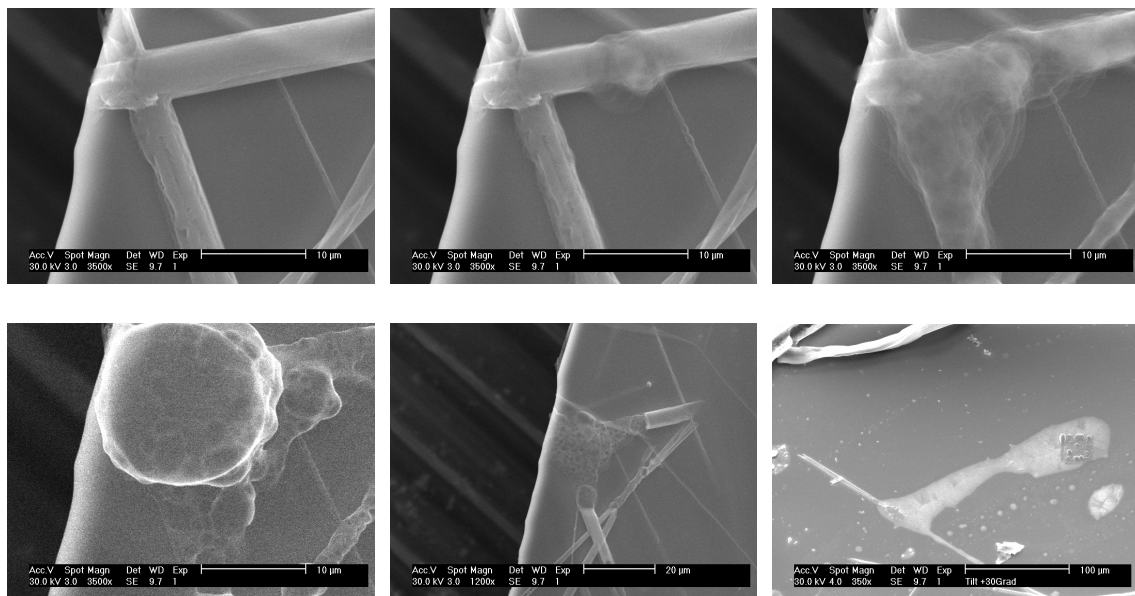


Abbildung 7-25

Reaktion der nadelförmigen Strukturen auf den Elektronenstrahl. Die ersten fünf Bilder zeigen das Schmelzen der Struktur, die Blasenbildung und den Rückstand der Reaktion. Im Bild rechts unten erkennt man die Substanz nach der Reaktion in tiefer liegenden Schichtlücken.

Diese ist zwar immer noch stark chlorhaltig, enthält aber deutlich weniger Sauerstoff. Die Reaktion ist so leicht zu starten, dass sogar in hellen Bereichen und Nadeln, die durch eine kristalline Deckschicht aus TiSe_2 „verkapselt“ sind, die Zersetzung des Perchlorats angeregt werden kann. Die Reaktion ist so heftig, dass die Deckschicht durchbrochen wird.

Auch ein *elementmapping* von den nadelförmigen Strukturen (Abbildung 7-27) beweist, dass es sich um eine chlor- und sauerstoffhaltige Verbindung handeln muss. In den oberen beiden Titan- und Selen-„Verteilungsbildern“ sind dunkle Bereiche zu erkennen, in denen ein geringerer Anteil an Titan und Selen vorliegt. In den Chlor- und Sauerstoff-„Verteilungsbildern“ sind die dunklen Bereiche intensiv eingefärbt. Im „Selenverteilungsbild“ erkennt man eine flächige Abschattung im linken unteren Bereich, welcher im „Sauerstoffverteilungsbild“ hell erscheint. Dieser Bereich ist in den Titan- und Chlor-„Verteilungsbildern“ nicht zu erkennen. Es kann sich dabei sowohl um Titan- oder Selenoxide handeln, als auch um Signale aus einer tieferen Schicht. Die Intensität der Röntgenfluoreszenz ist elementabhängig, wodurch die Kontraste in den Verteilungsbildern unterschiedlich sind.

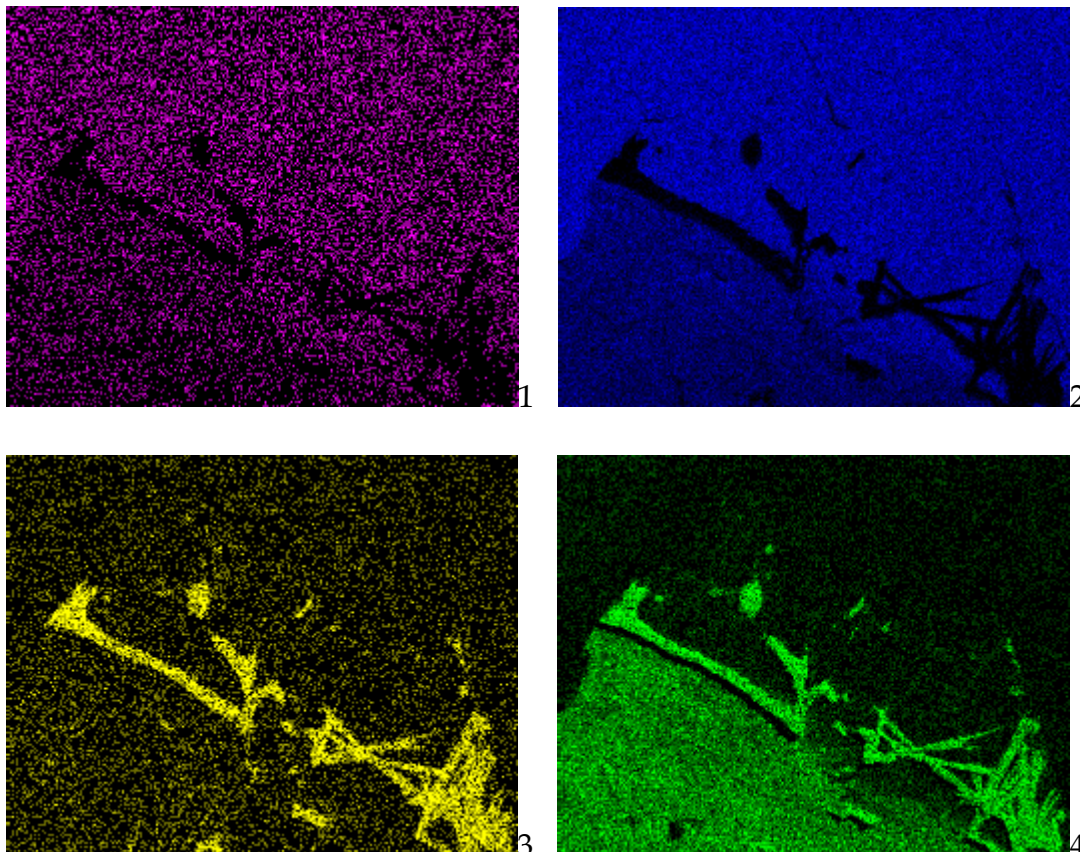


Abbildung 7-26

Mapping Bilder der Nadeln. Von links oben nach rechts unten sind die Elementverteilungsbilder des Titans(1), Selens(2), Chlors(3) und des Sauerstoffs(4) zu sehen.

Mit diesen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass bei der elektrochemischen Interkalation von TiSe_2 Lösungsmittel in die Kristallpakete eindringt. Eventuell werden die Kristallflächen durch die abgeschiedenen Selenkristallite leicht gespreizt (s. Kapitel 7.2.1). Die Interkalation wird dadurch nur in der Weise beeinflusst, dass die reaktive Oberfläche des Kristalls durch den Lösungsmittelaufbau vergrößert wird. Da die Oberfläche in die Berechnungen für den Diffusionskoeffizient als konstanter Faktor eingeht, führt dies nicht zu einer Änderung des Verlaufes des Diffusionskoeffizienten.

Auf den frisch gespaltenen Oberflächen werden auch defektfreie Bereiche gefunden. Allerdings setzt die Spaltung immer an den defektreichen Zonen an. Die defektreichen Oberflächen können nur bedingt mit dem AFM charakterisiert werden. Die mit Lithiumperchlorat bedeckten Flächen sind zu rau und zu weich, um sie im AFM zu untersuchen.

In Abbildung 7-27 ist der Übergang zwischen einem mit Lithiumperchlorat bedeckten zu einem unbedeckten Bereich dargestellt. Die LiClO_4 -freie Fläche erscheint im Vergleich zum bedeckten Bereich ideal glatt. Wird der Grenzbereich vergrößert, wird offensichtlich, dass es keine scharfe Grenze zwischen bedecktem und unbedecktem Bereich gibt.

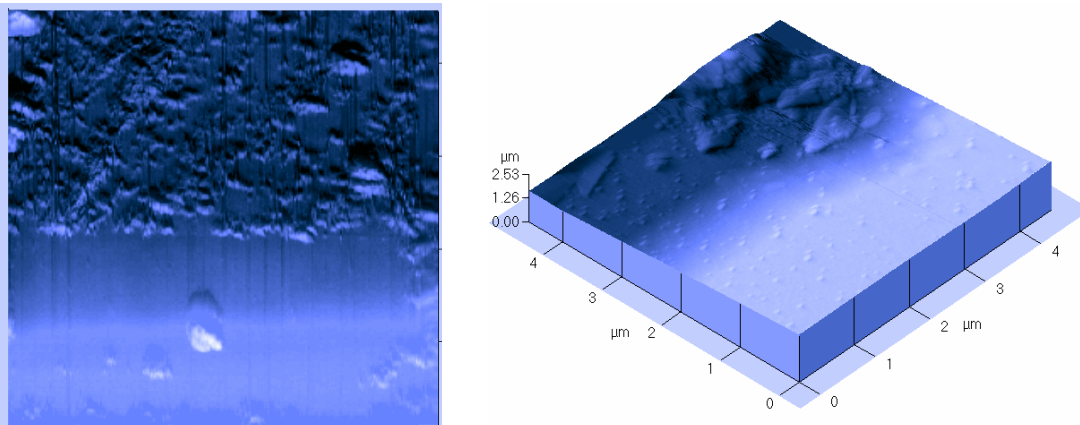


Abbildung 7-27

Grenzfläche zwischen einem bedeckten und einem unbedeckten Bereich. Rechts ist ein kleiner Ausschnitt vergrößert dargestellt.

Besonderes Interesse gilt den gewellten Bereichen der Oberfläche (siehe Abbildung 7-22). Die Wellung wird durch die Interkalation hervorgerufen. In Abbildung 7-28 ist ein Ausschnitt aus der gewellten Oberfläche dargestellt. In diesem Ausschnitt sind keine Kristallite an den Domänengrenzen lokalisierbar. Es ist aber deutlich ein Muster von sich kreuzenden Linien auf dem Substrat zu erkennen. Die Linien schneiden sich fast im rechten Winkel. Die Linien werden durch das Auslaufen der a/b-Ebenen auf der (001)-Oberfläche des Kristalls hervorgerufen.

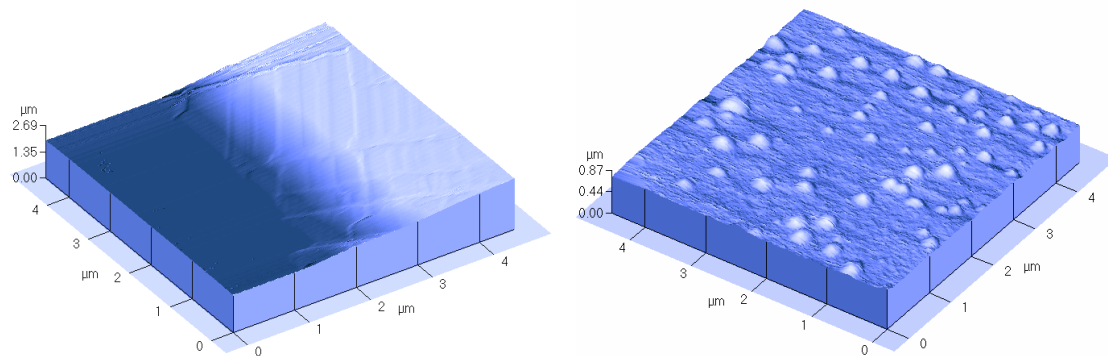


Abbildung 7-28
Grenzfläche zwischen einer gewellten Oberfläche und einer glatten.

Die Höhen der Schichten bzw. Linien liegen zwischen 60 und 170 Å (Abbildung 7-29), was ungefähr 10-30 übereinander gestapelten Elementarzellen entspricht. Tritt Elektrolyt durch die gespreizten Schichten in den Kristall ein, so können die Domänen, die direkt an den auslaufenden Schichten liegen, interkaliert werden. Da jede Domäne für sich interkaliert wird, treten mechanische Spannungen zwischen den Domänen auf, welche die Oberfläche wellen. Durch die vergrößerte Oberfläche an den Domänengrenzen reichern sich die Elektrolytreste an diesen beim Austrocknen an, wie es an der rechten Stufe in Abbildung 7-30 zu erkennen ist.

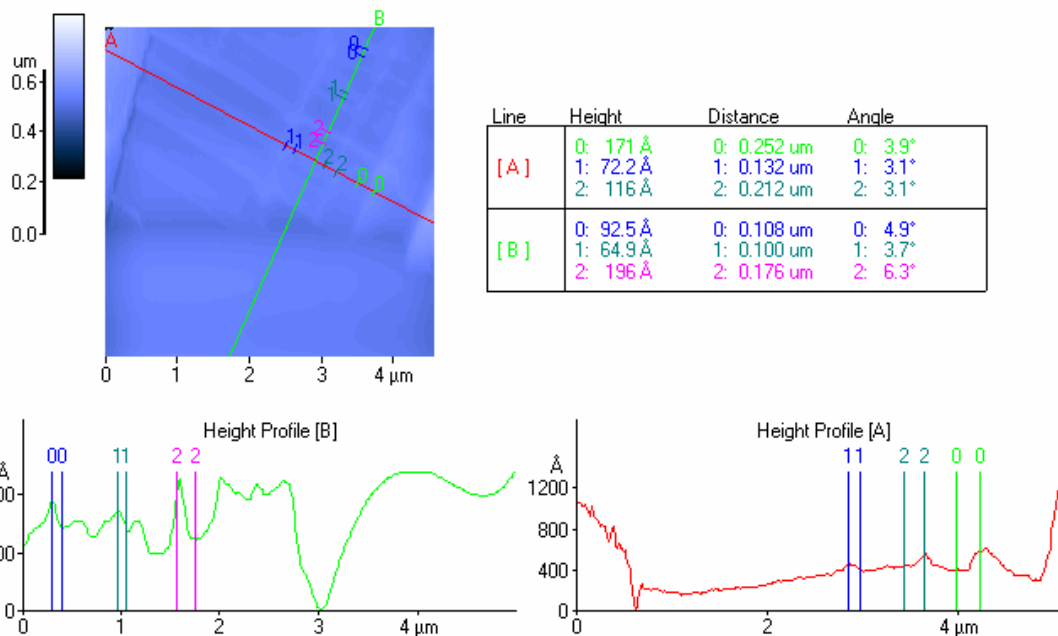


Abbildung 7-29
Höhenprofilanalyse der gewellten Oberfläche der Abbildung 7-28. Zur Analyse wurde die Ebene gekippt, damit keine Drift in der Höhe vorhanden ist.

In Abbildung 7-30 erkennt man terminierte Schichten, wobei unterschiedliche Stufenhöhen auftreten. Im rechten Teil des Bildes der Abbildung 7-31 findet sich

eine Stufe, die wiederum in kleinere Abschnitte unterteilt ist (*height profile B*). Die Höhe diese kleineren Stufen liegt im Bereich der Größenordnung der vorher erwähnten 10-30 übereinander gestapelten Elementarzellen.

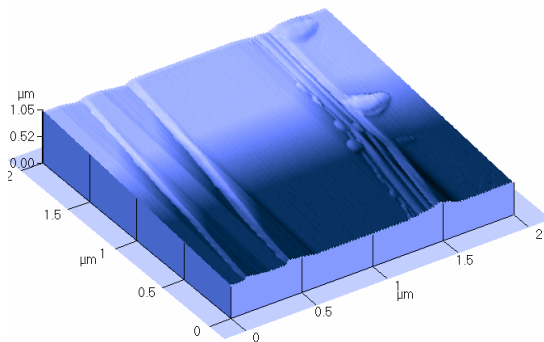


Abbildung 7-30
Stufen auf einer glatten gespaltenen Fläche. An der rechten Stufe erkennt man Elektrolytreste.

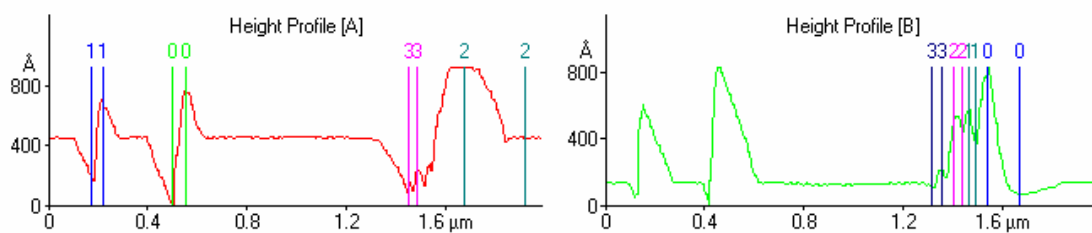
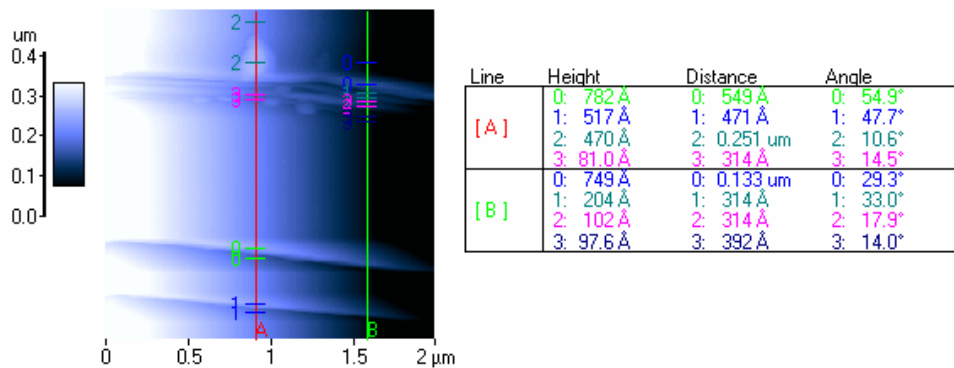


Abbildung 7-31
Höhenprofilanalyse der Nadeln an den Stufen aus Abbildung 7-30. Die Ebene ist zur Analyse gekippt worden, damit die Höhe keine Drift aufweist.

Sehr feine nadelartige Strukturen wurden mit dem C-AFM untersucht. Eine V-förmige nadelartige Struktur hat sich an einer Versetzung auf der Oberfläche gebildet (Abbildung 7-32). Kleine Kristallite bedecken den ganzen Ausschnitt und befinden sich auch an den nadelartigen Strukturen. Der Verlauf der nadelartigen Struktur erweckt den Anschein, als ob sich diese einen Weg durch die Kristallite bahnt. Man erkennt jedoch bei Betrachtung des gesamten Ausschnitts, dass die Dichte der Kristallite direkt um eine nadelartige Struktur herum geringer ist als auf „freiem Felde“. Dies wiederum bedeutet, dass die nadelartigen Strukturen ihre Substanz aus ihrer direkten Umgebung gewonnen haben. Die nadelartigen

Strukturen sind also gleichzeitig mit den Kristalliten entstanden und können somit nicht ursächlich für das Eindringen des Elektrolyten in den Zwischenraum sein.

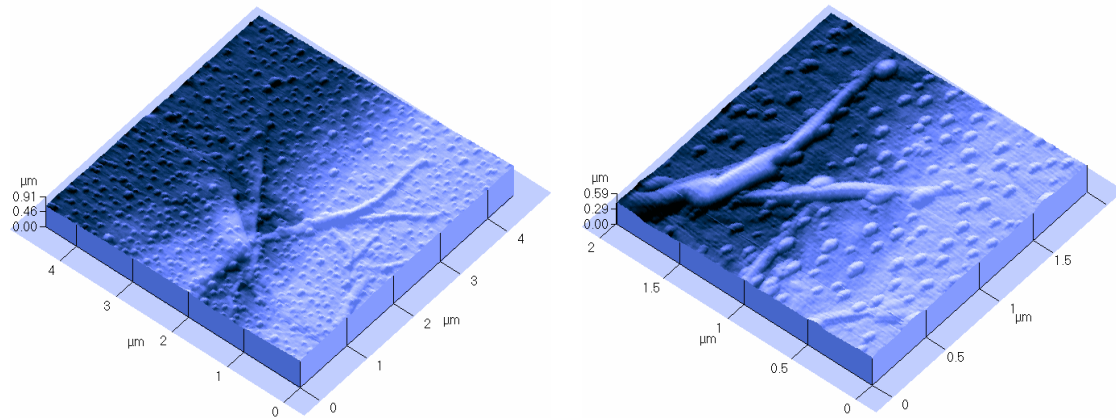


Abbildung 7-32

Auftreten einer V-förmigen nadelartigen Struktur an einem Oberflächendefekt. Rechts ist eine vergrößerte Darstellung der Struktur gezeigt.

Das Eindringen von Elektrolytflüssigkeit in den Kristall führt während des elektrochemischen Interkalationsprozesses zu mechanischen Belastungen des TiSe_2 „Einkristalls“. Defekte in den Ausgangsmaterialien erleichtern dabei das Eindringen des Elektrolyten in den Kristall. Die im vorigen Abschnitt präsentierten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die elektrochemische Interkalation zu einer signifikanten Änderung der Domänenstruktur des Ausgangsmaterials führt. Große Domänen in den TiSe_2 -Kristallen werden in kleine Domänen zerlegt. In den Röntgenbeugungsdiagrammen werden die durch die Interkalation hervorgerufenen Veränderungen auf einer anderen Längenskala als bei den AFM-Untersuchungen deutlich.

In den Diffraktogrammen treten neben scharfen auch sehr breite Reflexe auf, in einigen Diffraktogrammen sind diese mehr als $2^\circ 2\theta$ breit. Die scharfen Reflexe können mit der nicht interkalierten Ausgangsphase erklärt werden.

Die breiten, zum Teil nahezu konturlosen Reflexe werden durch unterschiedlich stark interkalierte Domänen verursacht, d.h. in dem makroskopischen Kristall gibt es Bereiche, in die kein Lithium eingebaut wurde neben anderen Regionen mit hohem Lithiumgehalt. Die mit den Interkalationen bestimmten Lithiumgehalte entsprechen daher nicht dem Lithiumgehalt des gesamten Kristalls.

Die breiten Reflexe lassen sich zum Teil in einzelne Komponenten zerlegen, welche einzelnen *staging models* zugeordnet werden können (Abbildung 7-33). Die Dekonvolution stößt dann an ihre Grenzen, wenn eine völlig statistische Verteilung der *staging models* vorliegt. Bei diesem Zustand stellt sich die Frage, wie viele einzelne *staging models* vorliegen, und welche Randbedingungen, wie

Reflexlage und -breite bei der Dekonvolution bzw. Anpassung mit Einzelreflexen gewählt werden sollen.

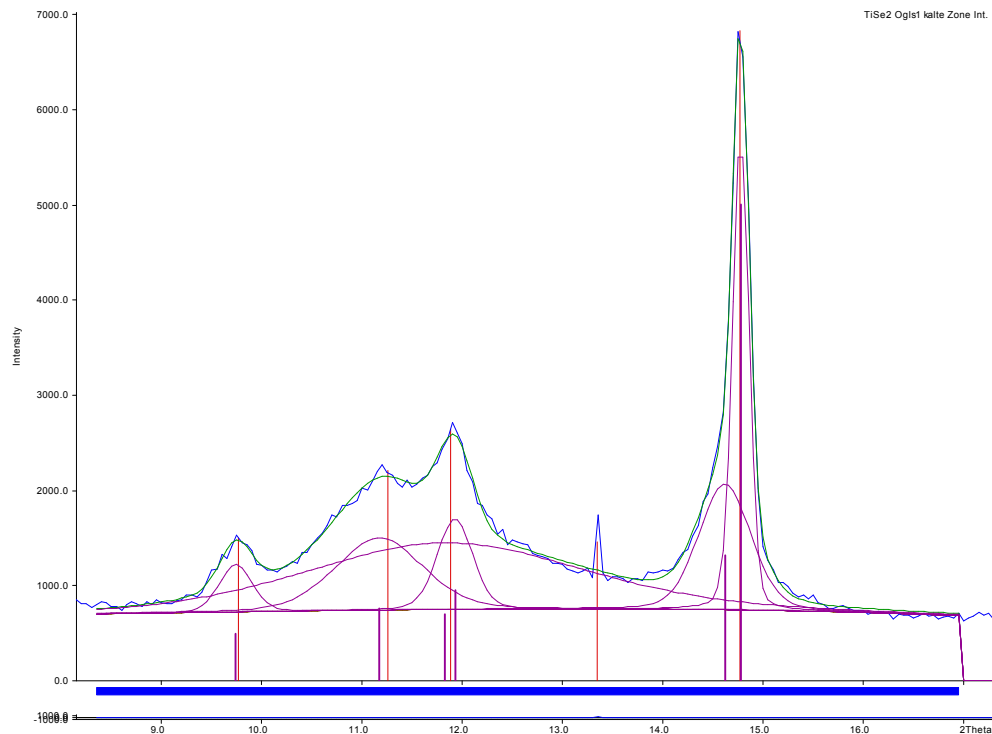


Abbildung 7-33

Beispiel für die Anpassung eines Teilbereichs ($8-17^\circ 2\Theta$) der interkalierten Probe OG1C.

Die Reflexlage wird durch den Interkalationsgrad, d.h. die *stage order* bestimmt. Zur Reflexbreite tragen die Domänengröße und der *stress/strain* der Domänen bei. Liegen *stress/strain* und Kristallitgrößeneffekt simultan vor, müssen die Reflexe mit unterschiedlichen Gauß- bzw. Lorenzanteilen modelliert werden. Dies macht ein so genanntes *full pattern fitting* nahezu unmöglich, wenn gleichzeitig nicht interkaliertes, *stress/strain* freies Material zu den Pulverdiffraktogrammen in Form von scharfen Reflexen beiträgt.

Eine Vorgehensweise kann sein, die breiten Reflexe in einzelne Reflexe mit gleicher Halbwertsbreite zu unterteilen. Hierbei muss allerdings angenommen werden, dass alle interkalierten Domänen frei von *stress/strain* und dass Größeneffekte vernachlässigbar sind. Die bei diesem Ansatz erhaltenen Reflexlagen entsprechen unterschiedlichen *staging models*. Das Problem ist nun, den einzelnen Reflexen chemisch vernünftige Indizes zuzuordnen. Die Indizierung ist nicht trivial und eine gewisse Willkür kann nicht ausgeschlossen werden.

Im Nachfolgenden wurde versucht eine allgemeine Aussage über die interkalierten Phasen zu treffen. In der statistischen Verteilung treten einige Schichtabstände und Stapelvarianten durch schmale Reflexe hervor. Diese Reflexe bis zu einem Beugungswinkel $<15^\circ 2\Theta$ wurden je einer Phase zugeordnet. Die nachfolgende Tabelle enthält die so gefundenen Phasen. Dabei wurde die Länge

der c-Achse aus dem d-Wert des Reflexes bestimmt. Anhand der Daten aus der Literatur kann gezeigt werden, dass diese Methode für eine Abschätzung der c-Achsen zulässig ist.

Probe	Edukt	1. Phase	2. Phase	3. Phase	4. Phase
T4	6.00	7.51	8.55		
T7	6.01	6.39	8.10	8.76	9.11
T8	6.00	7.35			
OG1C	6.00	7.42	7.86	8.20	9.05
OG1H	6.01	7.46	10.94		

Tabelle 7-7

Länge der c-Achsen der verschiedenen Phasen in den interkalierten Proben. Alle Angaben in Å.

In allen interkalierten Proben ist die Eduktphase zu finden. Die Anteile der Phasen lassen sich aufgrund der breiten Untergrundreflexe nicht vergleichen.

Die OED aller Proben zeigen mindestens eine interkalierte Phase. Eine Unbekannte dabei ist die Beugungsordnung. Für die Daten in der Tabelle 7-7 wurde immer die Beugungsordnung 1 angenommen. Die richtige Beugungsordnung lässt sich nur bestimmen, wenn auch Reflexe mit h und/oder $k > 0$ bekannt sind.

In der Literatur wird die Zunahme des Wertes der c-Achse von 1T- TiSe_2 nach der vollständigen Interkalation durch Lithium zum LiTiSe_2 mit 7.9 % angegeben⁴.

Probe	1. Phase	2. Phase	3. Phase	4. Phase
T4	25.1	42.5		
T7	6.3	34.8	45.8	51.6
T8	22.5			
OG1C	23.6	31.0	36.7	50.8
OG1H	24.1	82.1		

Tabelle 7-8

Relative Aufweitung der Schichtabstände zur Eduktphase in %. Als Basis für die Berechnung der Aufweitungen für die Probe OG1C dient der Wert der c-Achse aus der Tabelle 7-3.

In den meisten Phasen liegt die Expansion der c-Achse deutlich über den 7.9 %. Für $\text{Li}_{0.33}\text{TiSe}_2$ ist dieses Phänomen von S.N. Patel und A.A. Balchin 1983 beschrieben worden¹⁴⁸. Es handelt sich um eine Weitung von nicht interkalierten Schichtenlücken um eine interkalierte Schichtlücke herum. Dabei ist die gefüllte Schichtlücke voll interkaliert, die sie umgebenden Schichtlücken überhaupt nicht. So kommt man zu einem gemittelten Interkalationsgrad von $x = 0.33$. Die voll interkalierte Schichtlücke erfährt dabei die normale Aufweitung für den Interkalationsgrad $x = 1$. Die sie umgebenden Schichtlücken werden um über 62 % auf ungefähr 9.8 Å gedehnt, enthalten aber keine Gastatome. Der Selen-Selen-Abstand zwischen den Schichten steigt auf 5.23 Å im Gegensatz zu 3.23 Å in dem nicht interkalierten TiSe_2 . Die Selenatome orientieren sich dabei an den

elektronenreicheren Titanatomen, welche direkt an den interkalierten Lithiumionen liegen.

Dieses Modell kann auch auf die interkalierten Phasen mit einer Schichtweitung $> 7.9\%$ angewendet werden. Dabei muss die Beugungsordnung mindestens auf zwei erhöht werden, um ein *staging model* einzuführen.

Probe	1. Phase	2. Phase	3. Phase	4. Phase
T4	15.02 42.5%	17.1 77.2%		
T7	6.39 6.32%	16.2 61.6%	17.52 83.5%	18.22 95.2%
T8	14.7 37.2%			
OG1C	14.84 38.9%	15.72 53.6%	16.4 64.9%	18.1 93.2%
OG1H	14.92 40.5%	21.88 156.5%		

Tabelle 7-9

Korrigierte Längen der c-Achsen der interkalierten Proben in Å und deren relative Schichtweiten. Die Länge der c-Achse für das voll interkalierte Produkt der Probe OG1C wurde auf Basis der c-Achse aus Tabelle 7-3 berechnet.

Trotz dieser vereinfachten Auswertung zeigt sich ein Zusammenhang bei den Weitungen der Schichtlücken. Die Streuung der relativen Weitungen ist geringer, als aus der statistischen Verteilung zu erwarten wäre. Mehrfach treten Werte um 40 %, 60 % und 90% auf. Es kann ein unterer Grenzwert von ca. 40 % angenommen werden, da sich diese Weitung in allen Proben mit Ausnahme von T7 findet. Die Probe T7 ist hingegen die einzige Probe, die eine interkalierte Phase besitzt, die nach diesem Modell keine zusätzliche Weitung von leeren Schichtlücken zeigt.

Diese Werte sind ohne Kenntnis der genauen Beugungsordnung nur Orientierungspunkte. Es ist nicht bekannt, auf wie viele leere Schichten sich diese Weitung verteilt. Das *staging model* hat als Randbedingung den Interkalationsgrad, da sich eine Schichtlücke nur bis zu $x = 1$ besetzen lässt. Somit muss es eine Weitung der leeren Schichtlücken geben.

7.3 Niobdisulfid NbS₂

7.3.1 Vor der Interkalation

Die NbS₂-Kristalle der Transportreaktion OG2 (siehe Anhang A) kristallisierten im Gegensatz zu den Kristallen der anderen Verbindungen als trigonale Bipyramiden. Auch die zur elektrochemischen Interkalation verwendeten Kristalle OG2K1 und OG2K2 (Abbildung 7-34) sind Spaltprodukte solcher Bipyramiden, welche aus dünnen Schichten aufgebaut sind. Mit zunehmender Fläche der Schichten gehen diese in eine hexagonale Form über.

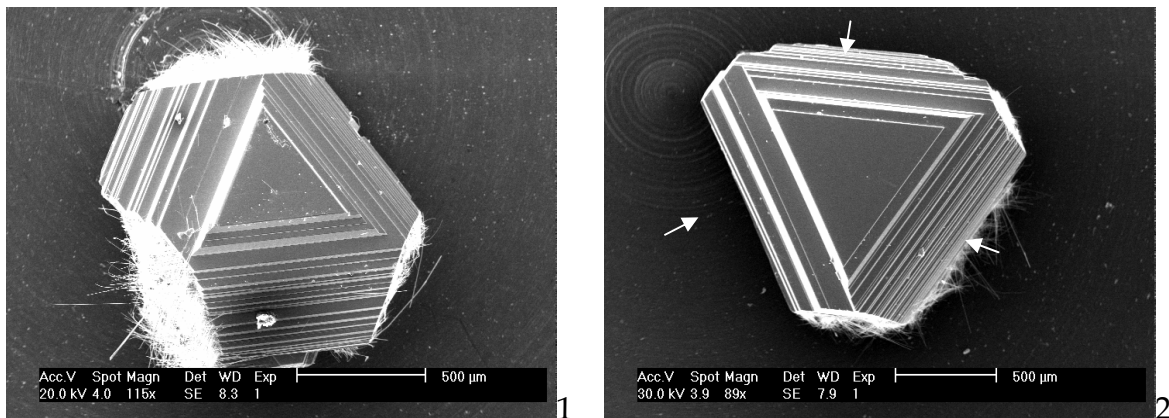


Abbildung 7-34

REM-Bild des Kristalls OG2K1 (1) und des Kristalls OG2K2 (2).

Die Kanten dieses Hexagons weisen unterschiedliche Eigenschaften auf. Die drei Kanten, welche aus den Kanten des Dreiecks „hervorgehen“ (Abbildung 7-34-2, mit Pfeilen markiert), weisen ausgeprägte Stufen zu den benachbarten Schichten auf. Die drei Kanten, die aus den Spitzen des Dreiecks hervorgehen, zeigen nur geringe Stufen und scheinen gegenüber den großen Stufen fast senkrecht zur Basisfläche zu verlaufen. An diesen Kanten haben sich Nadeln abgelagert.

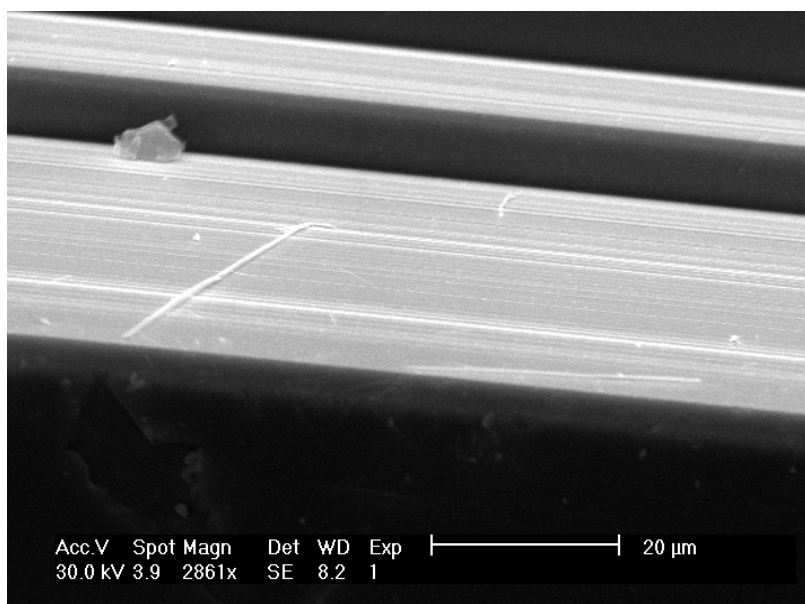


Abbildung 7-35
Nadeln an den Kanten der Pyramiden.

Wie Abbildung 7-35 zeigt, wachsen diese Nadeln nicht direkt aus den Schichten heraus, sondern liegen locker auf den unversehrten Schichten. Die Kontaktfläche ist also minimal. Sie lassen sich daher fast vollständig mit einer Ultraschallbehandlung entfernen.

Die Untersuchungen im AFM zeigen keine Auffälligkeiten. Die Spaltflächen sind sehr klein und an den ausgewählten Positionen erkennt man eine nahezu glatte Fläche. Somit finden sich im Niobdisulfid keine kristallinen Chalkogenidablagerungen wie in den Seleniden.

Die beiden Kristalle zeigen in der EDRA eine Zusammensetzung, die sehr nah am idealen Verhältnis von 1:2 für Niob zu Schwefel liegt (Tabelle 7-10).

Probe	Anteil Nb / At%	Anteil S / At%	Abweichung von X _{2.0} / %	Stöchiometrie
OG2K1	33.93	66.07	0.9	NbS _{1.98}
OG2K2	32.61	67.39	1.1	NbS _{2.022}

Tabelle 7-10
Zusammensetzung der NbS₂-Kristalle aus der EDRAF.

Die Abweichungen der Zusammensetzung liegen für beide Kristalle bei NbS_{2±0.02}. Der intrinsische Fehler der Methode liegt bei 3 %, sodass beide Stöchiometrien innerhalb der Fehlergrenzen als ideal angesehen werden können.

Auch die anhaftenden Nadeln zeigen dieselbe Zusammensetzung, so dass Nadelreste an den Flächen die Interkalation nicht stören sollten.

Die Kristalle konnten nicht in Bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht werden.

Eine Auswertung der orientierten Einkristalldiffraktogramme (OED) weist auf Verunreinigungen hin. Der Anteil dieser liegt unter 2 %, konnte jedoch aufgrund der geringen Intensität nicht identifiziert werden.

NbS₂ kann in einer 2H- und einer 3R-Stapelfolge kristallisieren. Im Pulverdiffraktogramm aus gemörserten Einkristallen dieses Ansatzes findet sich nur die 3R-Stapelfolge. Dieses Ergebnis muss aber nicht repräsentativ für jeden Kristall aus dem Ansatz sein. Da im OED nur die (00l)-Reflexe auftreten, können die beiden Stapelfolgen nicht sofort unterschieden werden. Die (00l)-Reflexe der beiden Stapelfolgen liegen übereinander. Es gibt allerdings einen Unterschied in der Abfolge der Intensitäten für diese Reflexe. Am deutlichsten tritt der Unterschied beim (004)-Reflex der 2H-Stapelfolge auf, der unter dem (006)-Reflex der 3R-Variante liegt. Für die 3R-Stapelfolge wird bei diesem Beugungswinkel eine zehnmal höhere Intensität als für die 2H-Stapelfolge erwartet. Anhand dieser Tatsache kann den Einkristallen über die OED eine 3R-Stapelfolge zugewiesen werden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um ein Gemisch der beiden Stapelfolgen handelt.

In der Probe OG2K1 wurden zwei komplette Sätze an (00l)-Reflexen gefunden, weshalb auch weiterhin beide Stapelfolgen ausgewertet wurden.

Die Werte für die c-Achsen der in den beiden Proben gefundenen Phasen sind in Tabelle 7-11 zusammengestellt. Sie wurden über den Mittelwert aus den d-Werten der (00l)-Reflexe berechnet, welche durch eine Anpassung der OED mit dem Programm *FIT* der Firma *STOE* erfolgte. Dieses Berechnungsverfahren wurde an den Strukturen aus der Literatur getestet und hat sich dabei als korrekt erwiesen.

Probe	2H-NbS ₂	3R-NbS ₂
OG2K1 Phase 1	11.84	17.72
OG2K2 Phase 1	11.92	17.53
OG2K2 Phase 2	11.71	17.56

Tabelle 7-11

Längen der c-Achsen für die in den Proben OG2K1 und OG2K2 gefundenen Phasen. Alle Angaben sind in Å.

Die Werte der c-Achsen der Phasen der beiden Proben sind kürzer als die Werte aus der Literatur. Sie weichen um ca. 1 - 2 % von den Mittelwerten der Tabelle 7-12 und Tabelle 7-13 ab. Die Abweichungen liegen allerdings innerhalb des Fehlers der Anpassung der OED-Daten.

a / Å	c / Å	Literatur
3,324	11,95	W.G. Fisher ⁵
3,324	11,96	D.C. Dahn ¹⁸ C.S. McEwen ⁴
3,321	11,88	M. Molitor ⁴²
3,323	11,93	Mittelwert

Tabelle 7-12
Werte für die a- und c-Achsen aus der Literatur für die Phase 2H-NbS₂.

a / Å	c / Å	Literatur
3,3303	17,884	J. Molenda ¹⁴⁹
3,33953	17,848	H. Mueller ¹⁵⁰
3,33	17,891	O.S. Rajora ¹⁵¹
3,333	17,87	Mittelwert

Tabelle 7-13
Werte für die a- und c-Achsen aus der Literatur für die Phase 3R-NbS₂.

Die zweite Phase in der Probe OG2K2 besitzt eine deutlich kürzere c-Achse als die anderen Phasen. Eine Eigeninterkalation ist in diesem Falle nicht auszuschließen. Da die c-Achse kürzer ist als die des nicht interkalierten Produkts, liegt ein *staging model* vor. In diesem *staging model* können die leeren Schichtlücken geweitet sein. Eine eingehende Erklärung zu diesem Effekt wird in Abschnitt 1.1.1 gegeben. Dabei besitzen die Reflexe eine n-fache Beugungsordnung der Reflexe des nicht interkalierten Edukts. Da die Werte für die c-Achse mit einer fehlerhaften Beugungsordnung berechnet wurden, erscheinen sie zu kurz.

7.3.2 Die Interkalation

Der Kristall OG2K1 wurde nach der *GIT-Technique* und der Kristall OG2K2 nach der *constant current method* interkaliert. Die Parameter für die Interkalationen sind in den beiden Tabellen Tabelle 7-14 und Tabelle 7-15 zusammengestellt.

Probe	OG2K1
Masse / g	0.00174
Fläche / m ²	4.13·10 ⁻⁷
Umfang / m	3.69·10 ⁻³
Messpunkte	10
Punktintervall / x	0.25
Konstantstrom bis Messpunkt / A	5·10 ⁻⁶
Anzahl GITT Impulse / Messpunkt	3
Impulsstrom / A	5·10 ⁻⁵
Impulsdauer / s	10
Relaxationskriterium	Zeit
Relaxationszeit / s	14400
Endgrad der Interkalation	0.36

Tabelle 7-14
Proben- und Messparameter für die Interkalationen nach der *GIT-Technique*.

Probe	OG2K2
Masse / g	0.00215
Fläche / m ²	1.36·10 ⁻⁶
Umfang / m	4.74·10 ⁻³
Konstantstrom / A	1·10 ⁻⁶
Interkalationsdauer / s	435920
Endgrad der Interkalation	0.33

Tabelle 7-15

Proben- und Messparameter für die Interkalationen nach der *constant current method*.

In Abbildung 7-36 ist der Verlauf von $\Delta x / \Delta E$ in Abhängigkeit vom Interkalationsgrad für die CC-Messung dargestellt. Zur Berechnung der Steigung wurde nur jeder 4500. Datenpunkt verwendet, da die Änderungen sonst nicht sichtbar wären. Es sind drei Maxima bei $x = 0.09$, $x = 0.15$ und $x = 0.21$ zu erkennen. Diese Interkalationsgrade zeichnen sich durch eine hohe Ordnung im Gasionengitter aus.

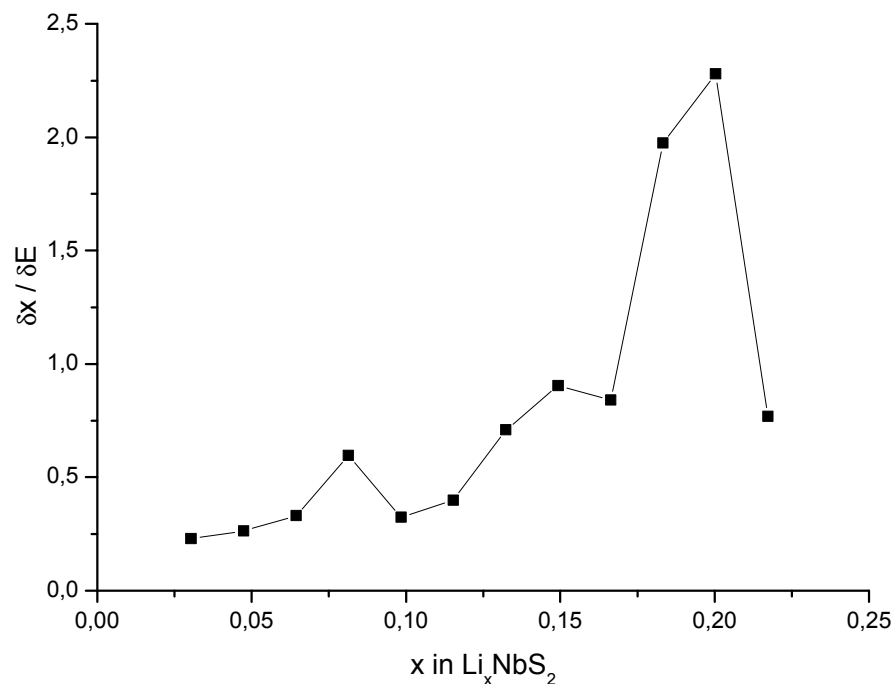


Abbildung 7-36

Ableitung des Interkalationsgrades nach dem Zellpotential aus der Interkalation nach der *constant current method* für die Probe OG2K2.

Aus dem Datensatz der CC Messung wurde auch die Platzenergie U berechnet. Abbildung 7-37 zeigt den Verlauf von U . Der Wert ist aufgrund fehlender Daten nur relativ zu betrachten. Das negative Vorzeichen von U deutet darauf hin, dass über den Interkalationsbereich von $x = 0$ bis $x = 0.2$ attraktive Wechselwirkungen der Gastionen untereinander im Wirtsgitter vorliegen.

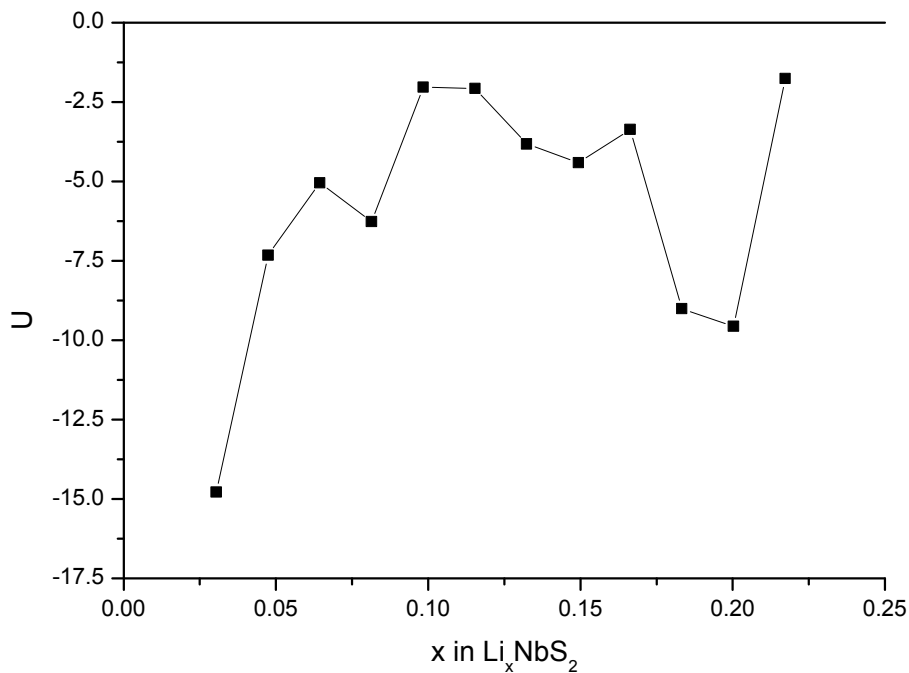


Abbildung 7-37

Verlauf des Vorzeichens von U für die Interkalation von OG2K2.

In Abbildung 7-38 sind die Diffusionskoeffizienten, die aus der Interkalation der Probe OG2K1 berechnet wurden, gegen den Interkalationsgrad aufgetragen. Für die Zusammensetzung Li_{0,2}NbS₂ deutet sich ein Maximum an. Ein weiteres Maximum könnte bei x = 0.33 liegen.

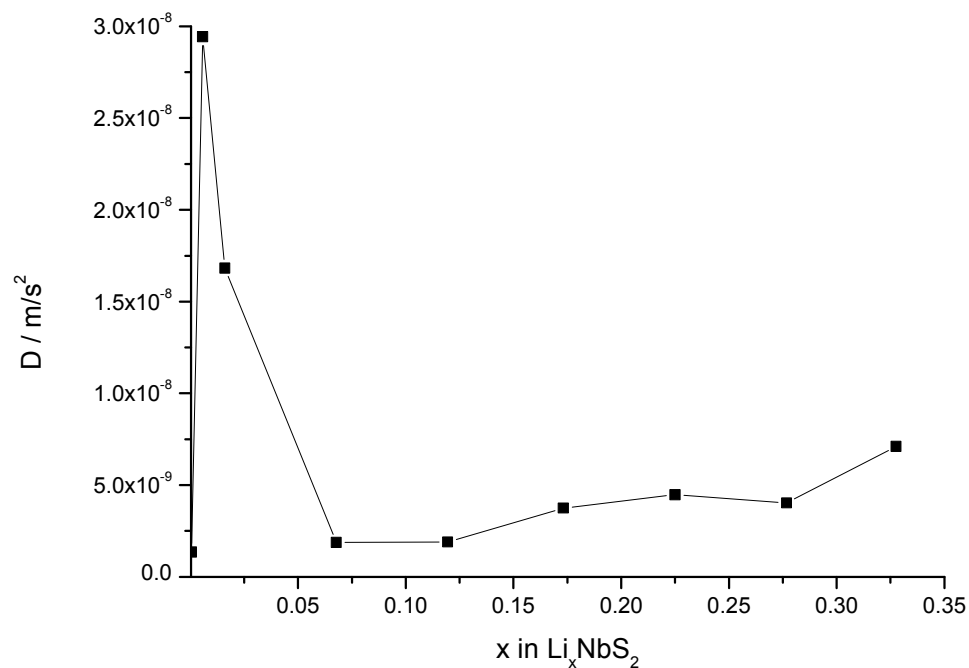


Abbildung 7-38

Diffusionskonstanten für verschiedene Interkalationsgrade berechnet aus den Interkalationsdaten nach der *GIT-Technique* von OG2K1.

Wie bei alle Interkalationen nach der *GIT-Technique* ist eine erhöhte Diffusionskoeffizient zu Beginn der Messung erkennbar. Da die Diffusionskoeffizienten aus einem um fünf Größenordnungen kleineren Datensatz berechnet wurden, sind die anderen in der CC-Messung gefundenen Maxima durch mangelnde Genauigkeit nicht erkennbar.

Die Auswertung der Steigung in Abbildung 7-36 und der Diffusionskoeffizienten in Abbildung 7-38 ergeben demnach die gleichen ausgezeichneten Interkalationsgrade wie an dem Verlauf der Änderung der Werte der c-Achse abgeleitet werden kann (Abbildung 7-52). Die Diffusion des Gastsions in das Wirtsgitter ist also direkt an die Weite der Schichtlücke gebunden.

7.3.3 Nach der Interkalation

Nach der elektrochemischen Interkalation sind die Kristalle OG2K1 und OG2K2 schwarz gefärbt. Diese Färbung geht, wie schon bei den Titandiseleniden, auf eine Deckschicht aus getrocknetem Elektrolyt zurück (Abbildung 7-39).

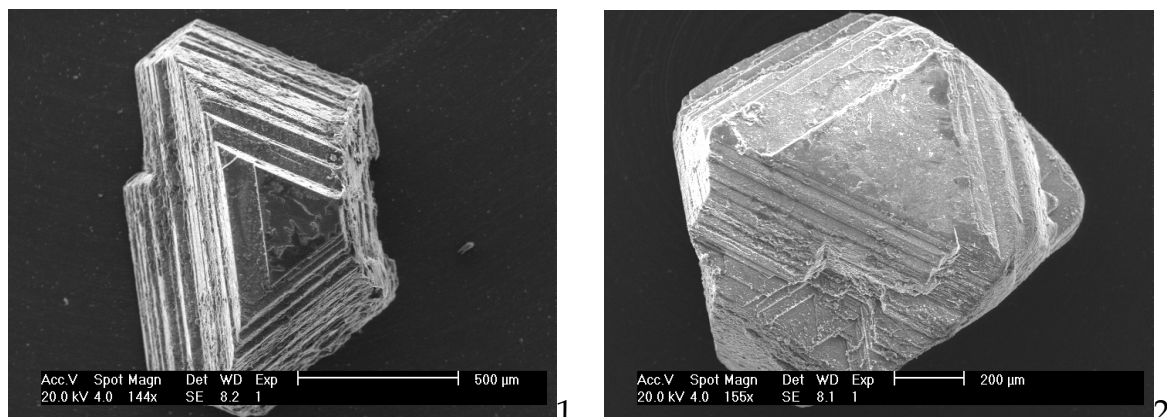


Abbildung 7-39

REM-Bild der Proben OG2K1 (1) und OG2K2 (2) nach der Interkalation. Beide Kristalle wurden mit Ethanol gewaschen.

Für die Untersuchung der Proben im REM und AFM wurden die Kristalle gespalten.

Frisch erzeugte Spaltflächen der beiden Kristalle zeigen eine weniger „zerstörte“ Oberfläche als die der Titandiselenide. Sie sind dennoch von Defekten geprägt.

Die Probe OG2K1 zeigt die meisten Defekte an den Kanten. Im Inneren ist ein sehr großer Teil nahezu unbeschadet. An der Spaltfläche sind zwei dreieckige Einbuchtungen zu erkennen (Abbildung 7-40-1). Die mit dem Pfeil markierte Einbuchtung ist in Abbildung 7-40-2 vergrößert dargestellt. Um diese Einbuchtungen herum treten besonders viele Defekte auf. Die Einbuchtungen, welche beim Wachstum des Kristalls entstanden sind, haben die Schichten an diesen

Stellen wahrscheinlich so deformiert, dass es für den Elektrolyten möglich war, in die Schichtzwischenräume einzudringen. Diese Einlagerungen zeigen sich durch Helligkeitsänderungen in der Abbildung.

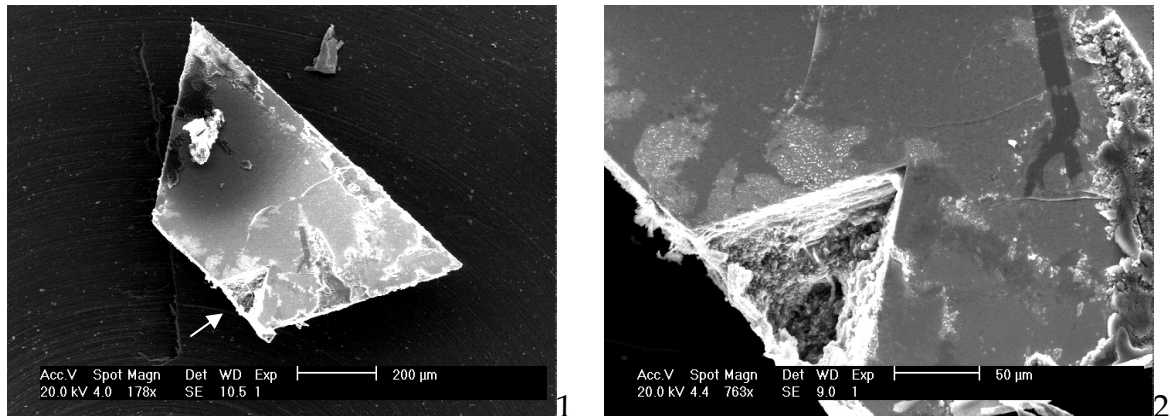


Abbildung 7-40
REM-BILD der Spaltflächen der Proben OG2K1 (1). In Bild 2 ist die mit dem Pfeil gekennzeichnete Einbuchtung vergrößert dargestellt.

Die Spaltfläche der Probe OG2K2 ist im Vergleich zur Probe OG2K1 defektreicher. Bei dieser sind nicht nur die Kanten betroffen, sondern die gesamte Spaltfläche ist mit Defekten überzogen.

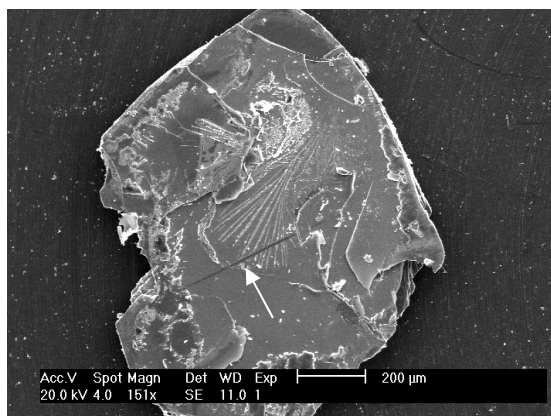


Abbildung 7-41
REM-Bild der Spaltfläche der Probe OG2K2.

Bei genauer Betrachtung fällt die Ähnlichkeit mit den Defekten aus den interkalierten Titandiseleniden auf. Auf der Fläche befinden sich nadelförmige Strukturen und kleine Kristallite (Abbildung 7-41). Beide Spaltflächen weisen helle und dunkle Bereiche auf. Die Strukturen und Kristallite bestehen wiederum aus Lithiumperchlorat. Sie zeigen denselben Zersetzungsprozess, wie die Strukturen in den Titandiseleniden. Die dunklen Bereiche bilden bei den Niobdisulfidkristallen zum überwiegenden Teil strichförmige Figuren. Diese scheinen bevorzugt an Defekten wie Versetzungen und Stufen zu entstehen (Abbildung 7-42).

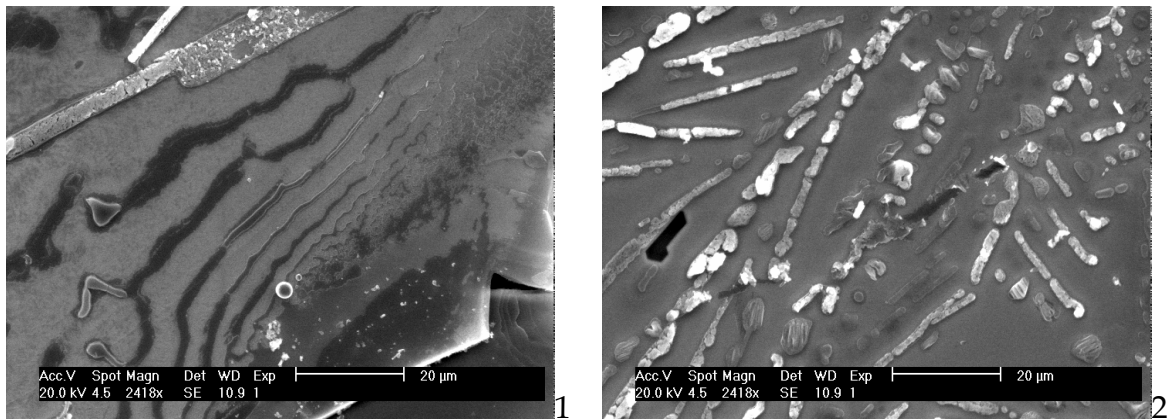


Abbildung 7-42

REM-Bilder der Defekte auf den Spaltflächen.

1: Helle und dunkle Bereiche auf der Probe OG2K1.

2: Nadelförmige Strukturen und Kristallite auf der Probe OG2K2.

In Abbildung 7-43 sind das SE- und das BSE-Bild eines großen dunklen Bereiches dargestellt. Deutlich heben sich die Lithiumperchloratfiguren im BSE-Bild (Abbildung 7-43-2) durch ihre dunkle Farbe ab. Aber auch die hell und dunkel gefärbten Bereiche sind im BSE-Bild zu unterscheiden. Die Bereiche scheinen unterschiedliche chemische oder physikalische Eigenschaften zu besitzen. In Abbildung 7-43-1 fällt auf, dass die dunklen Bereiche fast frei von Ablagerungen des Perchlorats sind.

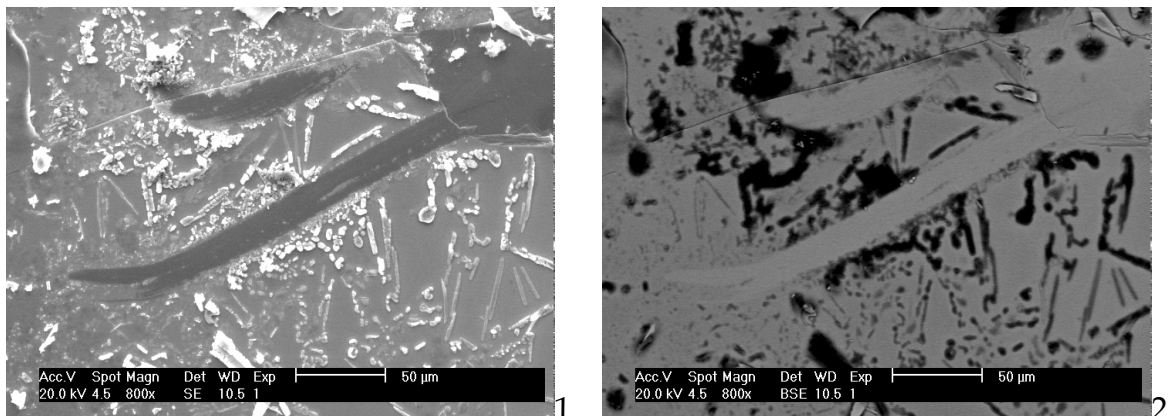


Abbildung 7-43

REM-Bild eines dunklen Bereiches auf der Probe OG2K2.

1: Bild aus Sekundärelektronen (SE).

2: Bild aus zurückgestreuten Elektronen (BSE).

In Abbildung 7-41 ist auf der Probe OG2K2 ein langer, die gesamte Fläche durchquerender, dunkler Strich zu erkennen (markiert mit einem Pfeil). Dabei durchschneidet er mehrere nadelförmige Strukturen auf der Spaltfläche. Diese Tatsache ermöglicht es, den dunklen Strich auch im Lichtmikroskop zu lokalisieren und mit dem C-AFM zu untersuchen. In Abbildung 7-44 ist der Übergang zwischen dem dunklen Bereich des Strichs und dem angrenzenden

hellen Bereich vergrößert dargestellt. Der Übergang befindet sich in Abbildung 7-41 links von den nadelförmigen Strukturen. In dem 5 × 5 μm großen Ausschnitt ist ein deutlicher Unterschied in der Rauigkeit der Oberflächen zu erkennen. Der helle Bereich (obere Bildhälfte in Abbildung 7-44) zeichnet sich durch große Strukturen aus. Diese sind so weich, dass sie von der AFM-Nadel eingekerbt wurden. Der dunkle Bereich (untere Bildhälfte in Abbildung 7-44) ist dem gegenüber glatt und frei von Fremdkörpern.

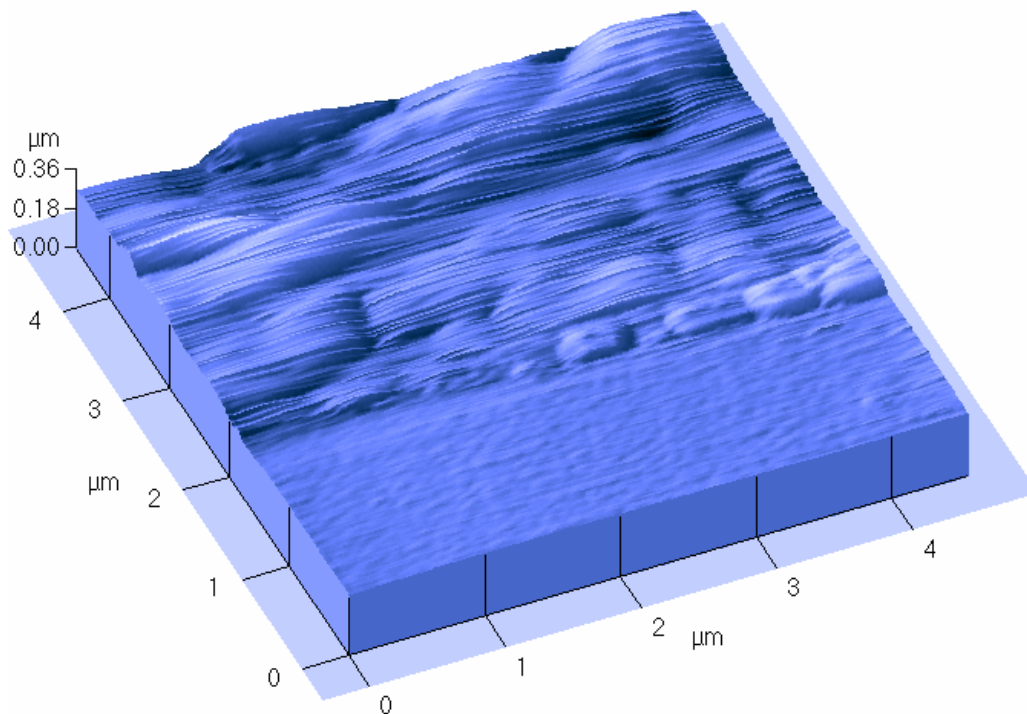


Abbildung 7-44

C-AFM-Bild der Grenze zwischen dem hellen Bereich (obere Bildhälfte) und dem dunklen Strich (untere Bildhälfte). Die Position befindet sich in Abbildung 7-41 links neben den nadelförmigen Strukturen.

Eine Höhenprofilanalyse (Abbildung 7-45) ergibt einen deutlichen Unterschied der mittleren Rauigkeiten der beiden Flächenabschnitte. Für den hellen Bereich ergibt sich eine mittlere Rauigkeit von 114 Å, für den dunklen eine mittlere Rauigkeit von 25 Å. Im *height profile C* erkennt man den Übergang von der planen, dunklen Fläche (links) in den hellen, rauen Bereich (rechts).

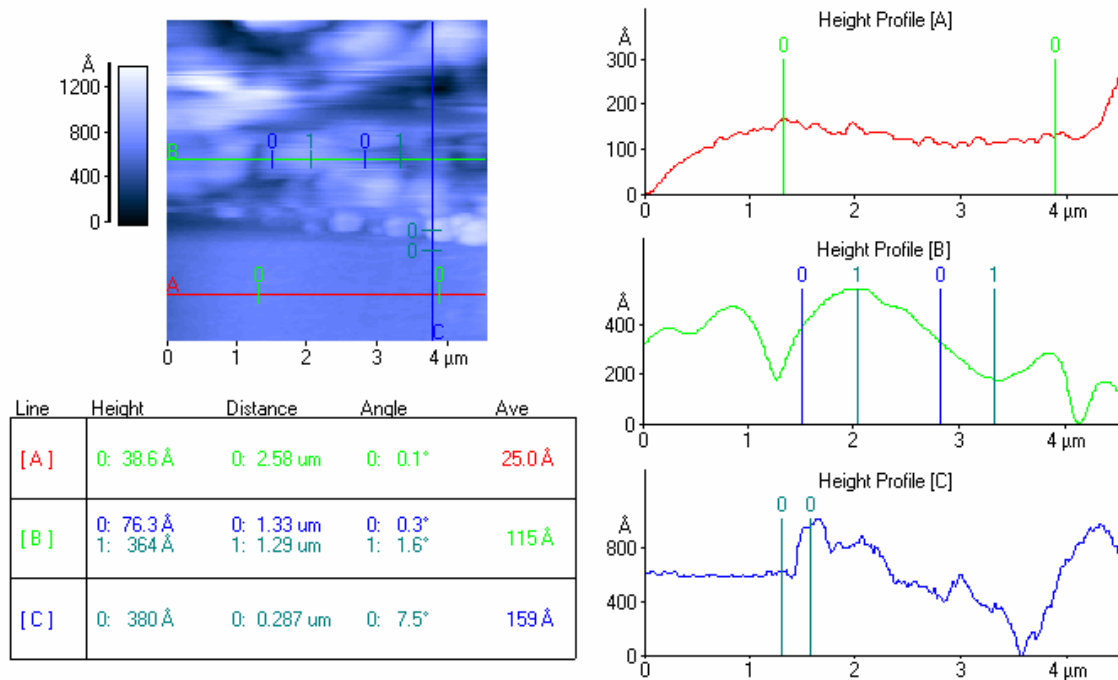


Abbildung 7-45
Höhenprofilanalyse des C-AFM-Bildes aus Abbildung 7-44.

Die Höhenprofilanalyse eines weiteren Grenzbereiches zwischen dem hellen und dunklen Bereich (Abbildung 7-46) weist ebenfalls den Unterschied in der Rauigkeit der beiden Flächenbereiche auf. In der topview Darstellung in Abbildung 7-46 befindet sich der helle Bereich in der linken Bildhälfte und der dunkle Bereich in der rechten Bildhälfte. Die mittlere Rauigkeit des dunklen glatten Bereichs liegt bei nur 4.14 Å. Dies entspricht einer atomaren Rauigkeit. Für den hellen gewellten Bereich ergibt sich aus dem *height profile B* eine mittlere Rauigkeit von 239 Å, wobei diese durch ein großes Objekt in dem linken oberen Bildquadranten beeinflusst wird.

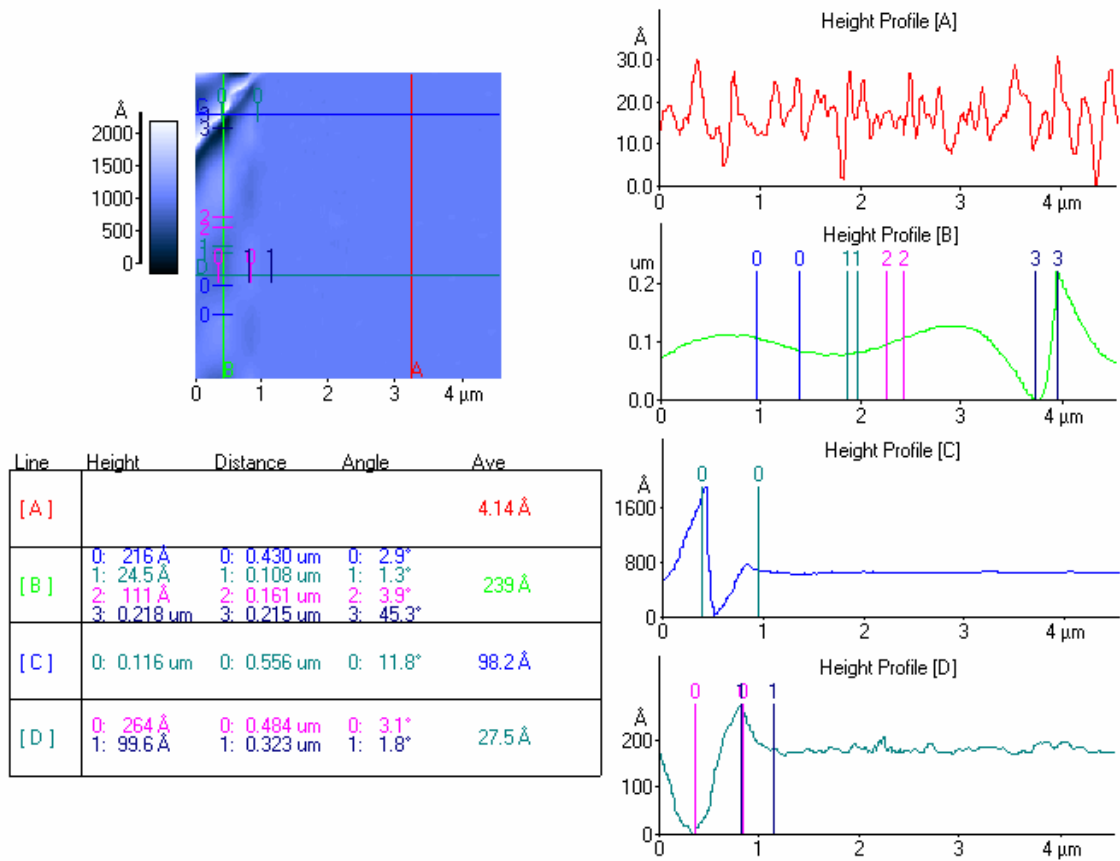


Abbildung 7-46 Höhenprofilanalyse eines weiteren Grenzbereiches an dem dunklen Strich. Die Position befindet sich in Abbildung 7-41 links neben den nadelförmigen Strukturen.

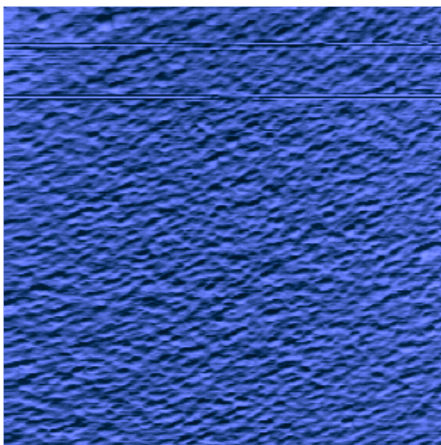


Abbildung 7-47 C-AFM-Bild der Oberfläche in der Mitte des dunklen Strichs. Die Höhen sind um das 10fache vergrößert. Die Fläche der Abbildung beträgt 5 x 5 μm.

In Abbildung 7-47 ist die C-AFM-Aufnahme des mittleren Teils aus dem schwarzen Strich auf der Spaltfläche von OG2K2 zu sehen. Die Oberfläche erscheint gleichmäßig und ohne besondere Verunreinigungen. Die Höhenprofilanalyse dieses Bereichs ergibt eine mittlere Rauigkeit von ca. 8 Å. Die einzelnen

Erhebungen auf der Oberfläche haben dabei eine Höhe von 5 bis 15 Å und eine Breite von rund 6 Å.

Geht man den dunklen Strich in Abbildung 7-41 weiter nach links, so erkennt man gegen Ende, dass sich in dem dunklen Bereich Inseln abzeichnen. Diese Inseln oder Flecken haben zum Teil denselben stumpfen dreieckigen Habitus wie der Kristallit (Abbildung 7-48-rechts).

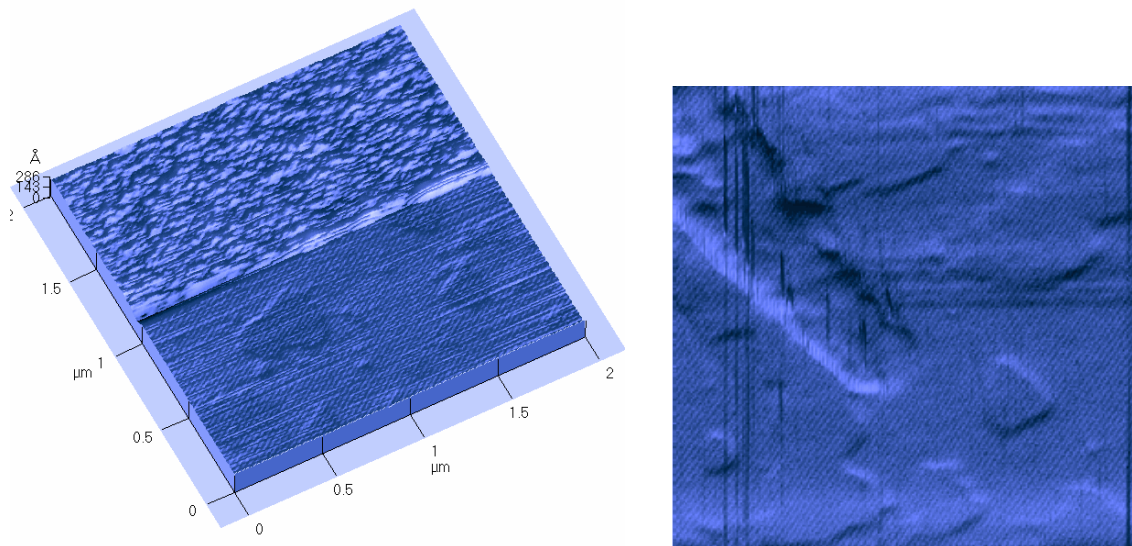


Abbildung 7-48

C-AFM-Bilder vom auslaufenden Ende des Strichs in Abbildung 7-41. In der linken Abbildung befinden sich der helle Bereich in der oberen Bildhälfte und der dunkle Strich in der unteren Bildhälfte. In der rechten Abbildung ist ein Teilbereich aus dem dunklen Strich der linken Abbildung vergrößert dargestellt. Die Fläche der rechten Abbildung beträgt 0,5 x 0,5 µm.

Eine Höhenprofilanalyse des Bereichs aus Abbildung 7-48 zeigt, dass sich die Rauigkeiten sowohl des dunklen als auch des hellen Bereichs verringert haben (Abbildung 7-49). Der dunkle Bereich weist nun nur noch eine mittlere Rauigkeit von 1,5 Å auf (*height profile A*), wobei die Flecken mit einbezogen wurden. Wird die Analyse auf einen fleckenlosen Teil begrenzt, so erhält man eine mittlere Rauigkeit von nur noch 0,7 Å (*height profile B*). Der helle Bereich hat eine mittlere Rauigkeit von 2,5 Å (*height profile C*). Im hellen Bereich ist immer noch der wellige Charakter zu erkennen, welcher durch die weichere Deckschicht hervorgerufen wird. Aus dem *height profile A* wird ersichtlich, dass die Flecken auf dem dunklen Strich Vertiefungen in der Oberfläche sind. Weitere Analysen haben ergeben, dass ihre Tiefe in der Größenordnung von einem bis 10 Å liegt.

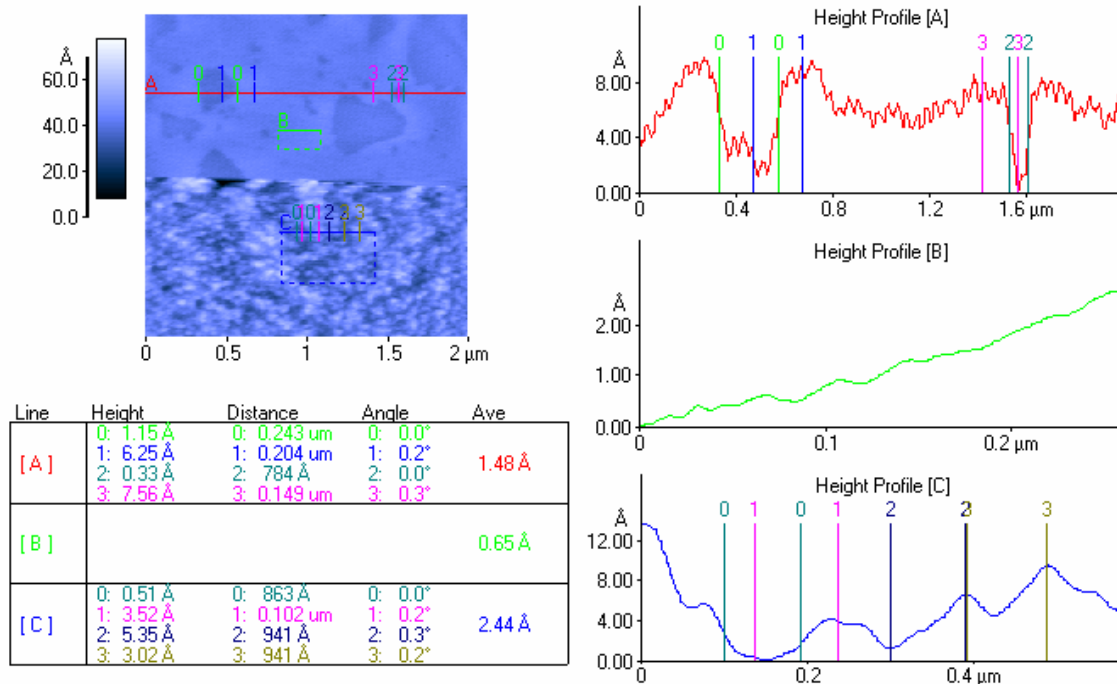


Abbildung 7-49

Höhenprofilanalyse des linken C-AFM-Bildes aus Abbildung 7-48. Teil 1

In dem Bild der Oberfläche in Abbildung 7-48 fällt ein Punkt auf, in dem ein Fleck aus dem dunklen Bereich in den hellen Bereich überzugehen scheint. Eine eingehende Analyse dieses Fleckes ist in Abbildung 7-50 vorgenommen worden.

Das *height profile A* stellt dabei den Verlauf direkt und parallel zur Grenze auf der Seite des dunklen Strichs dar. Das *height profile B* verläuft parallel dazu auf dem hellen Bereich. Das erste Tal mit einem Minimum bei ca. 0.5 μm auf der x-Achse markiert den Fleck auf dem Bild. In beiden Profilen ist das Tal deutlich zu erkennen. Dies bedeutet, dass sich dieser Defekt sowohl im dunklen Bereich als auch im hellen Bereich findet. Die raue Oberfläche verhindert, dass man ihn im hellen Bereich erkennen kann.

Im *height profile E* ist das Tal in einem Schnitt senkrecht zur Grenze zwischen dem hellen und dunklen Bereich zu sehen. Es befindet sich im Profil zwischen 0.7 μm und 1.2 μm auf der x-Achse. Die Tiefe des Tals steigt, aus dem hellen Bereich kommend, rapide an, bis zur Grenze mit dem dunklen Strich. Dort kommt es zu einem Sprung. Danach nimmt die Tiefe zwar weiter zu, doch die Neigung ist geringer als im hellen Bereich. Dieser Übergang wurde nochmals in Abbildung 7-51 untersucht.

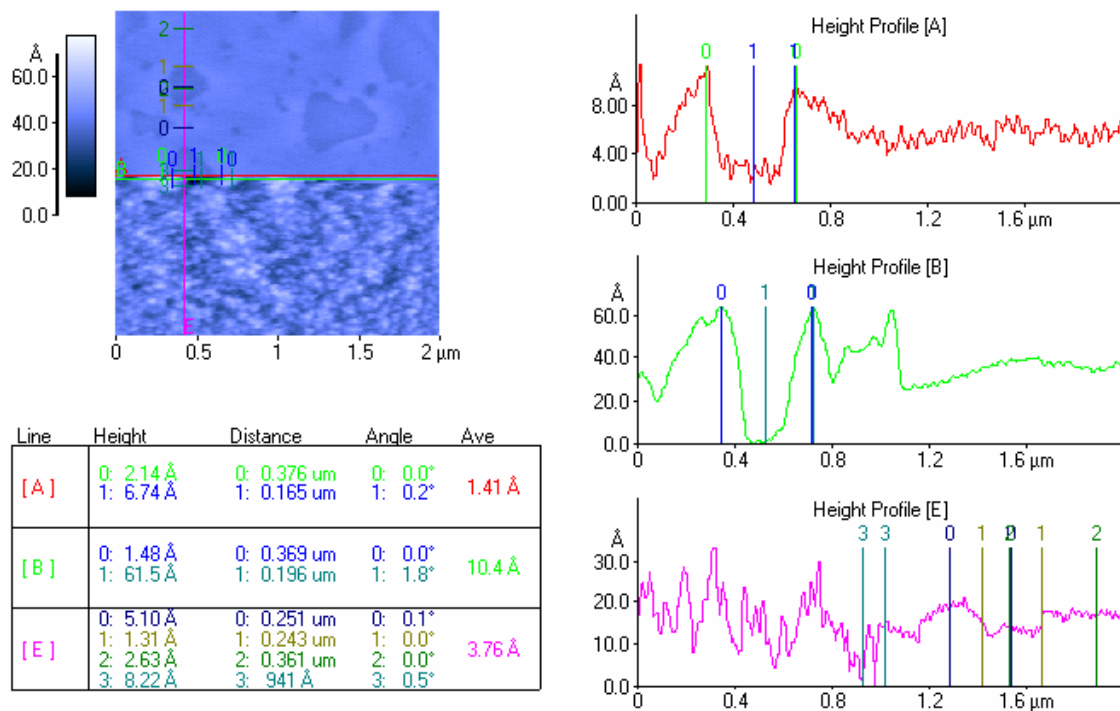


Abbildung 7-50
Höhenprofilanalyse des linken C-AFM-Bildes aus Abbildung 7-48. Teil 2

Das *height profile B* zeigt einen Schnitt parallel zur Grenze zwischen hellem und dunklem Bereich direkt durch die Mitte des Tals. An dieser Stelle hat das Tal vor der Grenze eine Tiefe von ca. 30 Å. Die *height profiles A* und *C* verlaufen parallel dazu an der linken und rechten Seite des Tals. An der Grenze zwischen dem dunklen und dem hellen Bereich gibt es in diesen Profilen keine (A) oder kaum eine (B) tiefe Einkerbung. Das Tal hat parallel zur Grenze zwischen dem hellen und dunklen Bereich einen trichterförmigen Verlauf. Auch senkrecht zur Grenze zeigt das Tal aus dem hellen Bereich kommend einen trichterförmigen Verlauf, allerdings nur bis zur Grenze mit dem dunklen Strich. Innerhalb des dunklen Striches wird das Tal durch eine dünne Schicht bedeckt. Das Tal ist nun nur noch durch ein leichtes Einfallen dieser Schicht zu erkennen.

Die Flecken in dem dunklen Strich werden durch Löcher erzeugt, die sich unter einer dünnen glatten Deckschicht befinden. Der Versatz dieser Schicht über den Löchern liegt bei etwa 5 Å. Die Rauigkeit der Schicht schließt aus, dass es sich um eine Schicht aus Lithiumperchlorat handelt. Es muss deshalb eine NbS₂-Schicht sein, wie auch im BSE-Bild in Abbildung 7-43 zu erkennen ist.

So besteht auch der dunkle Strich in Abbildung 7-40 aus NbS₂, wobei dieser keine Verunreinigungen aufweist. Es ließ sich nicht eindeutig klären, ob der dunkle Strich vollständig unterhöhlt ist, und die Flecken durch auftretende Stützpunkte unterhalb der NbS₂-Schicht erzeugt werden, oder ob tatsächlich gegen Ende des Striches Löcher unterhalb von diesem auftreten. Auf jeden Fall konnte gezeigt werden, dass Defekte im Kristall existieren, die senkrecht durch die Schichten verlaufen.

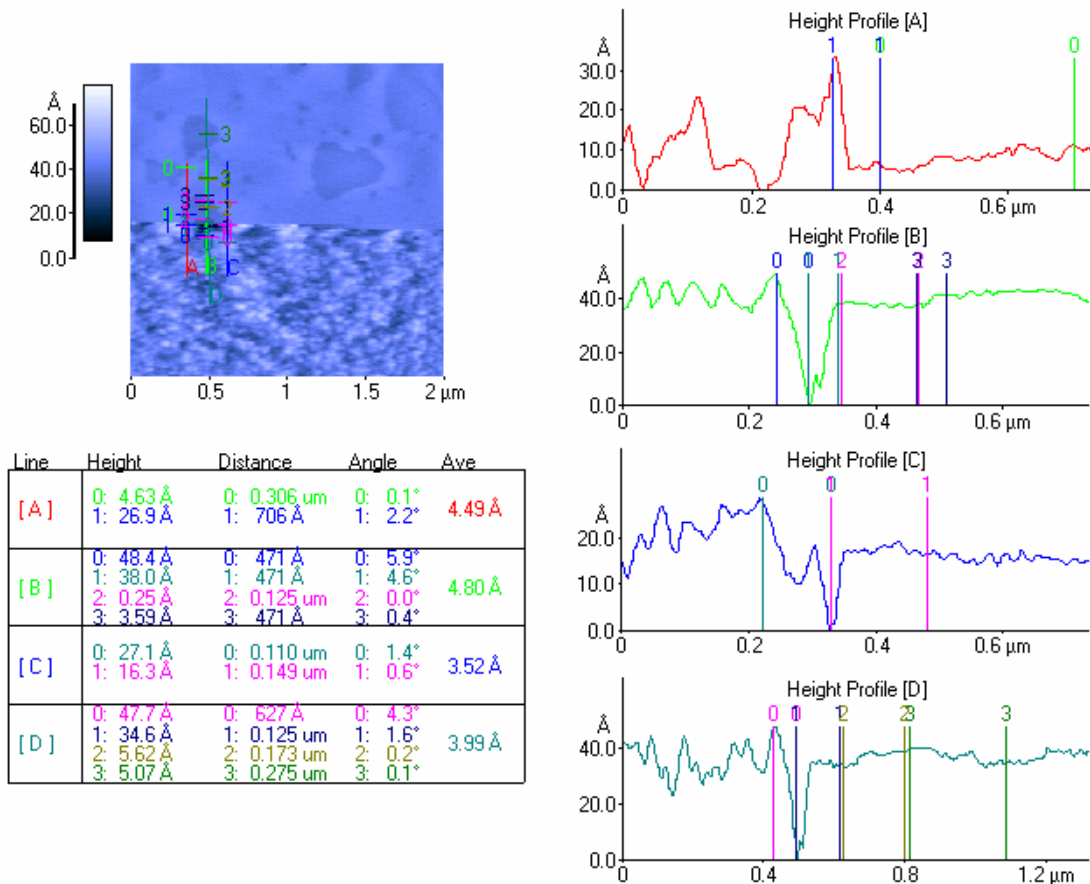


Abbildung 7-51
Höhenprofilanalyse des linken C-AFM-Bildes aus Abbildung 7-48. Teil 3

Die Auswertungen der OED der interkalierten Probe OG2K1 und OG2K2 ergeben jeweils mindestens drei Phasen, die NbS₂ zugeordnet werden können. Es gibt in den beiden OED weitere Phasen. Die Reflexlagen sind aufgrund der zu geringen Intensität der Reflexe zu ungenau bestimmt, um eine eindeutige Aussage über diese Phase machen zu können. Sie besitzen im Einzelnen nur geringe Anteile von jeweils < 2 %.

Die Auswertungen der OED der interkalierten Kristalle ergeben im einzelnen folgende Phasen (Tabelle 7-16, Tabelle 7-17):

	c _{2H} / Å	c _{3R} / Å	rel. Anteil / %	Δc / %
1. Phase	11.763	17.645	23	-0.69
2. Phase	12.469	18.704	73	9.79
3. Phase	11.439	17.159	4	-3.43

Tabelle 7-16
Phasenverteilung der interkalierten Probe OG2K1.

	c _{2H} / Å	c _{3R} / Å	rel. Anteil / %	Δc / %
1. Phase	12.212	18.318	8	2.45
2. Phase	12.421	18.632	86	4.20
3. Phase	11.446	17.169	6	-3.98

Tabelle 7-17

Phasenverteilung der interkalierten Probe OG2K2.

Der relative Anteil der Phasen wurde durch Vergleich der intensivsten Reflexe der jeweiligen Phasen für einen (00l)-Wert ermittelt.

Die erste Phase der Probe OG2K1 repräsentiert die nicht interkalierte Eduktphase. Alle weiteren Phasen sind durch die Interkalation verändert worden.

Nur die erste und zweite Phase der interkalierten Probe OG2K2 weisen dabei eine Weitung der Schichtlücken auf, die unterhalb des maximalen Wertes von 7.8% für eine voll interkalierte Schichtlücke liegt, wie sie C.S. McEven⁴ beschreibt. Alle anderen c-Achsen sind entweder zu lang oder zu kurz. Sie gehören einem anderen *staging model* an. Unter Berücksichtigung des Modells von S.N. Patel und A.A. Balchim¹⁴⁸, welches die Schichtabstände in den leeren Schichtlücken um eine voll interkalierte Schichtlücke herum vergrößert, kommt man zu folgenden Werte für die c-Achsen der vorhandenen Phasen in den beiden Kristallen (Tabelle 7-18, Tabelle 7-19):

	c _{2H} / Å	c _{3R} / Å	Δc / %	stage order
2. Phase	24.938	37.408	2.74	2
3. Phase	45.756	68.636	39.24	4

Tabelle 7-18

Korrigierte Werte für die c-Achsen der Phasen der interkalierten Probe OG2K1.

	c _{2H} / Å	c _{3R} / Å	Δc / %	stage order
1. Phase	12.212	18.318	2.45	1
2. Phase	12.421	18.632	4.20	1
3. Phase	45.784	68.676	38.15	4

Tabelle 7-19

Korrigierte Werte für die c-Achsen der Phasen der interkalierten Probe OG2K2.

Die Probe OG2K1 ist bis zu einem Interkalationsgrad $x = 0.23$ besetzt worden, die Probe OG2K2 bis zu einem Interkalationsgrad $x = 0.33$. Die Probe OG2K1 (Tabelle 7-18) weist daher im Schnitt höhere *stage orders* auf als die Probe OG2K2 (Tabelle 7-19).

Die zweiten Phasen in den beiden Proben, die vom relativen Anteil ausgehend die Hauptphase in den Kristallen darstellen, unterscheiden sich um eine leere Schichtlücke im *staging model*. Zwischen diesen beiden Interkalationsgraden muss also die Besetzung der letzten leeren Schichtlücke einsetzen. Diese Umbesetzung zeigt sich auch in der Expansion der c-Achsen mit steigendem Interkalationsgrad.

In der Veröffentlichung von C.S. McEwen⁴ von 1985 sind mehrere Interkalationsgrade von 2H-Li_xNbS₂ mit den dazugehörigen Achsen der Elementarzelle angegeben. Da die Schichtlücken in den verschiedenen Stapelfolgen gleichwertig sind, können diese Untersuchungen auch dem Verständnis der Interkalation von 3R-NbS₂ dienen.

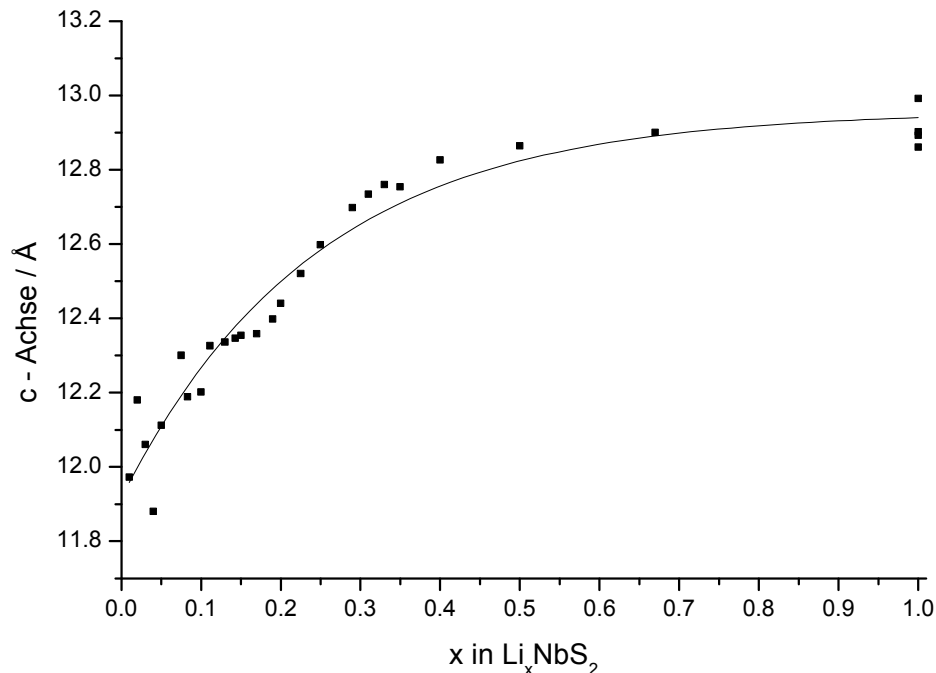


Abbildung 7-52

Veränderung der c-Achse von 2H-NbS₂ mit dem Interkalationsgrad.
Die durchgezogene Linie ist ein exponentieller Fit der Datenpunkte.

Trägt man diese Werte gegen den Interkalationsgrad in einem Graphen auf (Abbildung 7-52), so fällt ein ungleichmäßiger Anstieg der c-Achse auf. Um diesen zu verdeutlichen wurden die Datenpunkte mit einer Exponentialfunktion angepasst. Bei ca. Li_{0.2}NbS₂ ist eine Änderung der Expansion der c-Achse während der Interkalation zu erkennen ist. Diese Änderung scheint bei etwa $x = 0.3$ beendet zu sein. Die Länge der c-Achse steigt in diesem Intervall deutlich schneller, als außerhalb desselben. Der Verlauf der Kurve für das Ende der Interkalation ($x > 0.5$) kann über die Verhältnisse im interkalierten System beschrieben werden. Alle Schichtlücken im Kristall sind zum Teil gefüllt und es liegt eine gleichmäßige Verteilung der Schichtabfolge im Kristall vor. Die weitere Interkalation vervollständigt die Besetzung in den einzelnen Schichtlücken. Wenn man dies auf den Bereich zwischen den Interkalationsgraden $x = 0.2$ und $x = 0.3$ überträgt, muss hier mehr passieren. Die unterschiedlichen *staging models* für diese beiden Punkte könnten für diesen Steigungswechsel ursächlich sein. Der Übergang vom *stage 2* zum *stage 1* muss nicht direkt erfolgen. Es können dazwischen erneut höhere *stage orders* auftreten. Erfolgt er jedoch direkt, so bedeutet dies eine Weitung jeder zweiten Schichtlücke, was die schnelle Expansion der c-Achse erklären würde.

Dies wiederum bedeutet, dass in NbS₂ ein *stage 1 model* bereits bei einem Interkalationsgrad von $x = 0.3$ erreicht werden kann. Die Ordnung der Gastionen muss schon in diesem frühen Interkalationsstadium so hoch sein, dass diese sich gleichmäßig in den nur teilweise gefüllten Schichtlücken verteilen. Da nun alle teilweise besetzten Schichtlücken gleichwertig sind, bleiben als einzige Alternative die leeren Schichtlücken.

7.3.4 Die in-situ Interkalation

Die Interkalation von NbS₂ wurde mit in-situ Röntgendiffraktometrie untersucht. Diese Untersuchungen wurden nicht an einem Einkristall durchgeführt, sondern an einem Preßling aus polykristallinem Material mit einer statistischen Verteilung der Kristallitgröße und -orientierung.

Der Preßling hatte eine Masse von 0.8 mg und bestand aus 3R-NbS₂, wie sich aus dem Pulverdiffraktogramm der Probe ergibt. Eine geringe Beimengung von 2H-NbS₂ kann nicht ausgeschlossen werden. Der Preßling wurde fünf Tage mit einem konstanten Strom von 10 μ A interkaliert. Während dieser Zeit wurden kontinuierlich Diffraktogramme aufgenommen. Diese sind in Abbildung 7-53 zusammengestellt.

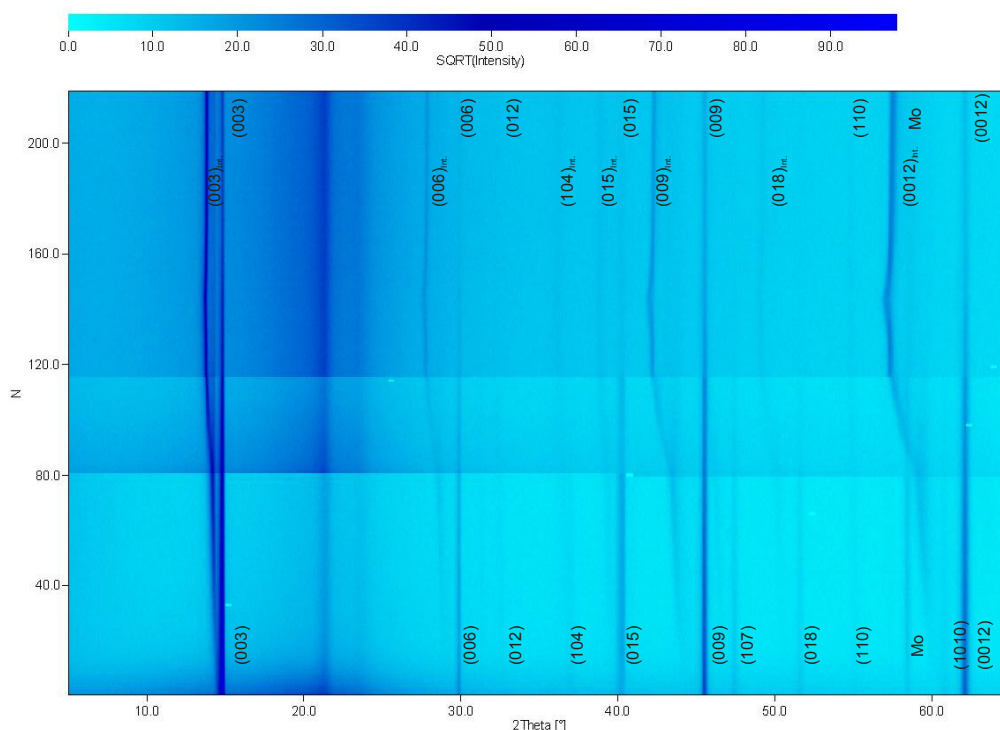


Abbildung 7-53

Flussdiagramm der Diffraktogramme der in-situ Interkalation von NbS₂. Die Intensität ist durch die Farbe wiedergegeben. Der Index N steht für die Nummer des Diffraktogramms, wobei die Messzeit für jedes Diffraktogramm etwa eine Stunde beträgt.

Nach 80 Stunden tritt eine auffällige Änderung in den Diffraktogrammen auf. Bis zu diesem Zeitpunkt verschieben sich die Reflexe kontinuierlich zu kleineren Beugungswinkeln. Bei $t > 80$ h wird eine deutliche Abweichung von diesem Verlauf beobachtet. Nach 80 Stunden wird ein Interkalationsgrad von $x = 0.5$ in Li_xNbS₂ erreicht. Die „Diskontinuität“ bei diesem Interkalationsgrad deutet darauf hin, dass neben den beiden ausgezeichneten Zusammensetzungen mit $x = 0.2$ und $x = 0.33$ eine weitere bei $x = 0.5$ existiert. Eine detaillierte Auswertung der Diffraktogramme zwischen 80 und 120 Stunden Interkalationszeit ergibt Hinweise darauf, dass auch bei Li_{0.65}NbS₂ eine ausgezeichnete Zusammensetzung erreicht ist.

Nach 120 Stunden wird die Endzusammensetzung der Interkalation mit Li_{0.85}NbS₂ erreicht. Die weiteren Diffraktogramme zeigen die Relaxation des Systems im Elektrolyten.

Aus Abbildung 7-56 ist zu entnehmen, dass zu Beginn der Interkalation zeitgleich zwei interkalierte Phasen auftreten. Die interkalierte Phase Int. 1 besitzt eine c-Achse, welche nur geringfügig länger ist als die der Eduktphase. Die Lage des (003)-Reflexes dieser Phase ändert sich mit steigendem Interkalationsgrad nur sehr wenig.

Die Reflexlage für die interkalierte Phase Int. 2 zeigt hingegen eine deutliche Abhängigkeit vom Interkalationsgrad.

Die Reflexlage verschiebt sich mit steigendem Interkalationsgrad zu kleineren Beugungswinkeln. Es sind Änderungen in den Steigungen der Kurven an den Punkten $x \approx 0.15$, $x \approx 0.55$ und $x \approx 0.75$ zu erkennen. Hier treten Veränderungen in den Phasen auf. Am Punkt $x \approx 0.15$ tritt eine dritte interkalierte Phase (Int. 3) auf. Die Reflexlage dieser Phase verschiebt sich ebenfalls mit steigendem Interkalationsgrad zu kleineren Beugungswinkeln bis zu dem Punkt $x \approx 0.55$. Ab diesem Punkt verlängert sich die c-Achse der Phase Int. 2 deutlich schneller bis zu einem Interkalationsgrad von $x \approx 0.8$. Parallel zu dieser schnelleren Verschiebung der Reflexlage tritt eine vierte interkalierte Phase (Int. 4) auf. Die Steigung des Verlauf dieser Reflexlage ändert sich ab dem Punkt $x \approx 0.75$. Die Expansion der c-Achse ändert sich in nur 15 Stunden von 5.2 % auf 8.3 %. Die Reflexlage der Phase Int. 3 verschiebt sich bei $x \approx 0.55$ wieder zu größeren Beugungswinkeln. Den Verlauf der Reflexlagen der interkalierten Phasen kann man vom (003)-Reflex auf alle (00l)-Reflexe übertragen (Abbildung 7-54 -Abbildung 7-56).

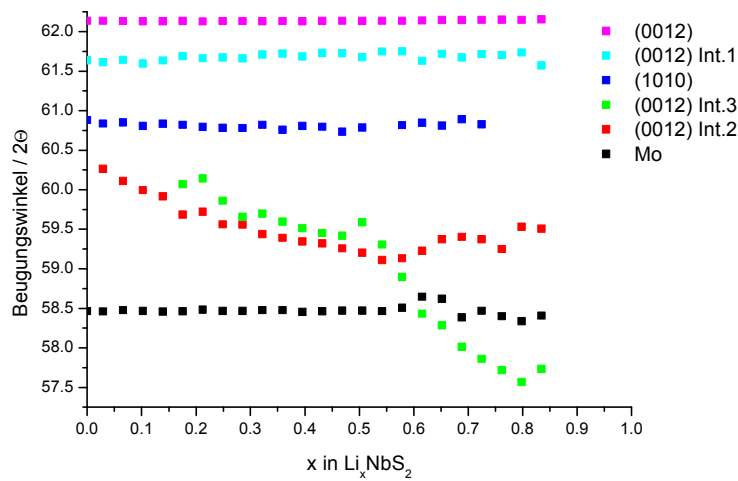


Abbildung 7-54
Änderung der Beugungswinkel für den (0012)-Reflex mit steigendem Interkalationsgrad.

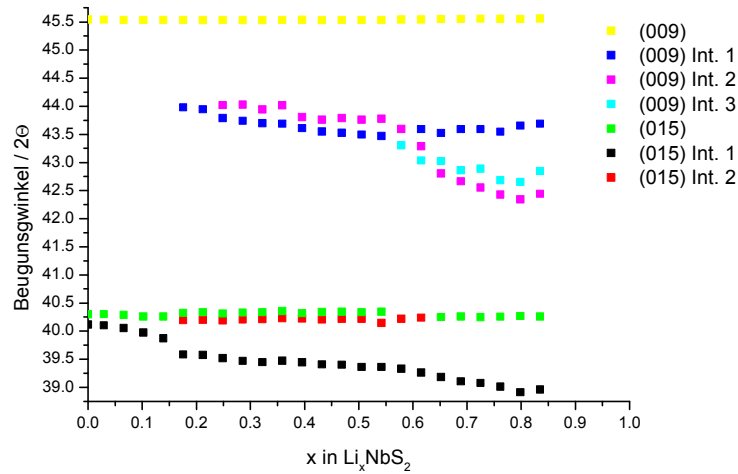


Abbildung 7-55
Änderung des Beugungswinkels für den (009)-Reflex mit steigendem Interkalationsgrad.

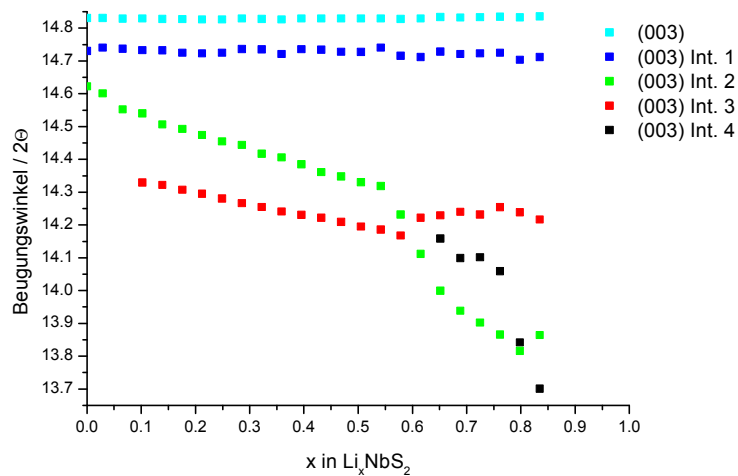


Abbildung 7-56
Änderung des Beugungswinkels für den (003)-Reflex mit steigendem Interkalationsgrad.

In Tabelle 7-20 sind die Expansionen der c-Achse vom Start bis zum Punkt der ersten Phasenumwandlung (Diffraktogramm Nr. 80), von diesem Punkt zum Punkt der zweiten Phasenumwandlung (Diffraktogramm Nr. 105) und von diesem Punkt bis zum Punkt der Abschaltung des Interkalationsstroms (Diffraktogramm Nr. 120) durch die Auswertung der (003)-Reflexe zusammengestellt.

Phase	Diffraktogramm Nr. 80			Diffraktogramm Nr. 105			Diffraktogramm Nr. 120		
	c / Å	Δc / %	rel. Anteil / %	c / Å	Δc / %	rel. Anteil / %	c / Å	Δc / %	rel. Anteil / %
Int. 4				18.83	5.2	44.1	19.38	8.3	12.8
Int. 3	18.72	4.5	22.3	18.66	4.2	3.2	18.68	4.4	23.7
Int. 2	18.54	3.6	29.0	19.10	6.7	22.0	19.15	7.0	37.0
Int. 1	18.01	0.6	18.1	18.04	0.7	17.9	18.05	0.8	15.0
Edukt	17.91		29.8	17.90		30.8	17.90		26.6

Tabelle 7-20

Die Phasen der in-situ Interkalation von NbS₂ und deren c-Achsen sowie deren relativer Anteil am Produkt. Alle Daten für die Phasen wurden aus den (003)-Reflexen berechnet.

Die ermittelten Phasen stellen bevorzugte *staging models* aus einer statistischen Verteilung dar. Die relativen Weitungen der Schichtlücken in dem voll interkalierten 2H - Li₁NbS₂ wird von McEven⁴ mit 7.8 % angegeben. Es gibt zwar keine Literaturdaten für die relative Weitung der Schichtlücken in einem voll interkalierten 3R-Li_xNbS₂, aber diese dürfte genauso groß ausfallen, da es sich nur um verschiedene Stapelfolgen handelt.

Die Phase Int. 4 weist im Diffraktogramm 120 eine größere Weitung der Schichtlücken auf, als eigentlich möglich sein sollte. Dies lässt sich durch die *constant current method* erklären, die keine Möglichkeit zur Relaxation gibt.

Den Abbildungen Abbildung 7-54 bis Abbildung 7-56 ist zu entnehmen, dass die starken Weitungen der Schichtlücken in den Phasen Int. 2 und Int. 4 einen Einfluss auf die Reflexlage der Phase Int. 3 haben. Diese verschiebt sich zu größeren Beugungswinkeln, was kleiner werdende Schichtlücken zur Folge hat und somit ein Austreten von Gastionen bedeuten würde. Dies ist aber bei einer elektrochemischen Interkalation nicht möglich. Die Erklärung liegt in der statistischen Verteilung der *staging models*. Ein Reflex an einem Beugungswinkel Θ steht nicht nur für eine Beugungsordnung n , sondern für endlich viele, begrenzt durch $n = 0$ und $n =$ (Elementarzellen in der Probe). Somit ist es möglich, Domänen der Phase Int. 3 in neues *staging model* zu überführen, ohne dass die ganze Phase verschwindet. Die zurückbleibenden Domänen besitzen jetzt eine neue statistische Verteilung der *stage orders*, was zu einer neuen Lage des Maximums führt. Dieses kann aus statistischen Gründen auch bei größeren Beugungswinkeln liegen.

Der Grund für die sehr langsame Verschiebung der Reflexlage der Phase Int. 1 liegt in der statistischen Verteilung der Kristallitgrößen. Große Kristallite

benötigen bei gleicher Diffusionsgeschwindigkeit länger, bis sie einen bestimmten Interkalationsgrad erreicht haben.

Um vergleichbare Werte für die c-Achsen zu erhalten, muss man das Ende der Relaxationszeit betrachten. In Tabelle 7-21 sind die Achsen für die verschiedenen Phasen zu diesem Zeitpunkt zusammengestellt.

	c / Å	Δc / %	rel. Anteil / %
Phase Int. 4	19.20	7.3	32.8
Phase Int. 3	18.60	4.0	12.4
Phase Int. 2	19.21	7.4	33.1
Phase Int. 1	18.07	1.0	8.7
Eduktphase	17.89		13.0

Tabelle 7-21

**Die Phasen der in-situ Interkalation von NbS₂ nach der Relaxation (Diffraktogramm Nr. 250).
Alle Daten für die Phasen wurden aus den (003)-Reflexen berechnet.**

Bei den Phasen Int. 4 und Int. 3 werden während der Relaxation die c-Achsen kürzer, für die Phasen Int. 2 und Int. 1 wird ein gegenläufiger Trend beobachtet. Insgesamt ist also die statistische Verteilung der *stage orders* schmaler geworden. Dies bedeutet, dass eine höhere Ordnung in das System ist. Die Phasen Int. 4 und Int. 2 zeigen fast dieselbe relative Weitung der Schichtlücken von ~7.3 %. Da sie nicht auf demselben Wege dort hingekommen sind, muss es sich um verschiedene *staging models* handeln.

7.4 Niobdiselenid NbSe₂

7.4.1 Hohlräume in den Kristallen

Bei der Charakterisierung von MX₂-Verbindungen (M = Nb, Ti und X = S, Se) mit dem REM wurden in den Kristallen Defekte in Form von Löchern bzw. Hohlräumen gefunden (Abbildung 7-57).

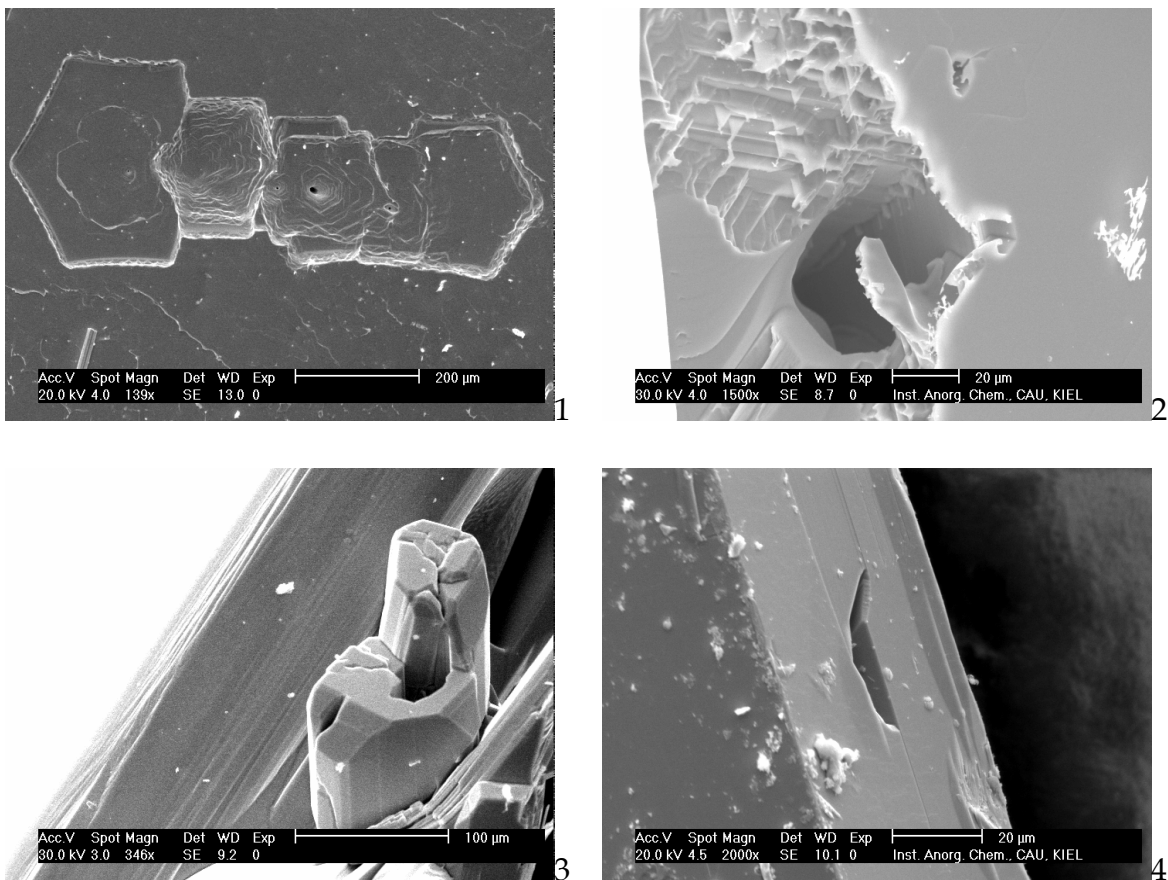


Abbildung 7-57
REM-Bilder von Löchern und Hohlräumen in NbSe₂-Kristallen

Diese Löcher bzw. Hohlräume verlaufen sowohl senkrecht als auch parallel zur Schichtnormalen. Die Austrittsöffnung liegt in der Größenordnung von µm. Hat man jedoch die Möglichkeit ins Innere des Kristalls zu sehen, so erkennt man, dass der Defekt zum Teil erheblich größer ist.

Um Hinweise darauf zu bekommen, ob die Hohlräume gefüllt waren, wurden Kristalle aus einem nicht vollständig transportierten NbSe₂-Ansatz untersucht. Bei den Betrachtungen unter dem Elektronenmikroskop wurden Nadeln gefunden, welche aus den Kristallen herausragten (Abbildung 7-58). Sie traten sowohl einzeln als auch zu Büscheln verwachsen auf.

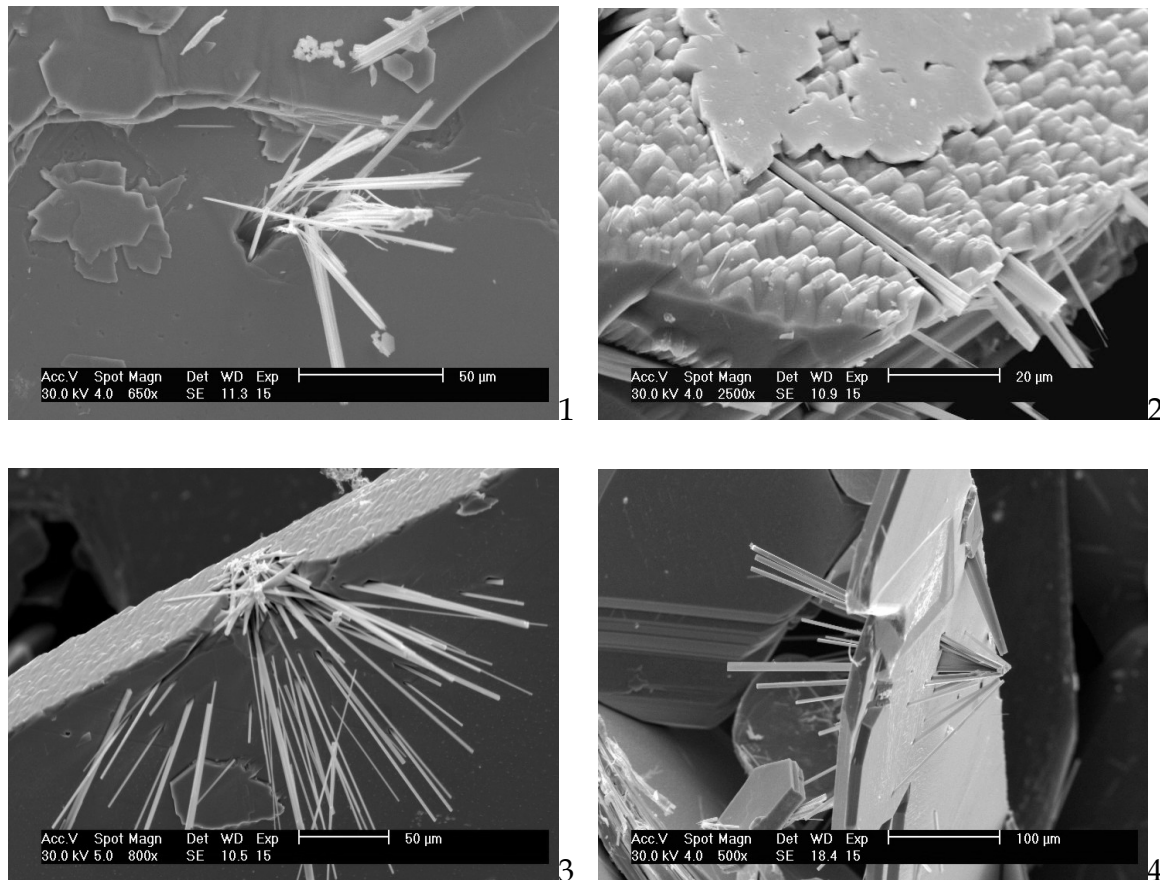


Abbildung 7-58

REM-Bilder von Nadeln in den Hohlräumen von NbSe₂-Kristallen.

Die Elementanalyse mit EDRFA ergab für einen defektfreien Kristall ein stöchiometrisches Verhältnis von Niob zu Selen. Bei den Kristallen, die Nadeln enthielten, wurde ein erhöhter Anteil an Niob und zum Teil Iod gefunden. Im Elementmapping kann man deutlich erkennen, dass die Nadeln und Büschel in den NbSe₂-Kristallen zu dem erhöhten Niobanteil führen.

Das Niobverteilungsbild (Abbildung 7-59-2) weist eine leichte Erhöhung des Fluoreszenzsignals im Bereich der Nadeln auf und eine Abschwächung im Selenverteilungsbild. Um Abschattungseffekte auszuschließen, wurde eine Niobnadel mit einem Kippwinkel von 0° und von 30° untersucht, wobei das erhöhte Niobsignal im Bereich der Nadel erhalten blieb (Abbildung 7-60).

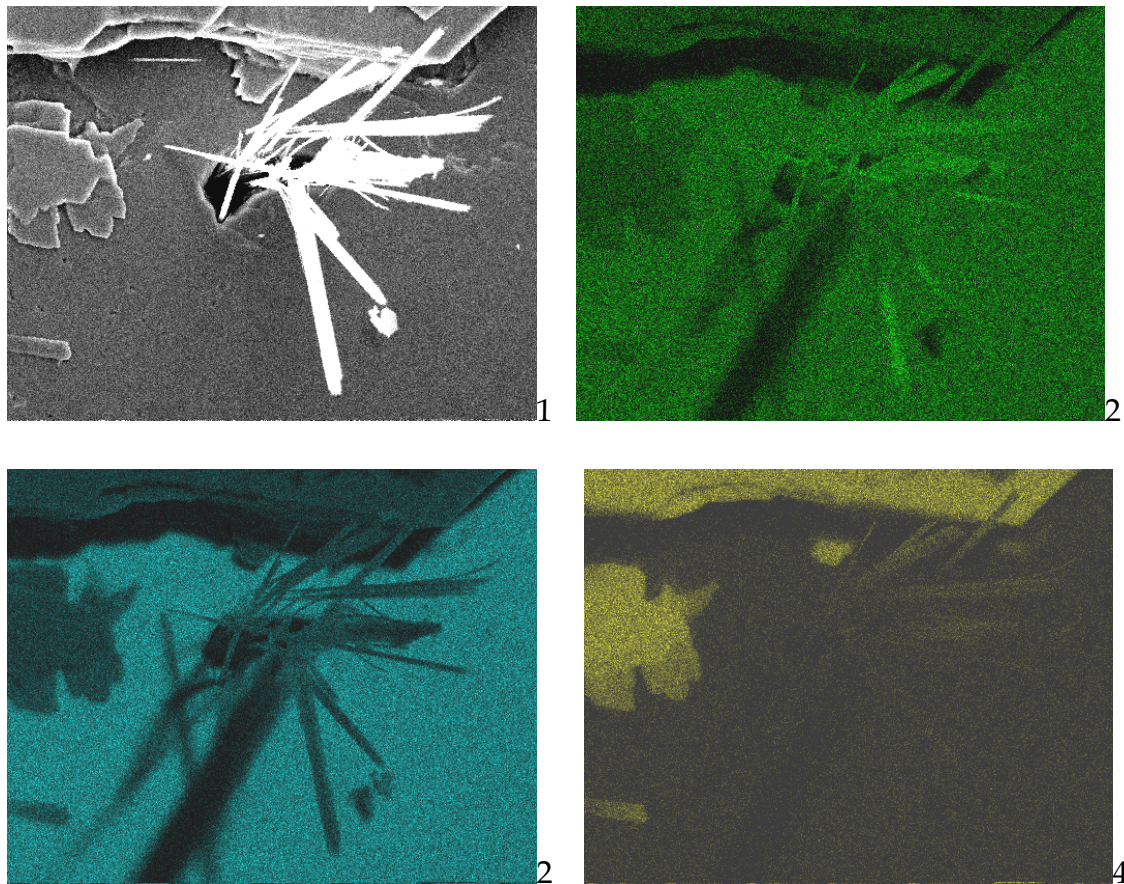


Abbildung 7-59

Elementmapping des Nadelbüschels aus Abbildung 7-58-2. Von links oben nach rechts unten: SED-Bild (1), Nb (2), Se (3), I (4).

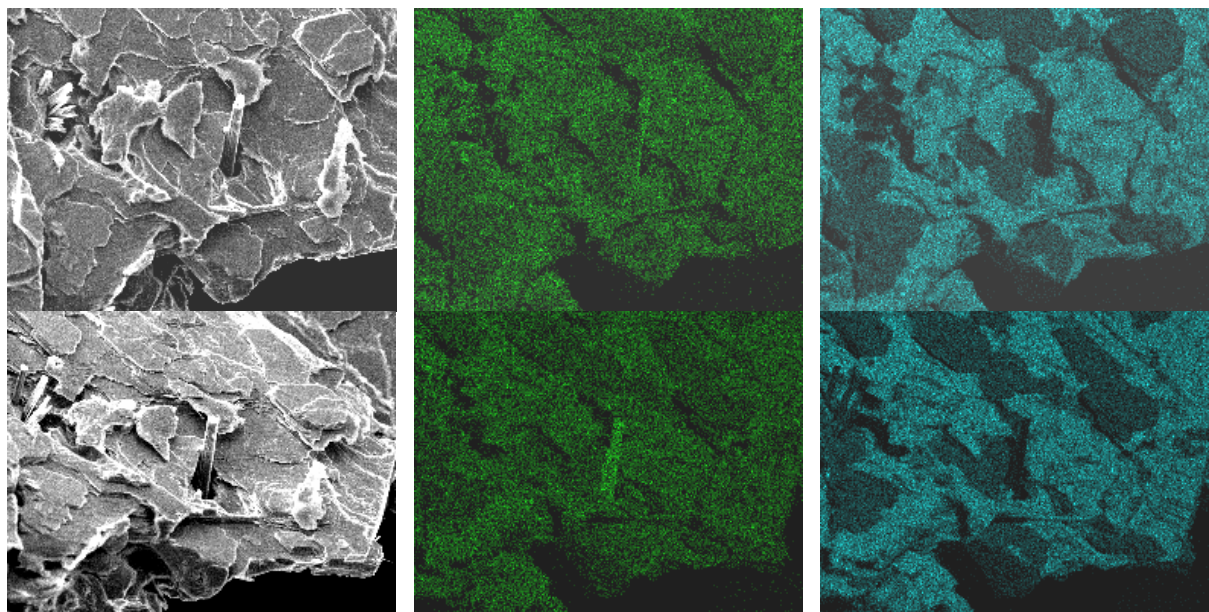


Abbildung 7-60

Elementmapping einer Nadel in einem NbSe₂-Kristall. Von links nach rechts sind das SED-Bild, das Niobverteilungsbild und das Selenverteilungsbild abgebildet. In der oberen Reihe betrug der Kippwinkel 0°, in der unteren 30°.

Während der Transportreaktion bildet Niob mit Iod in der heißen Zone NbI₂, welches sich in der kalten Zone wieder zu Niob und Iod zersetzt, wobei sich das entstehende Niob mit Selen zu NbSe₂ verbindet. Ist dieser Reaktionsschritt gehemmt, so kann sich Niob in größeren Kristallen sammeln. Im weiteren Verlauf der Transportreaktion ist der Abbau der Niobkristalle zum Aufbau von NbSe₂-Kristallen gegenüber der NbI₂-Quelle benachteiligt. So können um die Niobnadeln herum NbSe₂-Kristalle wachsen. Geht die Transportreaktion dem Ende zu, sinkt die Verfügbarkeit von NbI₂, was zum Abbau der Nb-Nadeln führt. Somit wird der Defekt zur Oberfläche des NbSe₂-Kristalls hin kleiner und im Kristall bleiben Hohlräume zurück.

7.4.2 Vor der Interkalation

Für die elektrochemischen Interkalationen wurde je ein Kristall aus vier verschiedenen Gasphasentransporten ausgewählt. Die Bedingungen für die Transporte sind in Anhang A zusammengestellt.

Vor der Interkalation wurden sie mit REM, AFM sowie Röntgendiffraktometrie charakterisiert.

Die vier Kristalle besitzen einen mehr oder weniger guten hexagonalen Habitus (Abbildung 7-61). Die Kristalle A, C und D weisen überwiegend glatte Oberflächen mit nur kleinen Defekten auf. Die Bruchkanten sind durch den Kontakt mit der Ampullenwand während der Transportreaktion entstanden. Auf den Oberflächen befinden sich kleine Kristallite und Partikel. Aus der Oberfläche der Probe A ragt ein kleiner zweiter Kristallit heraus (Abbildung 7-61-1). Er wird in Form von Versetzungen durch einen Großteil der Probe hindurch reichen.

Bei höheren Vergrößerungen konnten weitere Details erkannt werden.

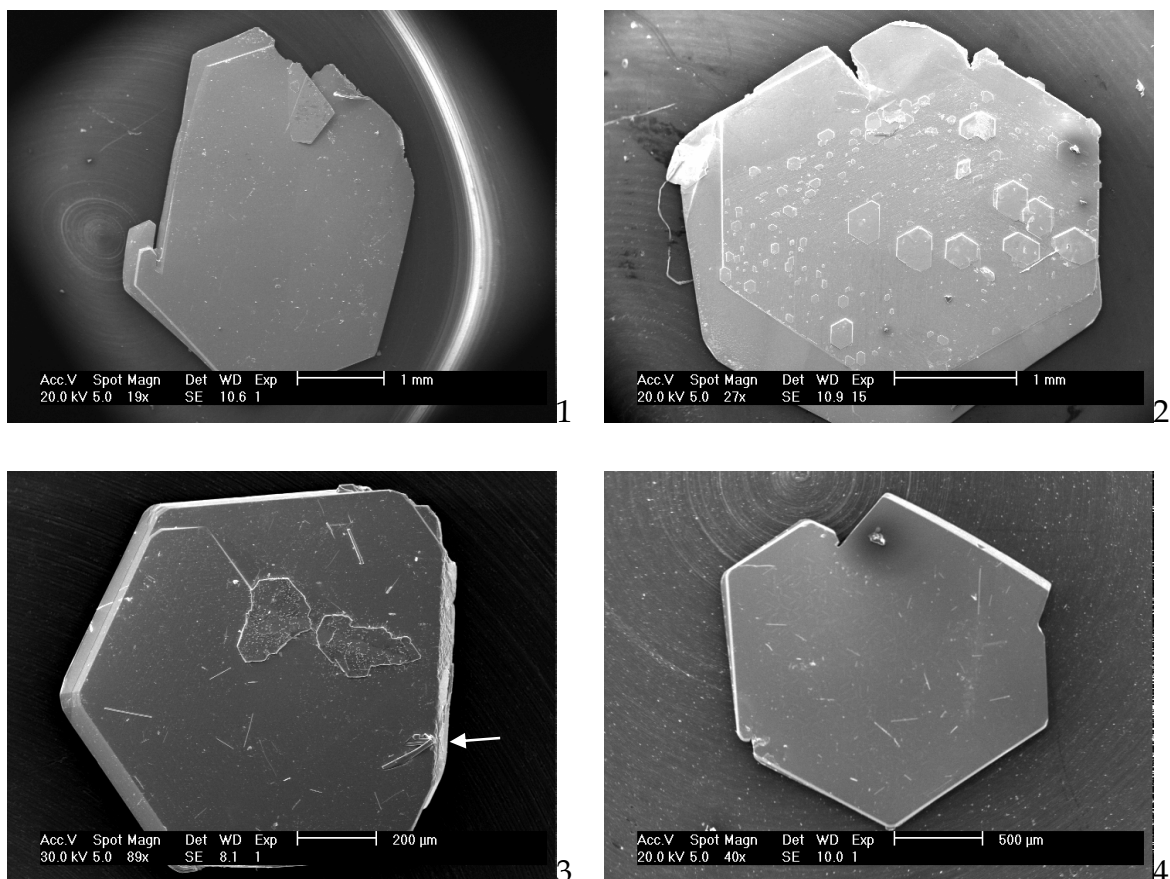


Abbildung 7-61

REM-Bilder der Oberflächen von vier Niobdiselenideinkristallen. Von links oben nach rechts unten sind die Abbildungen der Probe A (1), B (2), C (3) und D (4) zu sehen.

Aus der Probe C ragen links unten zwei Nadeln aus dem Kristall heraus (Abbildung 7-62-1, Abbildung 7-61-3, weißer Pfeil). Die Röntgenfluoreszenzanalyse der Nadeln ergab eine Anreicherung mit Niob (s. Abschnitt 7.4.1). In Abbildung 7-62-1 ist das abrupte Ende der Nadel zu sehen, in Abbildung 7-62-2 die wellige Struktur der Kristallkante. Hier handelt es sich um den Bereich, mit dem der Kristall an der Ampullenwand befestigt war.

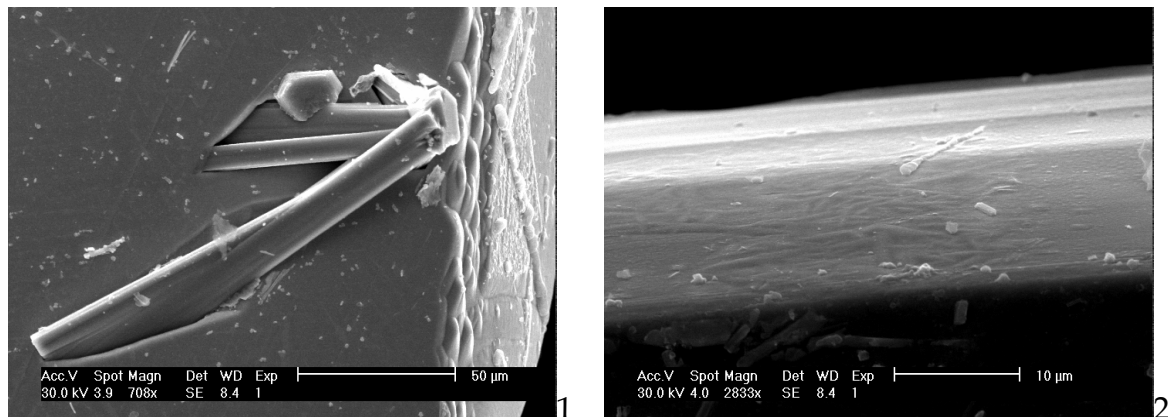


Abbildung 7-62
REM-Bild der rechten unteren Ecke des Kristalls C (1) und Aufsicht auf dessen rechte Kante (2).

Auf den Oberflächen der Kristalle B befinden sich kleine, sehr gut ausgeprägte Kristallite, welche auch einen regelmäßigen hexagonalen Habitus aufweisen (Abbildung 7-63-1). Die Kanten der Kristallite sind exakt parallel zueinander ausgerichtet. Vermutlich handelt es sich bei den Kristalliten auf der Oberfläche um eine Art „Keime“, welche während des weiteren Wachstums zu geschlossenen Schichten zusammenwachsen. Die Kanten der Kristallite auf der Oberfläche des Kristalls C (Abbildung 7-63-2) sind nicht besonders scharf und die Orientierung zueinander ist eher willkürlich.

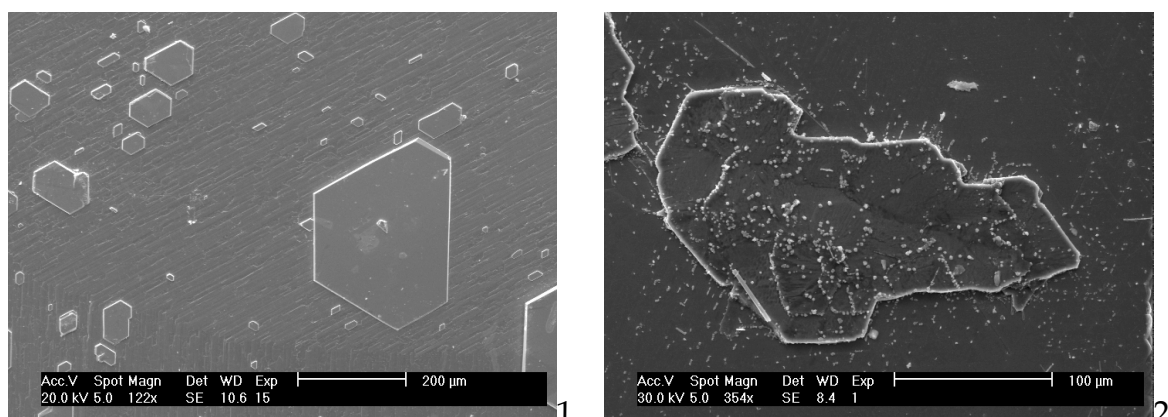


Abbildung 7-63
REM-Bild der Wachstumszone auf der Oberfläche der Kristalle B (1) und C (2).

Die Tatsache, dass die Kristallite nicht exakt hexagonal sind, deutet darauf hin, dass die Wachstumsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen kristallographischen Richtungen signifikant verschieden sind.

Die Oberfläche des Kristalls D ist bis auf Verunreinigungen defektfrei. Der Kristall B wurde, wie alle anderen Kristalle auch, durch Aufbrechen der Schichten mit einem Skalpell gespalten. Auf der Spaltfläche kann ein massiver Defekt identifiziert werden (Abbildung 7-64), welcher sich nicht bis zur Oberfläche fortgesetzt hat. Die EDRFA belegt, dass es sich bei dem regellosen Agglomerat ebenfalls um Niobdiselenid handelt.

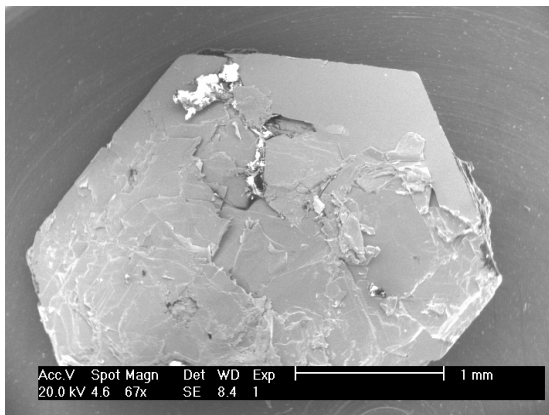


Abbildung 7-64

REM-Bild des Defektes auf der Spaltfläche des Kristalls B.

Die Spaltflächen der anderen Kristalle zeigen keine größeren Defekte. Auf allen sind jedoch Abrisskanten der einzelnen Schichten zu erkennen, welche zur Bildung von Stufenversetzungen auf der Oberfläche führen können.

Bei sehr dünnen Schichten weisen die Abrisskanten eine willkürliche Orientierung auf (Abbildung 7-65-2), bei dicken Schichten werden Kanten, welche bestimmten kristallographischen Orientierungen entsprechen, beobachtet (Abbildung 7-65-1). Die Stärke der Abrisskante ist abhängig von den Wechselwirkungen zwischen den Schichten und somit von der Güte des Kristalls an dieser Stelle.

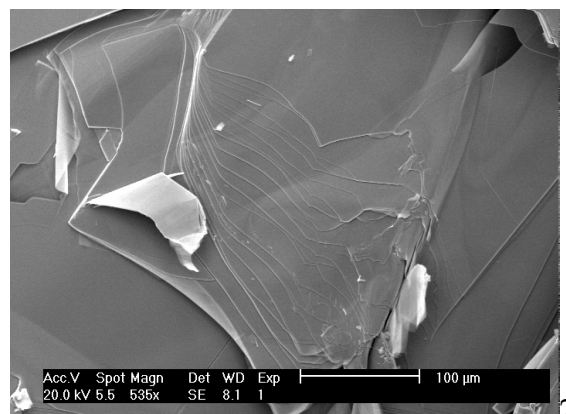
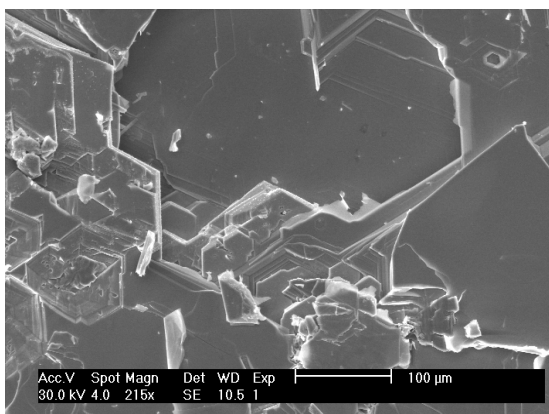


Abbildung 7-65

REM-Bild Stufenversetzungen an den Spaltflächen der Kristalle A und C.

Die Untersuchung der Spaltflächen der vier Kristalle mit AFM im Kontaktmodus ergibt glatte Flächen mit einer mittleren Rauigkeit von unter 1 Å für eine Fläche von 4.8 × 4.8 μm. An einigen Stellen wurden Stufenversetzungen beobachtet. In Abbildung 7-66 ist eine ausgeprägte Versetzung auf der Spaltfläche des Kristalls C zu sehen, welche zu einem Graben mit einer Breite von ca. 100 nm führt (die Tiefe des Grabens ließ sich nicht ermitteln). Dieser teilt diese Region der Spaltfläche in zwei Bereiche, die jeweils ein Muster aus Streifen tragen. Der Abstand zwischen den Streifen auf den beiden Teilflächen unterscheidet sich deutlich.

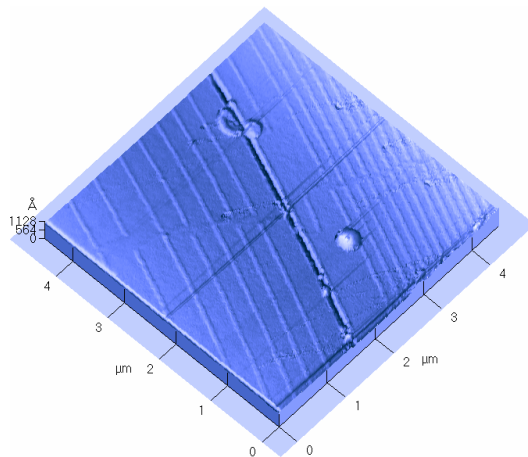


Abbildung 7-66
C-AFM-Bild von Stufenversetzungen auf den Spaltflächen der Probe C.

Von den in Abbildung 7-67 gekennzeichneten Regionen wurden Höhenprofilanalysen durchgeführt. Um die Versetzungen auf der Oberfläche deutlich heraus zu heben, ist das parabelförmige Profil des Scanners nicht herausgerechnet worden. Im Profil A tritt am Graben ein Höhenunterschied von ca. 30 Å auf. Bei den bereits erwähnten Streifen auf den Teilflächen handelt es sich ebenfalls um Stufen. Der Höhenunterschied zwischen den Stufen liegt in der Größenordnung von einer oder zwei c-Achsenlängen der Elementarzellen von 2H-NbSe₂. Es ist anzunehmen, dass die Stufen die Kanten von Wachstumszonen auf der Oberfläche repräsentieren. Der Graben zwischen benachbarten Stufen kann auf unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten dieser Zonen und auf die Aktivität der Keimbildung auf der Oberfläche hinweisen. Aus dem Profil B geht hervor, dass der Abstand zwischen den Stufen ca. 300 Å beträgt. Der Abstand zwischen den Stufen oberhalb des Grabens (Abbildung 7-67, Abbildung 7-66, Profil C) ist deutlich kleiner und liegt im Bereich von 160 Å. Eine mögliche Deutung für das Auftreten des breiten Grabens könnte das Aufeinandertreffen von zwei Teilkristallen sein, welche unterschiedlich schnell gewachsen sind. Im Verlauf der chemischen Transportreaktion ist dann der Graben nicht mehr aufgefüllt worden.

Die Stufen auf beiden Teilbereichen verlaufen nicht exakt parallel zueinander. Der gebogene Verlauf der Stufen und des Grabens lässt ein wachstumsdirigierendes Zentrum außerhalb des hier sichtbaren Bereichs erahnen.

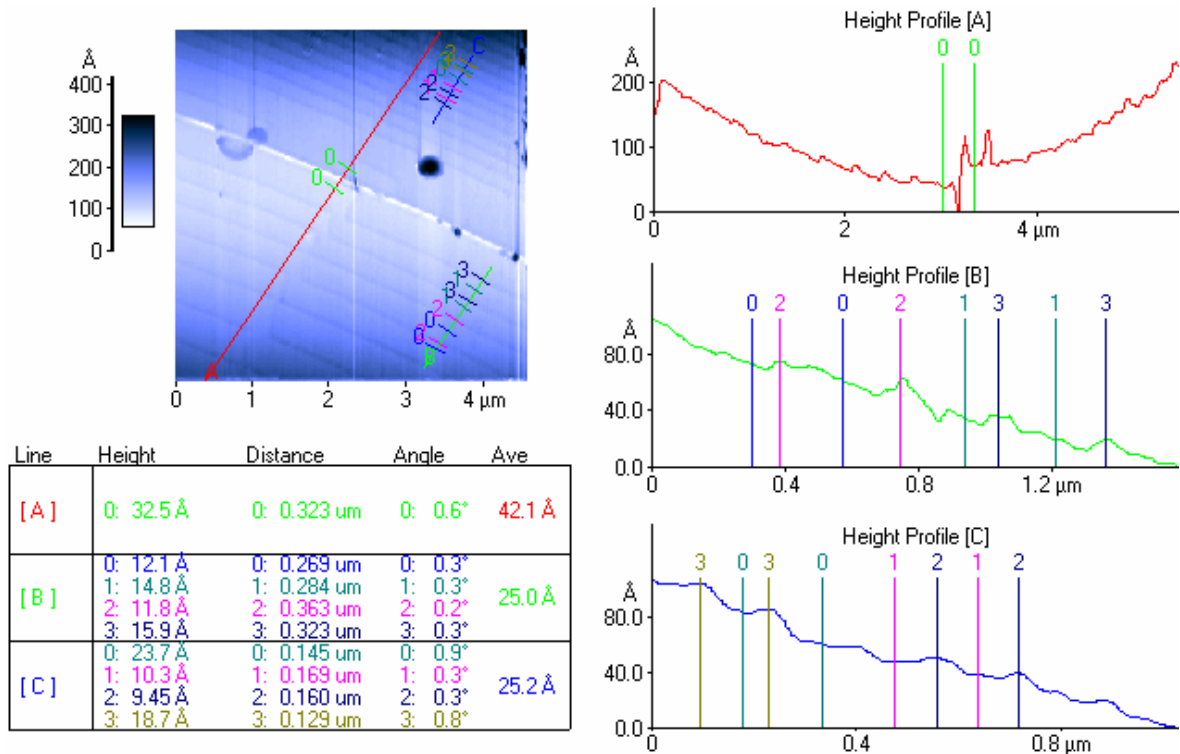


Abbildung 7-67 Höhenprofilanalyse der Stufenversetzungen auf der Spaltfläche der Probe C.

Auf der Spaltfläche des Kristalls A (Abbildung 7-68) wird ein interessantes Muster aus Defekten beobachtet. Es treten nahezu senkrecht zueinander verlaufende Strukturen auf, die unterschiedliche Bereiche in einzelne „Leisten“ unterteilt. Diese „Leisten“ sind deutlich länger als breit und an einigen Stellen miteinander verbunden.

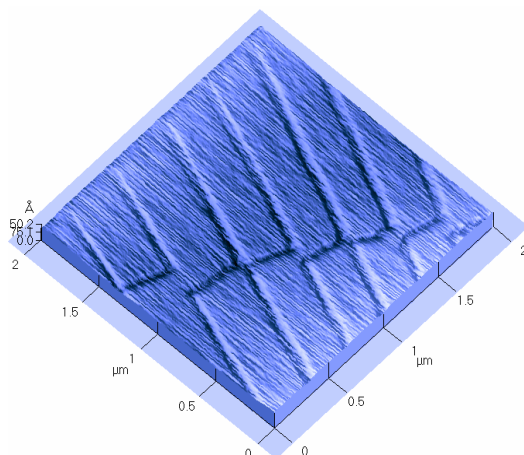


Abbildung 7-68 C-AFM-Bild der Stufen auf der Spaltfläche des Kristalls A.

Die Höhenprofilanalysen senkrecht zu den langen Ausdehnungen (Profil A und B in Abbildung 7-69) ergeben, dass der Höhenunterschied zwischen angrenzenden Strukturen im Bereich von 1 bis 7 Å liegt, so dass hier von einzelnen Stufen ausgegangen werden kann. Die Stufen haben einen Abstand von ca. 300 Å.

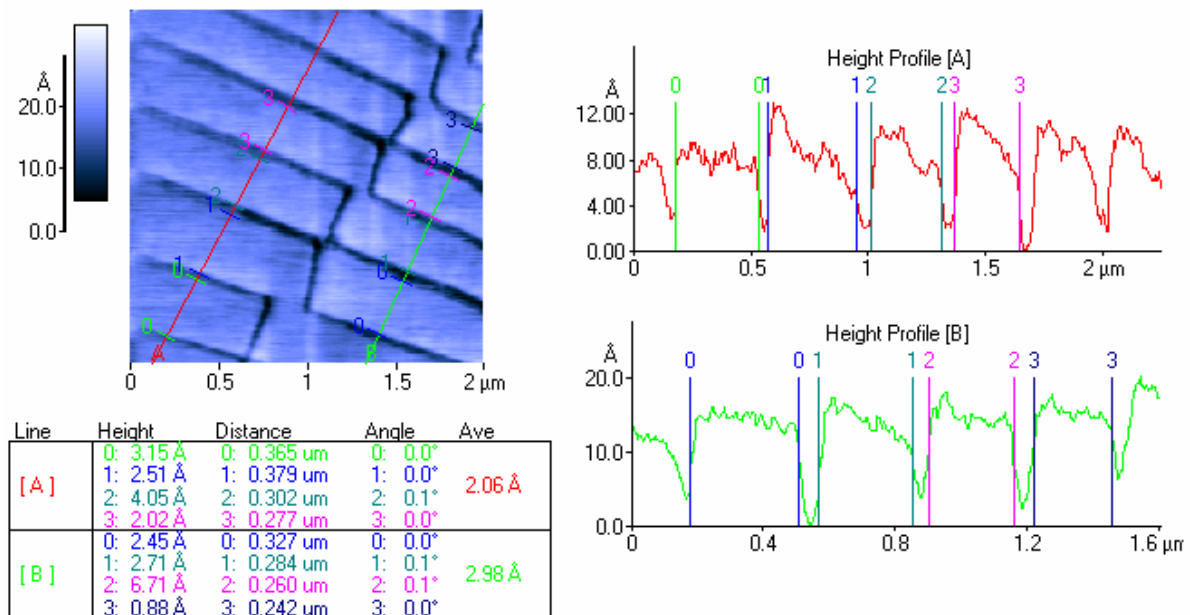


Abbildung 7-69 Höhenprofilanalyse der Stufenversetzungen auf der Spaltfläche der Probe A.

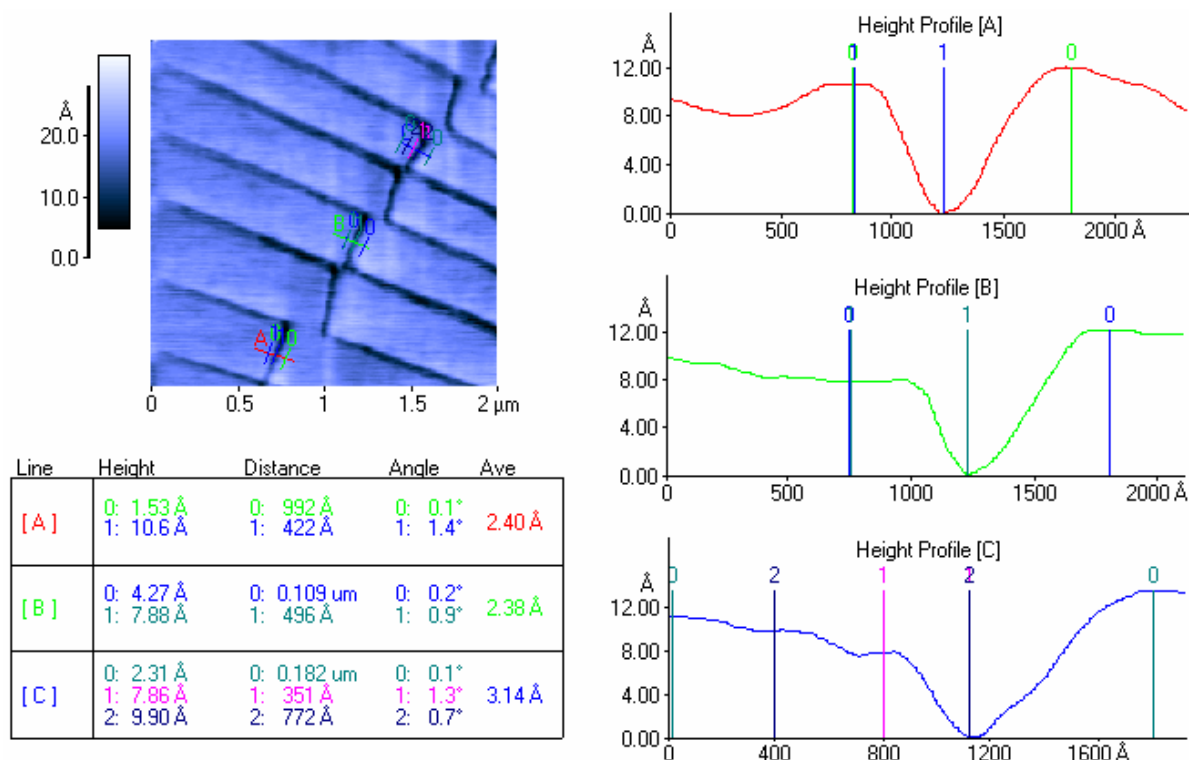


Abbildung 7-70 Höhenprofilanalyse der Grenzfläche auf der Spaltfläche der Probe A.

An den Stellen, an denen die Stirnflächen der leistenartigen Bereiche aufeinander treffen, beträgt der Höhenunterschied zwischen diesen Bereichen 1 bis 5 Å (Profile A-C in Abbildung 7-70).

In Abbildung 7-71 ist ein anderer Bereich der Spaltfläche des Kristalls A dargestellt. Hier können drei ausgeprägte Stufen erkannt werden, wobei der Höhenunterschied ca. 120 Å für die größte Stufe beträgt. Auf den Flächen zwischen den großen Stufen sind deutlich weniger ausgeprägte Strukturen zu erkennen, welche sich ebenfalls als Stufen beschreiben lassen. Einige Kanten dieser kleinen Stufen sind scharf und die zukünftige hexagonale Symmetrie kann bereits erahnt werden.

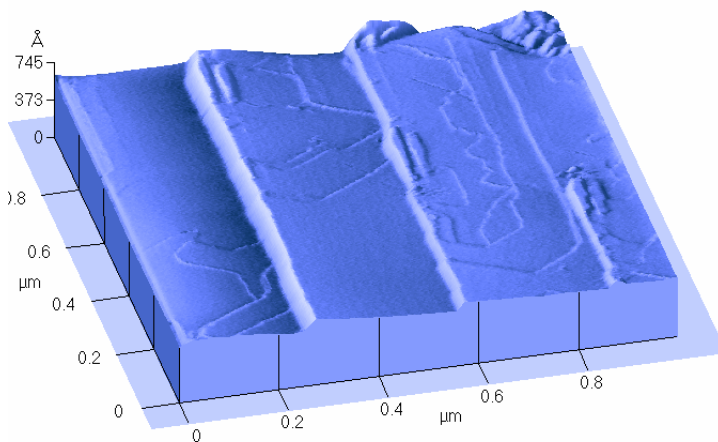


Abbildung 7-71

C-AFM-Bild von Stufen mit Wachstumszonen auf der Spaltfläche der Probe A.

Die Stufenhöhe variiert zwischen 3.6 und 18 Å (Abbildung 7-72). Die Dicke einer NbSe₂-Einheit beträgt ca. 3.3 Å, die der Van-der-Waals Lücke zwischen diesen Einheiten ca. 3.5 Å. Dies bedeutet, dass die experimentell ermittelten Werte für die Stufenhöhen durch diese Baueinheiten beschrieben werden können.

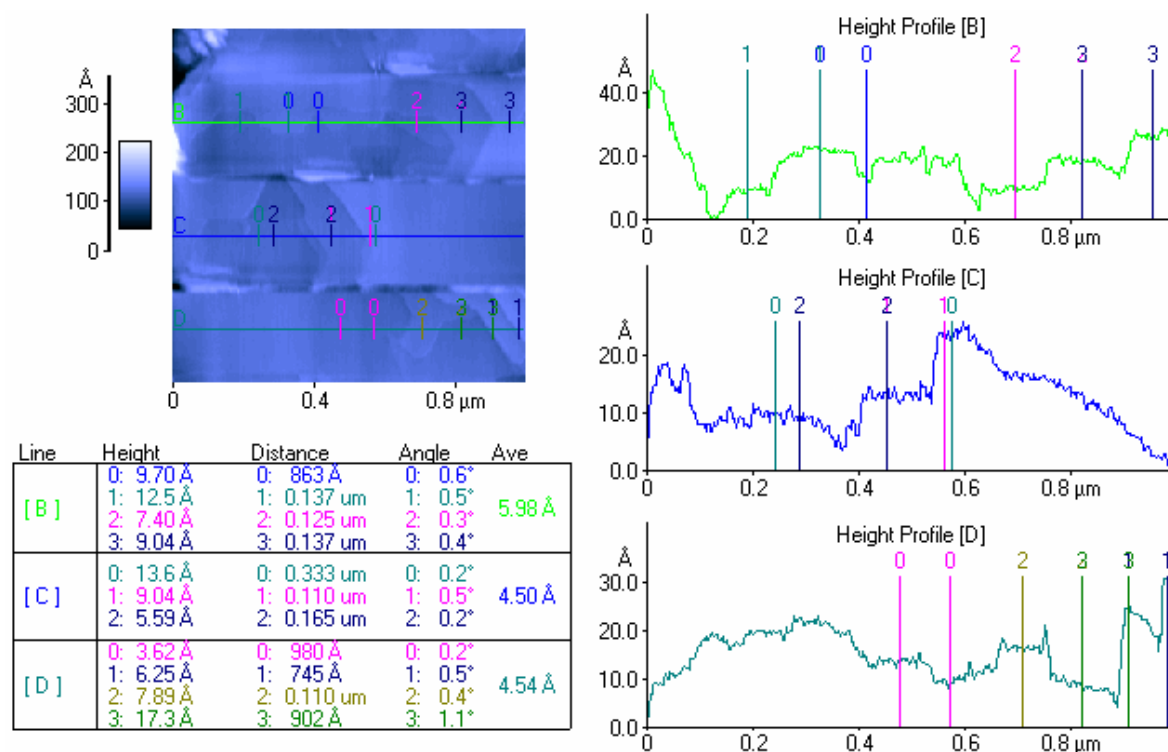


Abbildung 7-72

Höhenprofilanalyse der Stufenversetzung mit Wachstumszonen der Probe A.

Die Untersuchungen mit dem AFM können immer nur ein beschränktes Bild der Oberfläche liefern. Die Tatsache, dass die Stufen nur auf den Kristallen A und C gefunden wurden, schließt die Existenz auf den Spaltflächen der anderen Kristalle nicht aus.

Mit der EDRFA wurde die Zusammensetzung der Kristalle bestimmt (Tabelle 7-22). Im Rahmen der Möglichkeiten der Methode besitzen die Kristalle eine stöchiometrische Zusammensetzung.

Probe	Anteil Nb / At%	Anteil Se / At%	Abweichung von X ₂ / %	Zusammensetzung
A	32.24	67.76	1.7	NbSe _{2.03}
B	31.52	68.48	2.7	NbSe _{2.05}
C	34.34	65.66	-1.5	NbSe _{1.97}
D	34.64	65.36	-1.9	NbSe _{1.96}

Tabelle 7-22

Zusammensetzung der NbSe₂-Kristalle bestimmt mit EDRFA.

Für Niobdiselenid werden drei Polytype beobachtet. Dies erschwert die Auswertung der OED im Bezug auf die Phasenreinheit der Proben. Es sind drei Stapelvarianten (2H, 4H und 3R) bekannt. Diese Stapelvarianten können nicht allein an den (00l)- Reflexen unterschieden werden. Beim Niobdiselenid hilft die

Tatsache, dass die drei Polytypen in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren.

Stapelvariante	Raumgruppe	Gittertyp	Beugungsbedingungen für die (00l)-Reflexe
2H-NbSe ₂	P 6 ₃ /mmc	hexagonal	$l = 2n$
4H-NbSe ₂	P $\bar{6}$ m2	hexagonal	$l = n$
3R-NbSe ₂	R 3m	trigonal	$l = 3n$

Tabelle 7-23

Raumgruppen und Beugungsbedingungen für die (00l)-Reflexe der drei Stapelvarianten.

Alle drei Raumgruppen besitzen andere Beugungsbedingungen für die (00l)-Reflexe. Aus Tabelle 7-23 ist zu entnehmen, dass nur für die 4H-Stapelvariante (00l)-Reflexe mit $l = n$ auftreten. Sie ist daher durch die große Zahl an (00l)-Reflexen gut von den anderen beiden Stapelvarianten unterscheidbar. Die beiden übrigen Stapelvarianten lassen sich nur schwer von einander trennen. Durch die einheitliche NbSe₂-Baugruppe in den Elementarzellen erhält man Reflexe bei Beugungswinkeln, die dem vielfachen dieser Baugruppe entsprechen. So liegen der (002)_{2H}-Reflex, der (003)_{3R}-Reflex und der (004)_{4H}-Reflex übereinander. Erschwerend kommt die Intensitätsverteilung hinzu. In Abbildung 7-73 ist zu erkennen, dass alle intensiven (00l)-Reflexe genau übereinander liegen. Es ist deshalb unmöglich die Stapelvarianten in einem Gemisch anzugeben.

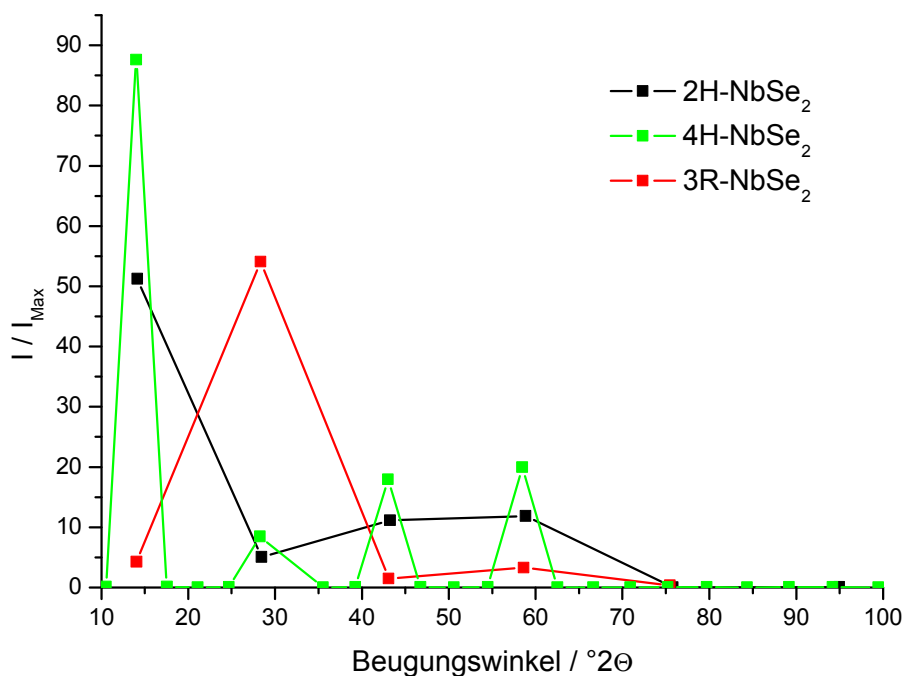


Abbildung 7-73

Lage und relative Intensität der (00l)-Reflexe der drei Stapelvarianten.

Abhilfe für dieses Problem kann nur die Messung eines kompletten Diffraktogramms der Probe sein. Transmissionsaufnahmen mit gemörserten Einkristallen der Ansätze A-D zeigten alle die 2H-Stapelvariante als Hauptphase. Diese Analyse kann nicht ausschließen, dass einige Kristalle auch andere Anteile besitzen.

In einer phasenreinen Probe kann man den Polytyp anhand des Verlaufs der Intensitäten mit dem Beugungswinkel ermitteln. Diese Analyse der NbSe₂-Kristalle hatte ergeben, dass die eingeführte Textur keinen Einfluss auf die Verteilung der relativen Intensität der (00l)-Reflexe hat.

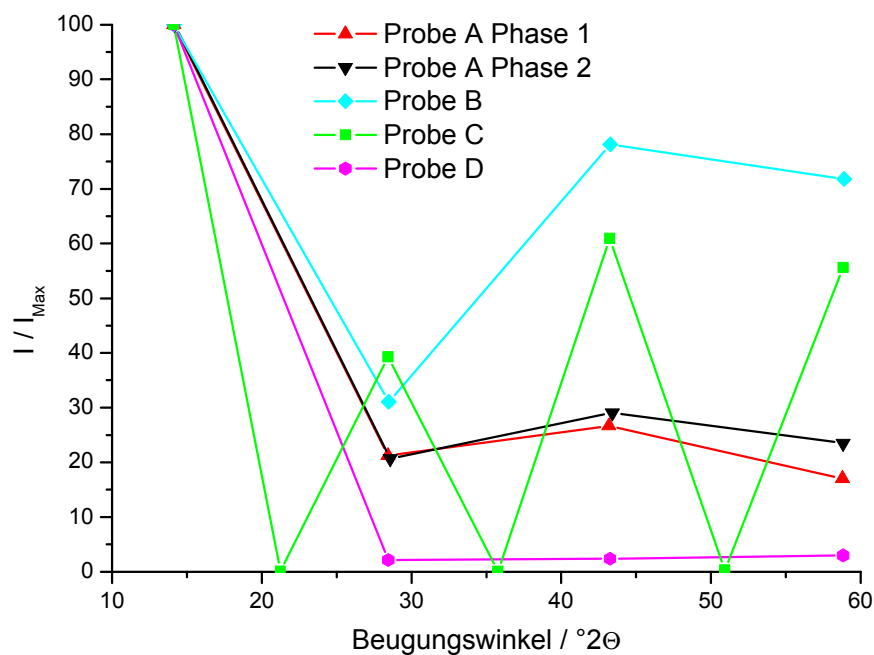


Abbildung 7-74
Lage und relative Intensität der (00l)-Reflexe der Proben A-D.

Der Verlauf der relativen Intensitäten (Abbildung 7-74) ist für die Proben A, B und D mit dem von 2H-NbSe₂ vergleichbar. Für die Probe A spalten die (00l)-Reflexe zu größeren Beugungswinkel hin auf. Daraus ergibt sich eine Mischung aus zwei 2H-Stapelvarianten mit verschiedenen langen c-Achsen. Der relative Anteil der zweiten Phase, gemessen am ersten Reflex, liegt bei <10%.

Die Probe C zeigt die Existenz der 4H-Stapelvariante. Dies widerspricht dem Ergebnis aus der Pulverdiffraktometrie. Die Existenz der Phase ist durch die zusätzlichen (00l)-Reflexe jedoch eindeutig, wobei ein Phasengemisch nicht ausgeschlossen werden kann.

Bei der Probe D fällt auf, dass die Intensität des ersten Reflexes unverhältnismäßig hoch ist, was auf eine Verunreinigung zurückzuführen sein könnte. Da sich der generelle Verlauf der Intensitäten, die Zahl und die Lage der Reflexe mit dem der 2H-Stapelvariante deckt, fällt die Zuordnung dennoch eindeutig aus.

a / Å	c / Å	Autor
3.4425	12.547	A. Meerschaut ¹⁵²
3.44	12.54	O.S. Rajora ¹⁵¹
3.4439	12.5398	L.M. Kulikov ¹⁵³
3.4449	12.554	L.M. Kulikov ¹⁵⁴
3.446	12.55	D.C. Dahn ¹⁵⁵
3.4449	12.554	L.M. Kulikov ¹⁵⁶
3.4444	12.547	J.R. Gavarri ¹⁵⁷
3.44	12.54	O.S. Rajora ¹⁵⁸
3.447	12.561	V.E. Fedorov ¹⁵⁹
3.4444	12.542	C.S. McEwen ⁴
3.497	12.54	Y. Ohno ¹⁶⁰
3.45	12.55	V.L. Kalikhman ¹⁶¹
3.44	12.56	V.N. Naumov ¹⁶²
3.45	12.598	V.N. Baumer ¹⁶³
3.437	13.03	L.H. Brixner ¹⁶⁴
3.43	12.51	K. Koerts ¹⁶⁵
3.442	12.54	F. Kadijk ¹⁶⁶
3.446	12.55	R. Kershaw ¹⁶⁷
3.449	12.998	L.H. Brixner ¹⁶⁴
3.45	12.54	E. Revolinsky ¹⁶⁸
3.45	12.55	Mittelwert

Tabelle 7-24

Werte aus der Literatur für die a- und c-Achse von 2H-NbSe₂. Kursive Daten wurden bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

a / Å	c / Å	Autor
3.44	25.2	A.S. Bolgar ¹⁶⁹
3.439	25.188	L.H. Brixner ¹⁶⁴
3.444	25.23	F. Kadijk ¹⁶⁶
3.44	25.24	B.E. Brown ¹⁷⁰
3.44	25.22	Mittelwert

Tabelle 7-25

Werte aus der Literatur für die a- und c-Achse von 4H-NbSe₂.

a / Å	c / Å	Autor
3.45	18.88	E. Revolinsky

Tabelle 7-26

Werte aus der Literatur für die a- und c-Achse von 3R-NbSe₂.

Die Gitterparameter für 2H-NbSe₂ wurden von verschiedenen Autoren mitgeteilt (Tabelle 7-24). Im Mittel ergibt sich ein Wert für die c-Achse von 12.548 Å. Die Ergebnisse der Arbeit von L.H. Brixner ¹⁶⁴ wurden nicht berücksichtigt, da diese signifikant von den anderen abweichen. Die Gitterparameter in der Arbeit von A. Meerschaut ¹⁵² wurden an einem Einkristall bestimmt. Alle anderen Daten wurden durch Anpassung der Pulverdiffraktogramme ermittelt. Die von A. Meerschaut ¹⁵² bestimmten Gitterparameter sind in sehr guter Übereinstimmung mit berechneten Mittelwerten für a und c (Tabelle 7-24).

Für 4H-NbSe₂ ergibt sich im Mittel eine c-Achse von 25.215 Å (Tabelle 7-25). Für die 3R-Stapelvariante existieren nur Daten von E. Revolinsky ¹⁶⁸, welcher eine c-Achse von 18.880 Å angibt (Tabelle 7-26).

Der Wert für die a-Achse beträgt für alle Polytypen von NbSe₂ ca. 3.45 Å.

Probe	c _{2H} / Å	Δc / %	c _{4H} / Å	Δc / %
NbSe ₂ A	12.55	-0.1		
	12.50	-0.4		
NbSe ₂ B	12.53	-0.2		
NbSe ₂ C	12.54	-0.1		
NbSe ₂ D			25.07	-0.6

Tabelle 7-27

Werte für die c-Achsen der in den Kristallen A-D gefundenen Phasen und deren Abweichung von den Mittelwerten aus Tabelle 7-24 und Tabelle 7-26.

Die Werte für die c-Achsen wurden über den Mittelwert aus den einzelnen Reflexen einer Probe abgeschätzt (Tabelle 7-27). Alle Werte sind kleiner als der in Tabelle 7-24 angegebene Mittelwert, wobei die Abweichungen weniger als ein Prozent beträgt. Mit Ausnahme der zweiten Phase der Probe A deuten die Abweichungen auf einen systematischen Fehler hin. Aufgrund der höheren Beugungsordnungen geht dieser Fehler mit dem Faktor vier in die Abweichung für die Probe D ein.

Für die zweite Phase der Probe A muss ein weiter Grund hinzukommen. Die Abweichung ist größer als bei allen anderen Phasen der vier Proben. Wahrscheinlich handelt es sich um eine selbst interkaliert Phase von NbSe₂. Analog zur Auswertung in den vorherigen Kapiteln kommt man für die Phase zu einem Wert für die c-Achse von 49.99 Å bei einem *stage 3 model*. Dies entspricht einer Aufweitung der zwei umgebenden leeren Schichten von je 45.2%. Als Grundlage für die Berechnung diente eine c-Achse⁴ mit einer Länge von 13.55 Å für Li₁NbSe₂.

Die Leitfähigkeit und der Hall-Koeffizient konnten nur für die Proben A, B und D untersucht werden. Für defektarme 2H-NbSe₂-Kristalle ist das Auftreten einer *charge density wave* zwischen 30 und 40 K bekannt¹⁷¹. Die CDW-Temperatur ist dabei von der Defektkonzentration und -art im Kristall abhängig.

Bei keinem der untersuchten 2H-Kristallen konnte der CDW-Übergang beobachtet werden. Im Verlauf des spezifischen Widerstandes gegen die Temperatur (Abbildung 7-75) zeigt sich aber ein deutlicher Unterscheid zwischen der 2H- und der 4H-Stapelvariate. Bei den Proben A und B (2H-NbSe₂) wird das typische Verhalten für einen elektrischen Leiter beobachtet. Bei T < 6.75 K wird ein Übergang in den supraleitenden Zustand gefunden. Im Temperaturintervall von 60 bis 240 K verändert sich der Widerstand der Probe D (4H-NbSe₂) kaum. Bei 60 K fällt der Widerstand rapide um 50 % ab und steigt bei tieferen Temperaturen wieder an. Ein Übergang in den supraleitenden Zustand wird nicht beobachtet.

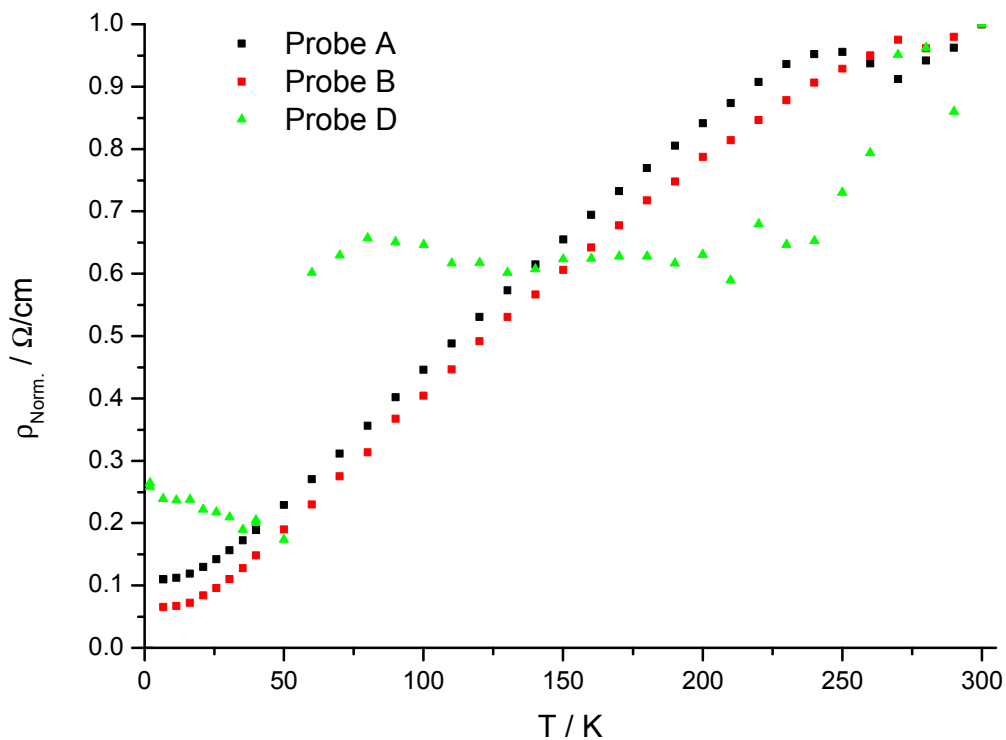


Abbildung 7-75

Verlauf des normierten spezifischen Widerstandes der NbSe₂-Kristalle mit der Temperatur.

Trotz dieser unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten des elektrischen Widerstandes liegen die Widerstandswerte für alle drei Proben bei Raumtemperatur in derselben Größenordnung, zwischen 0.4 und 0.7 Ω/cm .

Für die Bestimmung des Majoritätsladungsträgers wurden Hall-Messungen durchgeführt. Dabei wurde ein magnetisches Feld mit einer Feldstärke von $B = 1 \text{ T}$ angelegt.

In der Abbildung 7-76 fällt auf, dass alle drei Proben einen unterschiedlichen Verlauf des Hall-Effekts in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Für die Proben A und B (2H-NbSe₂) werden bis zu einer Temperatur von 130 K unterschiedliche Majoritätsladungsträger gefunden. Die Probe B weist oberhalb von 130 K positive Ladungsträger als Majoritätsträger aus. Ab 75 K gleichen sich die Verläufe und Majoritätsladungsträger der beiden Proben mit der 2H-Stapelvariante an. Die Probe D (4H-NbSe₂) zeigt bei Temperaturen oberhalb von 110 K ebenso wie die Probe B, dass die Leitfähigkeit zum größten Teil durch positive Ladungsträger realisiert wird, unterhalb dieser Temperatur dominieren Elektronen. Der Verlauf des Halleffektes gleicht sich aber bei tiefen Temperaturen nicht dem der Proben mit der 2H-Stapelvariante an. Unterhalb von 25 K verschwindet der Halleffekt nahezu. Die Proben A und B zeigen dagegen kurz vor der Sprungtemperatur eine auffällige Zunahme der an der Leitfähigkeit beteiligten Ladungsträger.

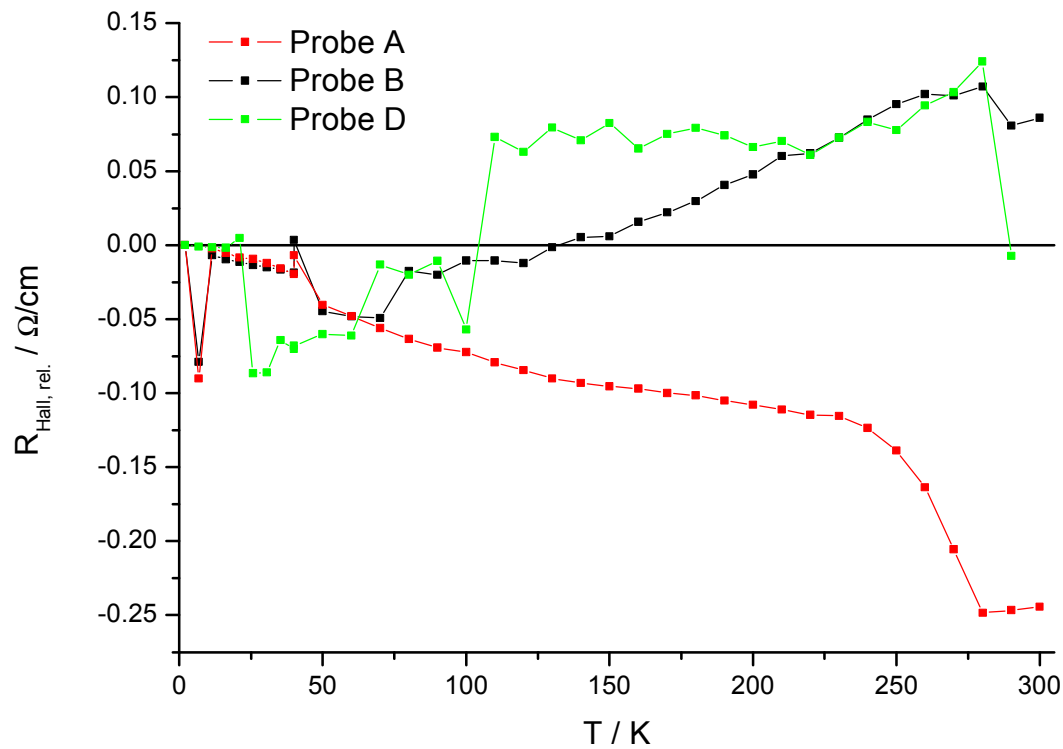


Abbildung 7-76

Verlauf des relativen Halleffektes der NbSe₂-Kristalle mit der Temperatur.

Nur die Probe A zeigt einen Verlauf, wie man ihn für einen metallischen Leiter erwarten sollte. Sie ist die einzige Probe, bei der die Röntgenbeugung auf stöchiometrisches 2H-NbSe₂ hinweist. Die zweite Phase der Probe A scheint dabei nicht ins Gewicht zu fallen. Andersherum führt dies zu dem Schluss, dass die Eigeninterkalation der NbSe₂-Kristalle zu einer erhöhten Anzahl an Löchern führt, welche die Leitfähigkeit tragen.

7.4.3 Die Interkalation

Von den vier Proben wurden die Proben A und C nach der *constant current method* (Tabelle 7-28) und die Proben B und D nach der *GIT-Technique* (Tabelle 7-29) interkaliert.

Probe	A	C
Masse / g	0.00192	0.00038
Fläche / m ²	$3.16 \cdot 10^{-6}$	$6.76 \cdot 10^{-7}$
Umfang / m	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$3.19 \cdot 10^{-3}$
Konstantstrom / A	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Interkalationsdauer / s	241689	292349
Endgrad der Interkalation	1	0.65

Tabelle 7-28

Proben- und Messparameter für die Interkalationen nach der *constant current method*.

Probe	B	D
Masse / g	0.00101	0.00079
Fläche / m ²	$5.84 \cdot 10^{-6}$	$2.18 \cdot 10^{-6}$
Umfang / m	$9.75 \cdot 10^{-3}$	$5.27 \cdot 10^{-3}$
Messpunkte	50	20
Punktintervall / x	0.01	0.025
Konstantstrom bis Messpunkt / A	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Anzahl GITT Impulse / Messpunkt	4	3
Impulsstrom / A	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Impulsdauer / s	20	10
Relaxationskriterium	Zeit	Zeit
Relaxationszeit / s	12600	14400
Endgrad der Interkalation	0.5	0.65

Tabelle 7-29

Proben- und Messparameter für die Interkalationen nach der *GIT-Technique*.

Bei diesen Interkalationen konnten sechs spezielle Punkte ermittelt werden, die in mehr als einer Probe auftreten (Tabelle 7-30).

Probe	x ≈ 0.1	x ≈ 0.2	x ≈ 0.3	x ≈ 0.4	x ≈ 0.5	x ≈ 0.6
A (CC)	0.16		0.29	0.38	0.48	0.59
B (GIT)	0.15	0.25	0.35		0.51	0.61
C (CC)	0.1	0.24		0.44		0.57
D (GIT)	0.11	0.21		0.43		

Tabelle 7-30

In den interkalierten NbSe₂-Kristallen gefundene Ausordnungspunkte bzw. Punkte mit erhöhtem Diffusionskoeffizient.

Bei der Auswertung der Maxima für die Probe A fällt auf, dass man deutlich mehr „Ausordnungspunkte“ als in den anderen Proben findet (Abbildung 7-77). Die Ursache dafür ist in der Phasenunreinheit der Probe A zu finden.

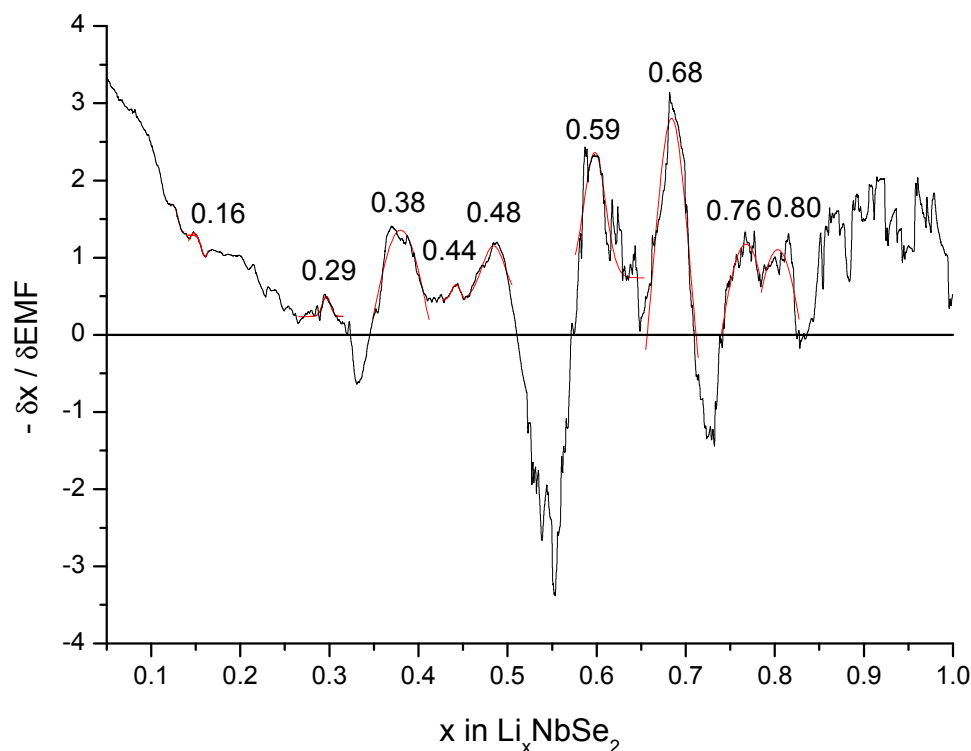


Abbildung 7-77

Steigung der Zellenpotentials gegen den Interkalationsgrad für die Probe A.

Die Steigung des Zellenpotentials gegen den Interkalationsgrad der Probe A (Abbildung 7-77) zeigt im Gegensatz zur dem der Probe C (Abbildung 7-78) auch negative Vorzeichen. Dies bedeutet, dass sich trotz fortschreitender Interkalation das Zellenpotential erhöht. Die Interkalation senkt normalerweise das Zellenpotential durch den Entropiegewinn ab. Eine Erhöhung während der Interkalation lässt sich durch zwei Phänomene erklären.

Zum einen weist der Messaufbau eine kontinuierliche Drift zu größeren Zellenpotentialen auf. Diese entsteht durch Alterungsprozesse des Elektrolyten

und der Elektroden, und kann an Potentialplateaus zu einer Steigerung des Potentials führen.

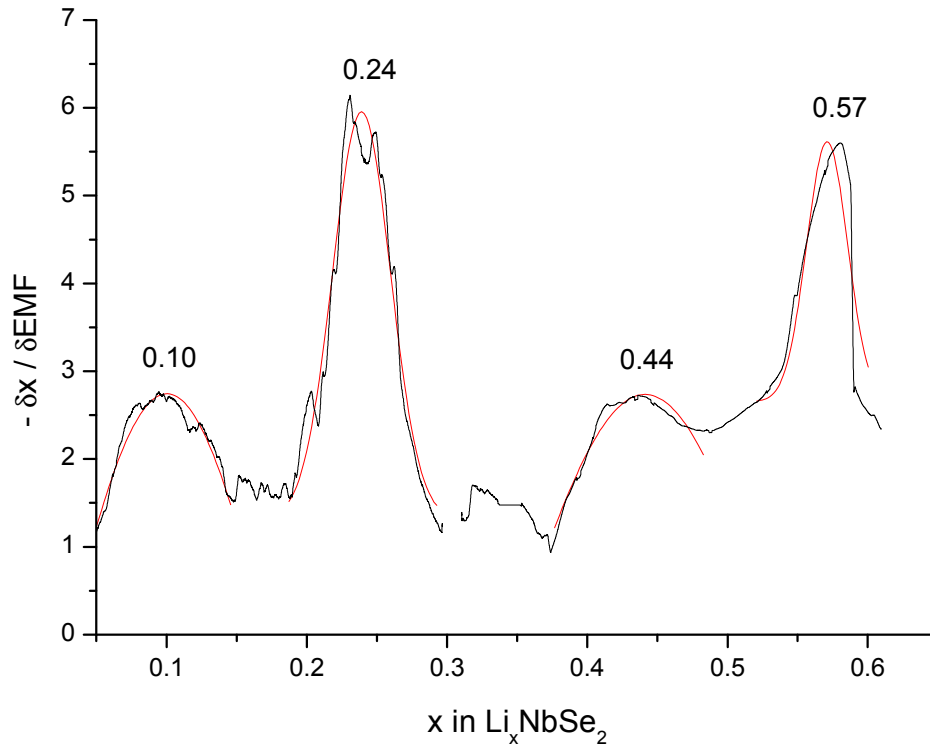


Abbildung 7-78
Steigung des Zellenpotentials gegen den Interkalationsgrad für die Probe C.

Die zweite Erklärung könnte in einer Relaxation des Systems trotz fortschreitender Interkalation liegen. Die Interkalation läuft zeitgleich an verschiedenen Domänen im Kristall ab. Dabei muss diese nicht in allen Domänen gleich schnell verlaufen. So ist es möglich, dass einige höher interkalierte Domänen aufgrund des niedrigeren Potentials gegenüber der Gegenelektrode den Ionenfluss zum Teil auf niedriger interkalierte Domänen ableiten. Somit würde die Domäne mit dem höheren Interkalationsgrad relaxieren. Die Relaxation existiert permanent im System, was sich im Auftreten von ein- und zweiphasigen Zuständen zeigt. Sie setzt nicht voraus, dass keine weiteren Gastionen in das System eindringen. Die fortschreitende Interkalation sorgt für einen Entropiegewinn, während die Ordnung im System einen Entropieverlust mit sich bringt. Wenn der Entropieverlust höher ist als der Entropiegewinn, so reicht dies aus, um das System relaxieren zu lassen.

Ist die Drift des Potentials in der Messzelle größer als die Veränderung desselben durch die Relaxation, so bleibt die Steigung kontinuierlich negativ. Übertreffen die Potentialänderungen durch die Relaxation jene, die durch die Drift hervorgerufen werden, so ändert die Steigung ihr Vorzeichen.

In den Auswertungen der Interkalationen nach der *GIT-Technique* zeigt sich deutlich der Unterschied in der Datendichte. Die Maxima in den Steigungen der Potentialverläufe wurden durch Anpassungen von mehreren Tausend Messpunkten mit einer Gauß-Funktion ermittelt. Dieselbe Auswertung erfolgt für die Diffusionskonstanten durch die Anpassung von drei bis zehn Messpunkten (Abbildung 7-79, Abbildung 7-80). Trotz dieses Unterschieds ergeben sich für die Ausordnungspunkte in den Potentialverläufen Pendanten in den Diffusionskoeffizienten. Im Bereich dieser Interkalationsgrade wird eine Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit gefunden. Für die beiden Proben ergibt sich eine unterschiedliche Anzahl von Maxima. Die Diffusionskoeffizienten liegen aber alle in derselben Größenordnung von 10^{-10} m²/s. Die Diffusion nimmt an den ausgezeichneten Interkalationsgraden um den Faktor zwei bis sechs zu.

Die Diffusion von Lithium in 2H-NbSe₂ wurde 1986 von Folinsbee et.al.¹⁷² untersucht. Dabei fand er ebenfalls für die Diffusion von Lithium in die Kanten von 2H-NbSe₂-Einkristallen einen Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von 10^{-10} m²/s. Für die Diffusion senkrecht zu den Kanten ist der Diffusionskoeffizient vier Größenordnungen kleiner. Aufgrund dieser Ergebnisse kann für die Interkalationen der Proben B und D eine Diffusion vorzugsweise in die Kanten der Kristalle angenommen werden.

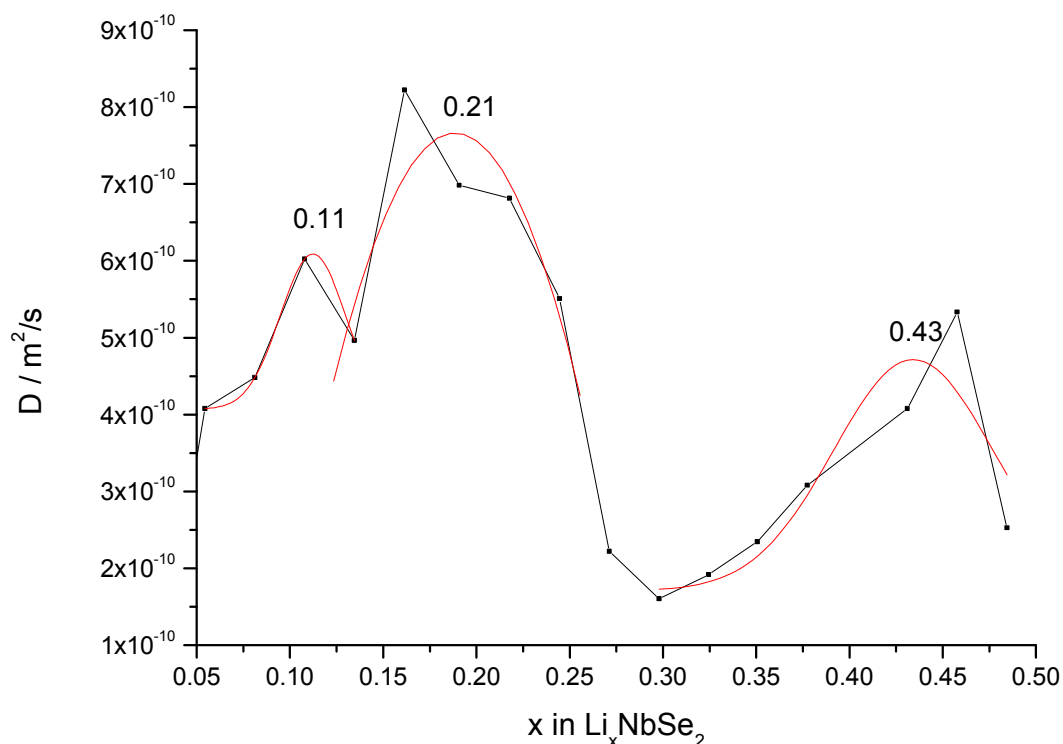


Abbildung 7-79

Verlauf der Diffusionskonstanten mit dem Interkalationsgrad für die Probe B.

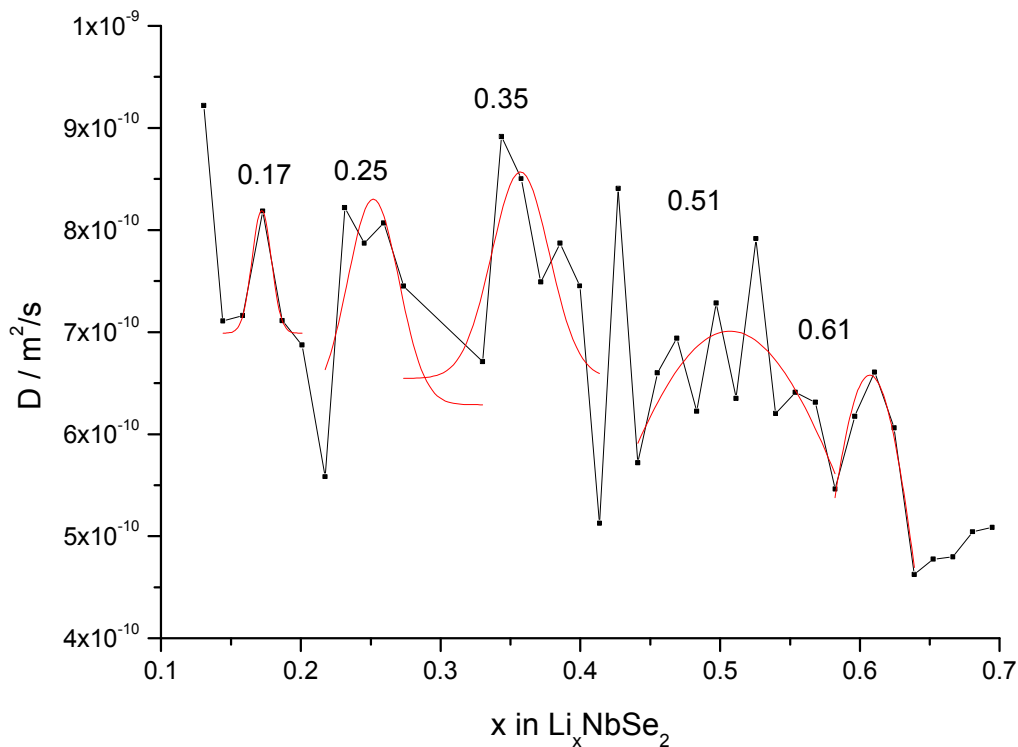


Abbildung 7-80

Verlauf der Diffusionskonstanten mit dem Interkalationsgrad für die Probe D.

7.4.4 Nach der Interkalation

Nach der Interkalation sind die Kristalle matt schwarz. Sie sind sehr weich geworden, so dass sie sich kaum ohne Beschädigung handhaben lassen. Die Oberfläche der Kristalle ist mit einer Schicht aus kristallisiertem Elektrolyten überzogen. An Stellen, wo die Deckschicht abgeplatzt oder nicht so ausgeprägt ist (Abbildung 7-81-1), ist eine sehr wellige und unebene Oberfläche zu erkennen.

In Abbildung 7-81-2 ist ein REM-Bild der Kante des Kristalls D nach der Interkalation zu sehen, welche aus welligen und ungleichmäßigen Schichten aufgebaut ist. Der gesamte Kristall wirkt dadurch aufgequollen und porös. Die Wechselwirkungen zwischen einigen Schichten sind so schwach, dass der Kristall schon bei geringen mechanischen Einflüssen in kleine Kristallite zerfällt. Abbildung 7-82 zeigt die Spaltflächen der interkalierten Kristalle A und C, die durch einfaches Abschieben der darüber liegenden Schichten mit einer Pinzette erzeugt wurden. Domängengrenzen wurden durch die Interkalation zu Grenzflächen zwischen kleinen eigenständigen Kristalliten. Die Spaltflächen weisen keine großen Reste von kristallisiertem Elektrolyt auf. In Abbildung 7-83-1 erkennt man die starke Facettierung der Flächen und in Abbildung 7-83-2 ist das

Einreißen der Fläche zu erkennen. Die Spaltfläche selbst ist in helle und dunkle Bereiche unterteilt, wobei das Einreißen nicht nach diesem Muster erfolgt.

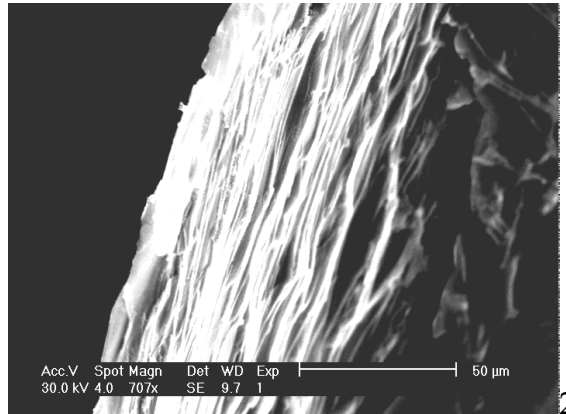
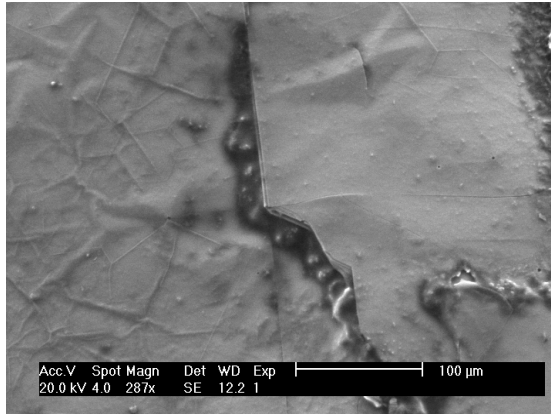


Abbildung 7-81
REM-Bild der Oberfläche des interkalierten Kristalls A und der Kante des interkalierten Kristalls D.

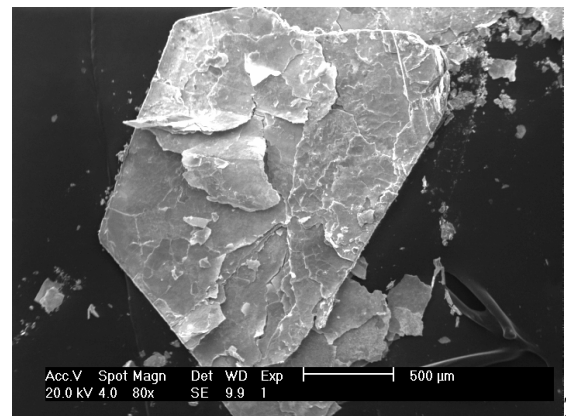
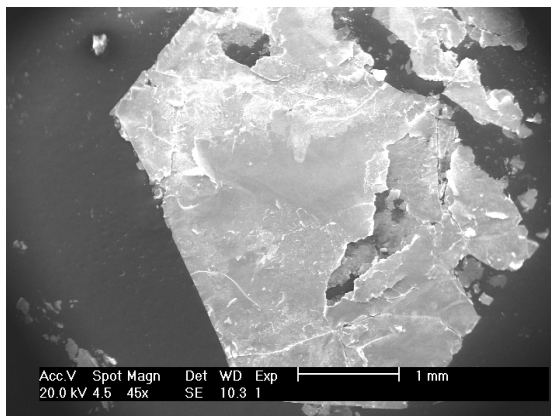


Abbildung 7-82
REM-Bilder der Spaltflächen der interkalierten Kristalle A (1) und C (2).

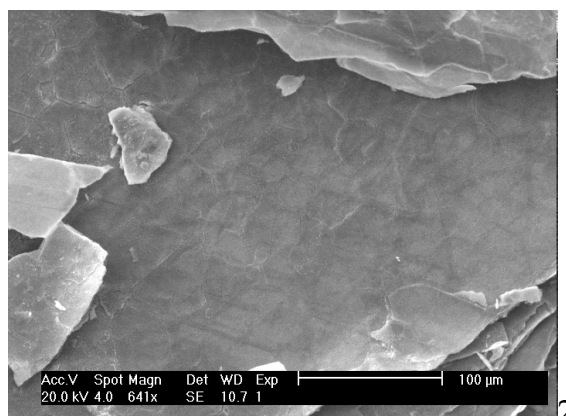
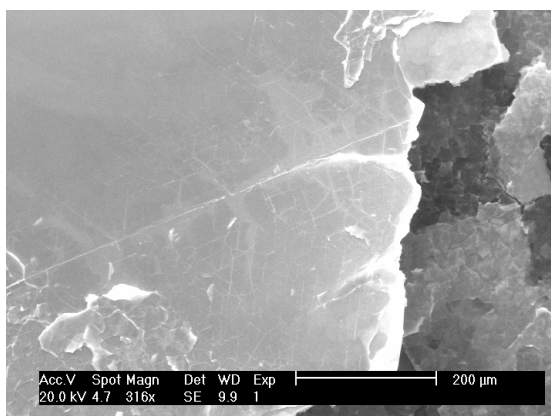


Abbildung 7-83
REM-Bilder von Ausschnitten der Spaltflächen der interkalierten Kristalle A (1) und C (2).

Auch die Spaltfläche des interkalierten Kristalls C ist stark zerstört und man erkennt starke Ablagerungen von kristallisiertem Elektrolyt. Insgesamt ergibt sich ein Bild, welches dem der interkalierten Proben von NbS₂ und TiSe₂ sehr ähnlich ist.

Die NbSe₂-Kristalle haben eine ausgeprägte Domänenstruktur. Die Domänen werden nicht gleichmäßig interkaliert und es kommt zwischen Domänen mit unterschiedlichem Interkalationsgrad zu Verspannungen an den Grenzflächen. Bei fortschreitender Interkalation werden im Kristall so große Spannungen aufgebaut, dass dieser an den Grenzflächen der Domänen „zerbricht“, und ein Konglomerat aus kleinen Kristalliten gebildet wird (Abbildung 7-84-1). Zusätzlich führen die Verspannungen dazu, dass sich Schichten voneinander trennen wodurch der Elektrolyt in die auftretenden Freiräume eindringen kann (Abbildung 7-84-2).

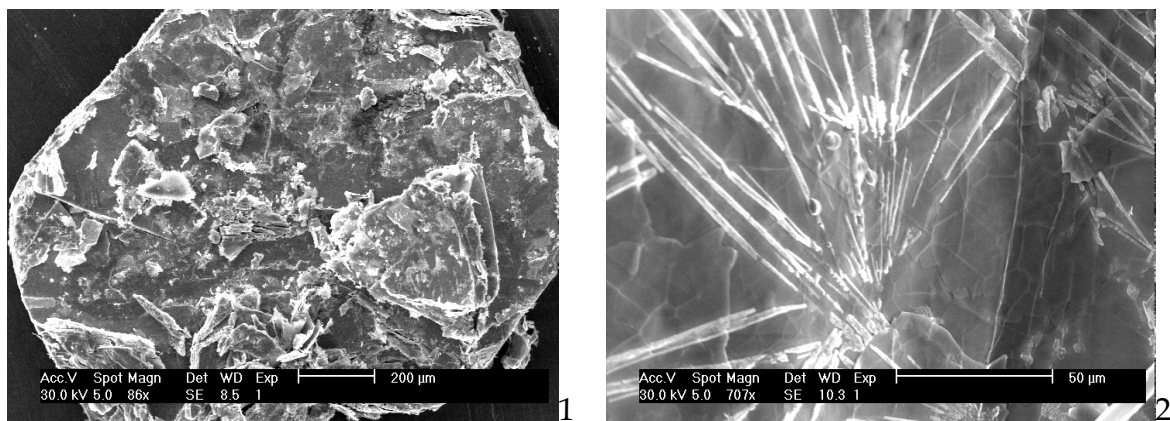


Abbildung 7-84

REM-Bilder der Spaltfläche der interkalierten Probe C (1) und nadelförmige Strukturen auf dieser Spaltfläche (2).

In der Literatur finden sich nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Interkalation von Lithium in Niobdiselenid befassen. Der strukturelle Aspekt steht dabei meist im Hintergrund. V.A. Kulbachinskii²⁴ untersuchte 1991 den Einfluss des Lithiuminterkalats auf die strukturellen und physikalischen Eigenschaften von 2H-NbSe₂. Der Artikel wurde leider niemals aus dem russischen übersetzt. J.R. Dahn und R.R. Hearing haben Anfang der 80iger die Lithiuminterkalation in NbSe₂ untersucht¹⁵⁵. Sie haben Strukturdaten für das interkalierte Produkt bestimmt und die Interkalation in das *lattice gas model* übertragen. Zu dieser Zeit haben C.S. McEwen et. al.⁴ Li_xNbSe₂ aus den Elementen dargestellt, was zu einem völlig relaxierten Interkalationsprodukt führt. Der Unterschied zeigt sich systematisch zu großen Werten für die c-Achse in der Arbeit von J.R. Dahn und R.R. Hearing (Abbildung 7-85). Es ist anzunehmen, dass sich diese Werte nach entsprechender Relaxationszeit denen von C.S. McEwen annähern.

Die Proben A-D konnten aus technischen Gründen erst nach einigen Wochen mit Röntgenbeugung untersucht werden. Es handelt sich daher um relaxierte Systeme.

Die ermittelten Werte für die c-Achse werden deshalb mit denen aus der Arbeit von C.S. McEven et. al. verglichen.

Für Li₁NbSe₂ wird ein Wert für die c-Achse von 13.55 Å angegeben, was einem um 8.1% größeren Schichtabstand gegenüber der Ausgangsverbindung entspricht. Wie in Abbildung 7-85 zu erkennen ist, weichen die experimentellen Daten bei $x = 0.33$ und $x = 0.5$ von einem exponentiellen Verlauf der Achsenexpansion ab. Bei diesen Zusammensetzungen ist die Zunahme der c-Achse mit fortschreitender Interkalation größer als im Durchschnitt.

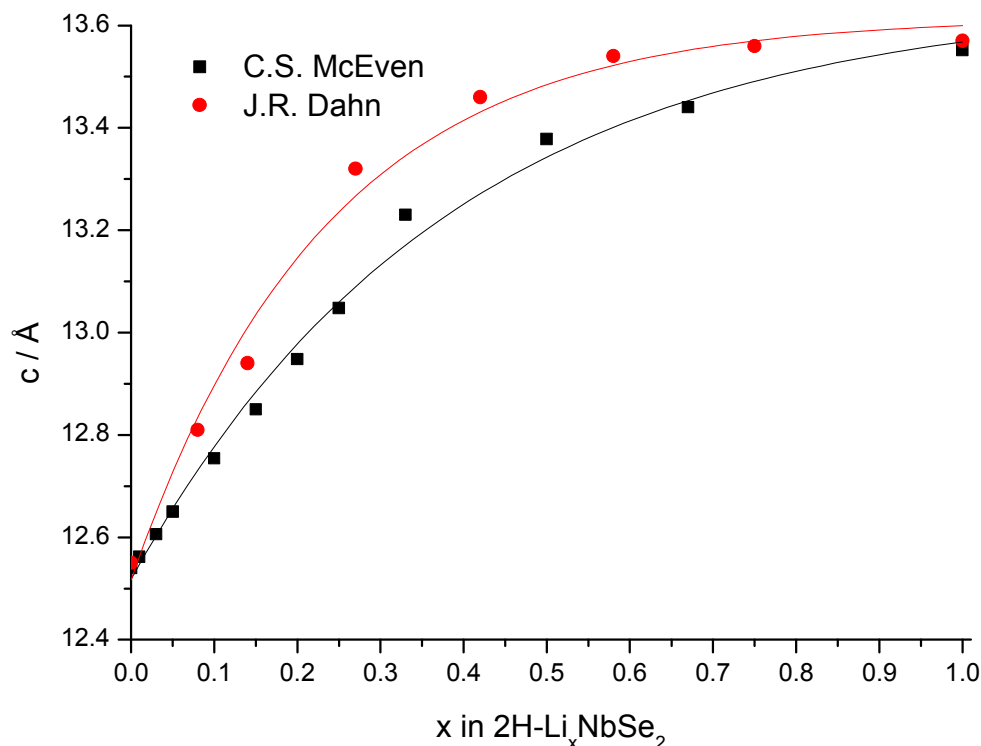


Abbildung 7-85

Änderungen der c-Achsen für Li_xNbSe₂ aus der Literatur. Die durchgezogenen Linien stellen eine exponentielle Anpassung dar.

In Abbildung 7-86 sind Werte für die c-Achse von C.S. McEven in Bezug auf den Interkalationsgrad ausgewertet worden. Ausgehend vom *staging model* mit x besetzten und $1-x$ unbesetzten Schichtlücken (idealer Verlauf in Abbildung 7-86) wurde die Expansion der leeren Schichtlücken berechnet. Für Interkalationsgrade $0.1 < x < 0.99$ ist die c-Achse länger, als mit x interkalierten und $1-x$ leeren Schichten möglich ist. Demnach sind entweder die interkalierten oder die leeren Schichten zu stark expandiert. Da die Weitung mit steigendem Interkalationsgrad zurückgeht, müssen die leeren Schichten überproportional geweitet sein. Der Verlauf der Weitung ähnelt dem des Exzessvolumens einer Mischung. Dies würde den Kristall ist ein Mischkristall aus interkalierten und nicht interkalierten Bereichen, wobei die nicht vollständige Mischbarkeit zur Abweichung vom idealen Verlauf führt. Ein positives Exzessvolumen wird durch die Abstoßung der

beiden Phasen hervorgerufen, was nur durch eine Weitung der nicht besiedelten Schichten realisiert werden kann.

Da die Daten von C.S. McEven oder J.R. Dahn und R.R. Hearing auf der Auswertung von polykristallinem Volumenmaterial beruhen, sind die Abweichungen geringer als bei den hier untersuchten Einkristallen. Der Effekt der „Entmischung“ zeigt sich umso deutlicher, je geordneter und damit stabiler das System ist. Die in den Einkristall eindringende Interkalationswelle lässt dem System keine Chancen in stabilere Zustände auszuweichen. Die kleinen Kristallite im Volumenmaterial stehen während der Interkalation in Konkurrenz, wodurch sich primär stabile Zustände bilden können. Daher beobachtet man im Einkristall andere Zustände als im polykristallinen Material.

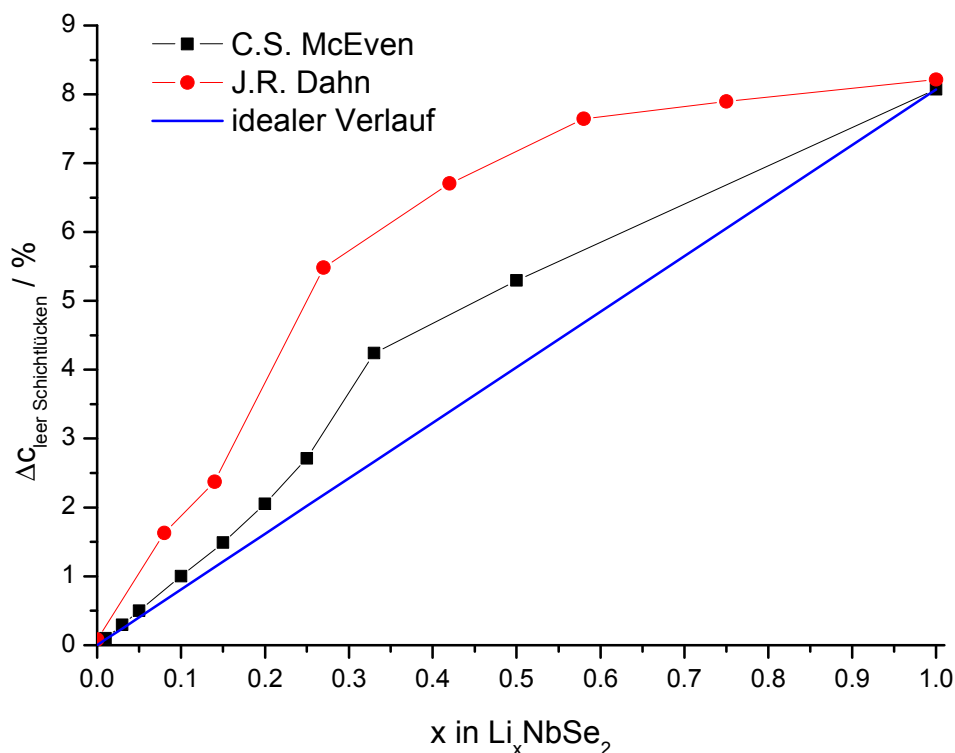


Abbildung 7-86

Prozentuale Expansion der leeren Schichtlücken vs. Interkalationsgrad.

In den OED der interkalierten Kristalle kann man erkennen, dass die einzelnen Domänen weiterhin eine ausgeprägte Vorzugsorientierung aufweisen.

In allen Kristallen konnte mindestens eine interkalierte Phase beobachtet werden (Tabelle 7-31). Der relative Anteil der Phasen in den Kristallen konnte nicht bestimmt werden.

In dem Kristall A wurde neben der interkalierten Phase noch ein Anteil der Eduktphase gefunden. Die c-Achse von 13.55 Å der interkalierten Phase entspricht einer Expansion von 8.0%. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Daten von C.S. McEven für die Zusammensetzung Li₁NbSe₂ überein. Im Vergleich zu den Daten der elektrochemischen Interkalation kann somit ein Fehler für den Interkalations-

grad von rund 5 % angegeben werden. Dieser entsteht primär durch die Alterungsprozesse während der Messung und ist daher zeitlich nicht konstant.

Im Kristall B finden sich nach der Interkalation vier Phasen. Die ersten drei lassen sich direkt mit den Daten in Abbildung 7-85 vergleichen und entsprechen einem normalen *staging model*. Für die vierte Phase wird ein Wert für die c-Achse ermittelt, welcher größer ist als für Li₁NbSe₂. Hier muss es sich deshalb um ein *staging model* handeln, bei dem die leeren Schichtlücken geweitet sind. Analog zur Auswertung der TiSe₂- und NbS₂-Kristalle kommt man für diese Phase zu einem *stage 2 model* mit einer Expansion der angrenzenden leeren Schicht um 13.3 %.

Im Kristall C liegen eine interkalierte und die Eduktphase nebeneinander vor. Für die interkalierte Phase beträgt der Wert für die c-Achse 13.91 Å und es muss daher ein *staging model* angenommen werden, in dem die leeren Schichten geweitet sind. Die Auswertung ergibt ein *stage 2 model*, bei dem die angrenzende leere Schicht um 13.7 % expandiert ist.

Kristall D weist die 4H-Stapelvariante auf, für dessen Interkalation es keine Referenzwerte gibt. Aufgrund der identischen NbSe₂-Baueinheit wurde für die vollständige Interkalation ebenfalls eine Verlängerung der c-Achse um 8.1 % zugrunde gelegt. Es finden sich drei Phasen in der interkalierten Probe, die eine geringere Weitung als 8.1 % aufweisen. Sie sind deshalb alle dem „normalen“ *staging model*, ohne Weitung der leeren Schichten, zuzuordnen.

Probe	Phase	c / Å	Δc / %
A	1	12.55	0.0
	2	13.55	8.0
B	1	12.54	0.2
	2	13.44	7.3
	3	13.54	8.1
	4	13.86	10.6
C	1	12.57	0.2
	2	13.91	10.9
D	1	26.89	7.2
	2	26.95	7.5
	3	27.10	8.1

Tabelle 7-31

Phasenverteilung in den interkalierten NbSe₂-Kristallen.

In den Kristallen A, B und C wurde auch die Eduktphase beobachtet. In allen Kristallen wurden außerdem interkalierte Phasen, die eine Expansion der c-Achse von ca. 8 % aufweisen, gefunden und können somit dem „normalen“ *staging model* zugeordnet werden. Daneben existiert in den Kristallen B und C eine interkalierte Phase mit *stage 2 order* und einer Weitung der leeren Schicht von ca. 13.5 %. Nur in den Proben B und D wurde eine interkalierte Phase mit einer Expansion der Schichten unterhalb von 8 % beobachtet. Dies deutet auf eine Umordnung im Kristall hin, bei der neue relaxierte Phasen auf Kosten von etablierten Phasen

entstehen. Der Vorgang wird im folgenden Abschnitt, der in-situ Interkalation, eingehender beschrieben.

7.4.5 Die in-situ Interkalation

Ein 2H-NbSe₂ Einkristall aus dem Ansatz OR2 wurde elektrochemisch interkaliert und dabei mit in-situ Röntgenbeugung charakterisiert. Die Parameter für die Darstellung der Probe sind in Anhang A aufgeführt.

Der Kristall hatte eine Masse von 0.6 mg. Er wurde mit einer Interkalation nach der *constant potential method* 21 Stunden interkaliert. Das Potential betrug dabei 3.6 V. Da der Strom nicht gemessen werden konnte, ist der Interkalationsgrad nicht bekannt.

In Abbildung 7-87 ist ein in-situ OED des Kristalls (der Kristall befindet sich in der in-situ Interkalationszelle) vor der Interkalation gezeigt. Im OED werden Reflexe des Molybdänprobenhalters und der Polyethylenfolie der in-situ Zelle beobachtet. Der Elektrolyt erzeugt einen modulierten Untergrund zwischen 10 und 30 °2 θ . Aus den (00l)-Reflexen ergibt sich für die c-Achse ein Wert von 12.55 Å. Dieser stimmt mit dem Mittelwert aus den Angaben in der Literatur (Tabelle 7-24) überein.

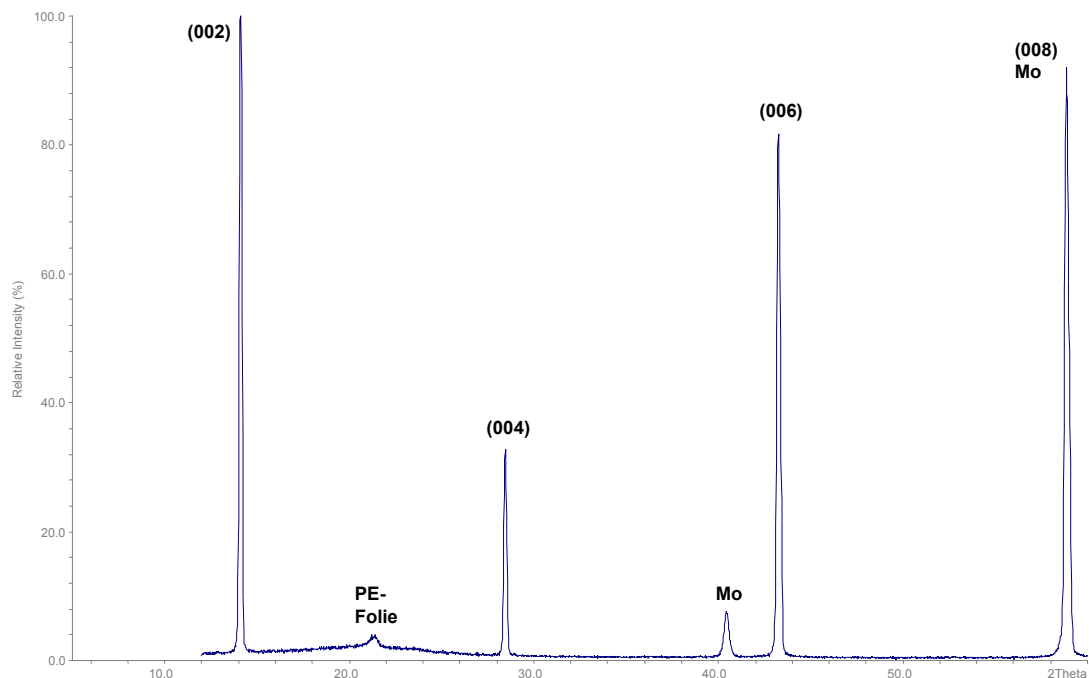


Abbildung 7-87
In-situ OED des NbSe₂-Kristalls vor der Interkalation.

Nach 21 Stunden Interkalation mit einem konstanten Potential von 3.6 V wird im in-situ OED (Abbildung 7-88) eine interkalierte Phase von 2H-NbSe₂ beobachtet.

Phase	c / Å	Δc / Å	Δc / %
Edukt	12.57	0.020	0.2
Interkalierte Phase A	13.57	1.027	8.2

Tabelle 7-32

Phasen aus dem in-situ OED in Abbildung 7-88.

Die Expansion in der interkalierten Phase beträgt 8.2 % (Tabelle 7-32). Dieser Wert entspricht dem einer nahezu vollständig interkalierten Phase, für die in der Literatur⁴ ein Wert von 8.07 % angegeben wird. Hervorzuheben ist, dass im Beugungsdiagramm die Reflexe der voll interkalierten Phase und des Edukts auftreten. Das bedeutet, in einem Teil des makroskopischen 2H-NbSe₂-Einkristalls liegt LiNbSe₂ vor, in einem anderen das Ausgangsmaterial.

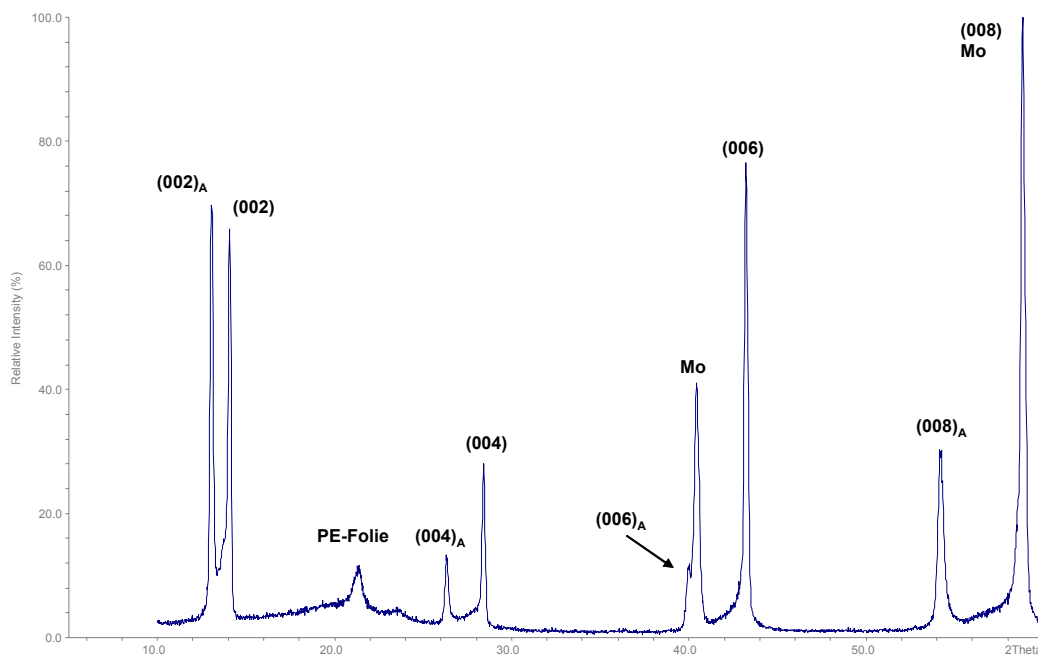


Abbildung 7-88

In-situ OED des NbSe₂-Kristalls nach 21 Stunden Interkalation mit einem konstanten Potential von 3.6 V.

Dieser Zustand gleicht sich während der Relaxationsphase aus. Schon nach zwei Stunden erkennt man eine neue interkalierte Phase B (Abbildung 7-89).

Phase	c / Å	Δc / Å	Δc / %
Edukt	12.56	0.02	0.1
Interkalierte Phase A	13.51	0.97	7.7
Interkalierte Phase B	17.97	5.42	43.2

Tabelle 7-33

Phasen aus dem in-situ OED aus Abbildung 7-89.

Aus den (00l)-Reflexen wird eine Expansion der Schichten von über 43 % berechnet (Tabelle 7-33). Unter Verwendung des *staging models*, ergibt sich eine *stage order* von 2, wobei die leeren Schichten um 35.2 % geweitet sind. Die Phase B entsteht auf Kosten der Phase A und der Eduktphase, wie aus den Veränderungen der Reflexintensitäten in Abbildung 7-89 zu erkennen ist.

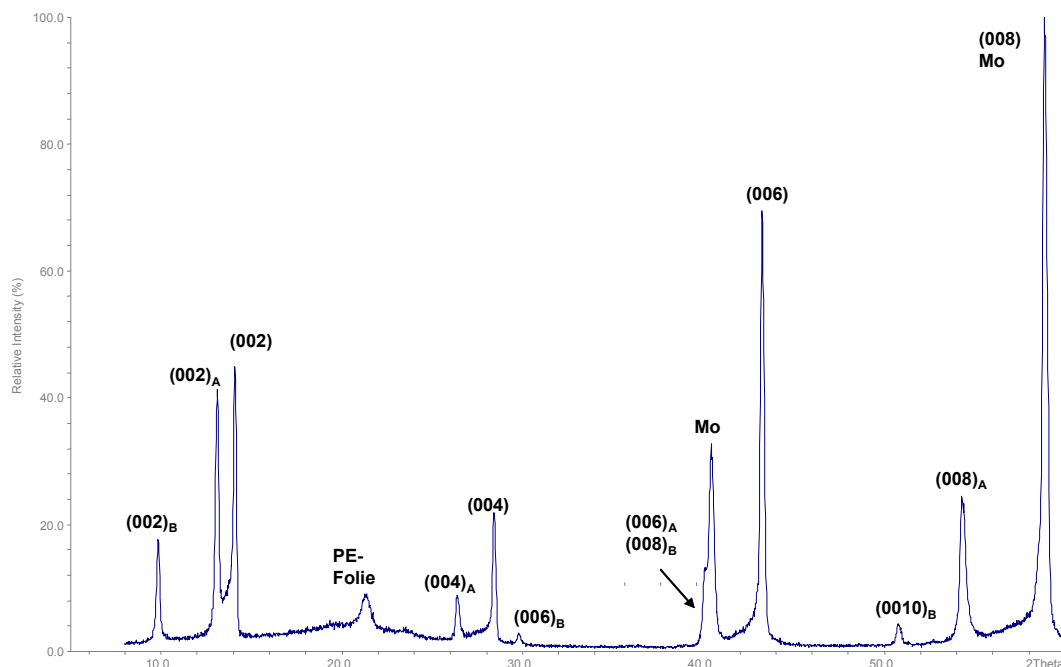


Abbildung 7-89

In-situ OED des NbSe₂-Kristalls nach 2 Stunden Relaxation.

Nach 48 Stunden Relaxation haben sich zwei zusätzliche interkalierte Phasen (Phase C und D) gebildet (Abbildung 7-90). Die Intensität der Reflexe der Phase D lässt deutlich erkennen, dass diese auf Kosten der bereits etablierten Phasen entstanden ist. Die relativen maximalen Intensitäten der Phasen A und B liegen bei unter 20%. Die Weitung der Schichten in der Phase A ist im Vergleich zum in-situ OED aus Abbildung 7-88 auf die Hälfte gesunken (Tabelle 7-34). Der Gehalt an Gastionen in diesen Domänen muss sich dementsprechend verringert haben. Der Anteil der Phase B im Kristall ist zwar gesunken, nicht jedoch der Interkalationsgrad dieser Phase. Die Schichtweitung hat sich bei 46 % stabilisiert.

Dies entspricht einem *stage 2 model*, in dem die nicht besetzten Van-der-Waals-Lücken um 37.9 % geweitet sind.

Phase	$c / \text{\AA}$	$\Delta c / \text{\AA}$	$\Delta c / \%$
Edukt	12.56	0.02	0.1
Interkalierte Phase A	13.02	0.47	3.8
Interkalierte Phase B	18.32	5.77	46.0
Interkalierte Phase C	15.66	3.10	24.7
Interkalierte Phase D	23.17	10.62	84.7

Tabelle 7-34

Phasen aus dem in-situ OED aus Abbildung 7-90.

Die Phase C ist im Kristall am häufigsten vertreten. Mit einer Expansion von 3.1 Å kann ein *stage 2 model* angenommen werden, wobei die leeren Schichten um 16.7 % geweitet sind. Zusätzlich zu dieser Phase hat sich eine weitere Phase mit einer c-Achse von 10.6 Å gebildet. Diese ist im Verhältnis zur Phase C nur gering im Kristall vertreten. Für diese Phase kann man ein *stage 3 model* annehmen, in dem die unbesetzten Schichten um 38.3 % expandiert sind.

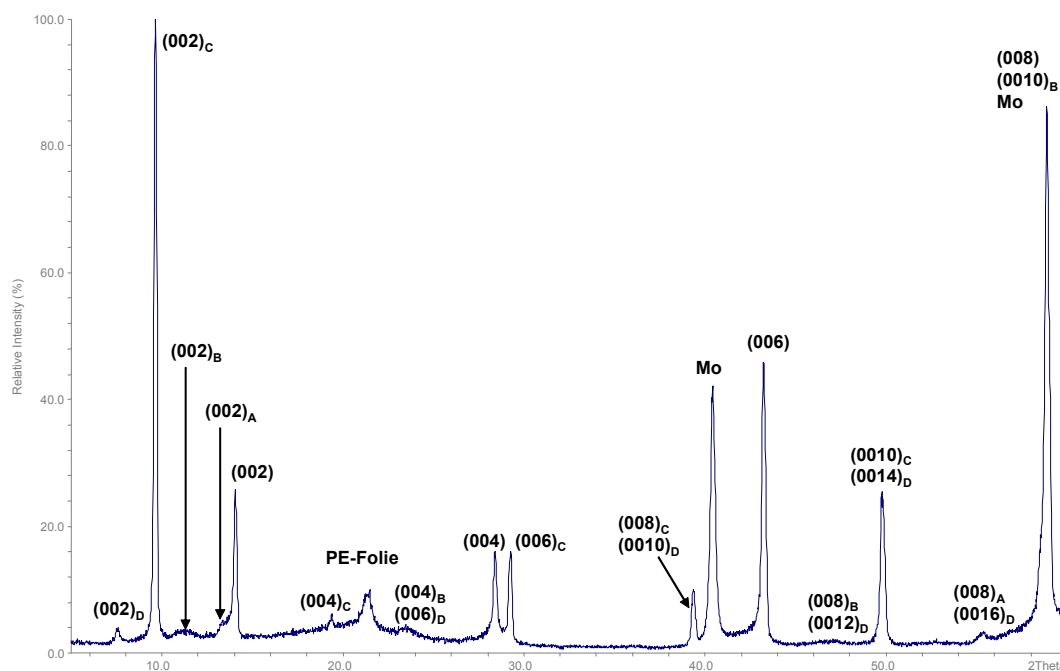


Abbildung 7-90

In-situ OED des NbSe₂-Kristalls nach 48 Stunden Relaxation.

Die Interkalation mit einem konstanten Potential führt zu unterschiedlichen Interkalationsgeschwindigkeiten in den Domänen des Kristalls. Das Potential erzwingt zu Beginn der Interkalation einen hohen Strom an Gastionen in das Wirtsgitter. Je mehr sich der Kristall durch die zusätzlichen Gäste dem geforderten Potential angleicht, desto geringer wird der Strom der Gastionen

(Ohmsches Gesetz). Im zeitlichen Verlauf treten zu Beginn der Interkalation mehr Gastionen in das Wirtsgitter ein, als am Ende. Die Gastionen breiten sich wie eine Welle im Kristall aus. Die äußeren Domänen werden dabei fast vollständig interkaliert, während zu den im inneren des Kristalls liegenden Domänen noch keine Gastionen durchgedrungen sind.

Wird solch ein Versuch vor Erreichen der vollständigen Interkalation abgebrochen, so ergibt sich ein OED wie in Abbildung 7-87. Die äußeren Domänen wurden vollständig interkaliert, wobei durch den hohen Druck der Gastionen die nicht interkalierten Schichten über das Gleichgewichtsniveau hinaus geweitet werden. Die inneren Domänen sind nahezu frei von Gastionen.

Nach der Freigabe des Potentials relaxiert das System in seinen neuen Grundzustand. In den folgenden OED (Abbildung 7-89, Abbildung 7-90) nimmt der Anteil der nicht interkalierten Domänen im Kristall ab. Es dominiert schließlich eine interkalierte Phase, dessen Interkalationsgrad unter dem der interkalierten Domänen direkt nach der Interkalation liegt. Da sich noch weitere interkalierte Phasen im OED zeigen, ist entweder der Grundzustand noch nicht erreicht, oder der Kristall selbst weist eine Inhomogenität in den einzelnen Domänen auf. Aufgrund der Beobachtungen bei den anderen Interkalationen ist letzteres anzunehmen.

7.5 Das Interkalationsverhalten von Chromtelluriden

Der Grundgedanke war, einen Vergleich des Interkalationsverhaltens dünner kristalliner Filme mit dem von polykristallinen Materialien und Einkristallen zu erhalten. Die Untersuchungen an den getemperten Filmen haben jedoch gezeigt, dass diese nicht phasenrein vorliegen. An einigen ersten Versuchen konnte aber gezeigt werden, dass es experimentell möglich ist, diese Filme elektrochemisch zu interkalieren.

Für die Interkalation wurden polykristalline Volumenmaterialien der Verbindungen CrTe_3 , Cr_2Te_3 und Cr_4TiSe_8 verwendet.

7.5.1 Die Interkalation von CrTe_3

Alle Untersuchungen wurden an polykristallinem Volumenmaterial vorgenommen. Die Darstellung der Edukte erfolgte aus den Elementen mit einer Hochtemperatursynthese bei 450 °C in Quarzampullen. Die genauen Darstellungsparameter sind in Anhang A zusammengestellt.

Als Produkt erhält man ein graues Pulver. Bei einigen Ansätzen fanden sich neben dem Pulver vereinzelt eckige Kristallite, welche als Tellurkristallite identifiziert werden konnten. Die Diffraktogramme dieser Proben wiesen jedoch keine Anzeichen einer Phasenunreinheit auf. Für die Untersuchung des Interkalationsverhaltens der Verbindung wurden nur solche Ansätze verwendet, in denen optisch keine Tellurreste gefunden wurden.

Mit den Augen oder im Lichtmikroskop erscheint das Volumenmaterial als mattes Pulver. Im REM ist die Ursache dafür erkennbar, denn die Kristallite sind nicht wohlgeformt, sondern weisen vielmehr ein kelchartiges Erscheinungsbild (Abbildung 7-91) auf. Mehrere Kelche können dabei einen gemeinsamen Ursprung haben.

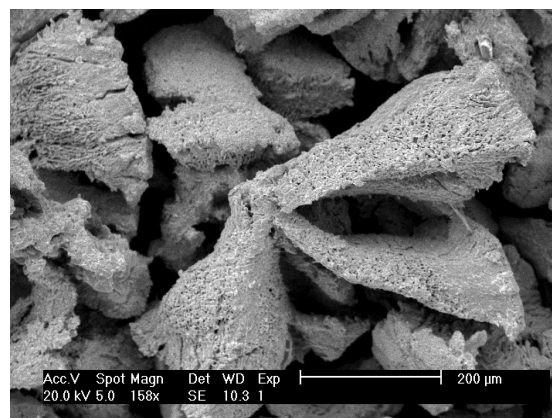
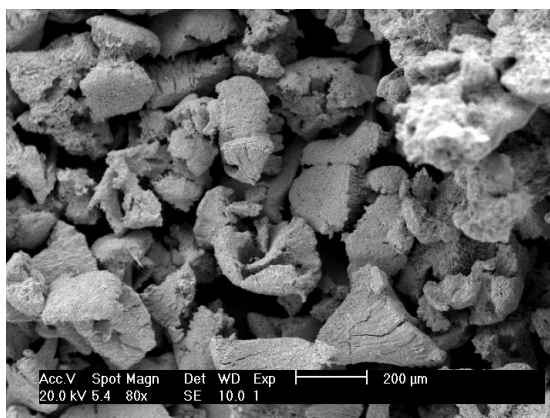


Abbildung 7-91

REM-Bilder des polykristallinen Volumenmaterials von CrTe_3 .

Die Oberfläche dieser Kelche ist sehr rau und ungleichmäßig, weshalb auch keine Lichtreflexe zu erkennen sind. Der gesamte Kelch besteht aus einem Konglomerat von kleinen Plättchen mit Abmessungen in der Größenordnung von 5-10 μm für die laterale Ausdehnung und einer Dicke von 1-2 μm . Die Plättchen haben sich zum Teil schuppig aneinander gelegt oder sind ineinander gesteckt (Abbildung 7-92-1,3). Die letztere Art der Verwachsung sorgt dafür, dass sich mit der Zeit aus einem gemeinsamen Ursprung ein Kelch entwickelt (Abbildung 7-92-2).

Es findet sich jedoch noch eine weitere Oberflächenstruktur, welche aus kleinen verwachsenen Kristalliten bestehen. Die Kristallite weisen eher den Habitus von Tröpfchen als von Plättchen auf. Die EDRFA ergab innerhalb der Fehlergrenzen der Methode eine stöchiometrische Zusammensetzung des Volumenmaterials von 25 at.% Cr und 75 at.% Te.

Die elektrochemische Interkalation wurde an Presslingen aus polykristallinem Volumenmaterial mit einer homogenen Verteilung der Kristallitgröße durchgeführt. Diese Presslinge wurden bei einem Druck von ca. 8 t/cm² in einer Stempelzelle hergestellt. Für das Experiment wurden nur Bruchteile dieser Presslinge verwendet und mit der *constant current method* interkaliert. In der nachfolgenden Tabelle 7-35 sind die Parameter der Interkalation zusammengestellt.

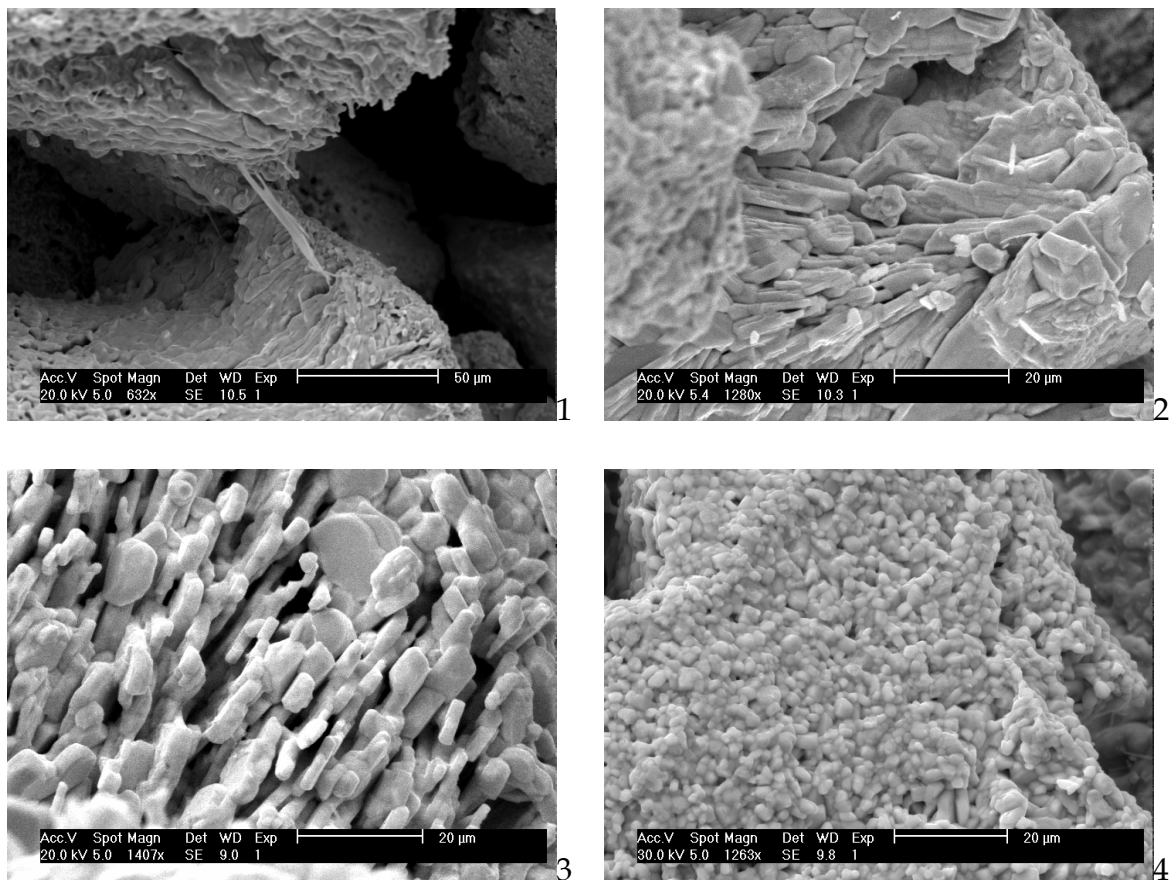


Abbildung 7-92

REM-Bilder des polykristallinen Volumenmaterials von CrTe_3 .

Probe	CrTe_3
Masse / g	0.0012
Fläche / m^2	$2.73 \cdot 10^{-6}$
Umfang / m	$6.55 \cdot 10^{-3}$
Konstantstrom / A	$1 \cdot 10^{-6}$
Interkalationsdauer / s	150385
Endgrad der Interkalation	0.56

Tabelle 7-35

Parameter für die elektrochemischen Interkalation von CrTe_3 mit Lithium.

Die Interkalationen zeigen bis zu einer Zusammensetzung von Li_xCrTe_3 mit $x \approx 0.5$ den erwarteten exponentiellen Abfall des Potentials (Abbildung 7-93). Ab $x \approx 0.5$ beginnt das Potential stark zu schwanken, was eine Veränderung im System anzeigt. Die Interkalation wurde deshalb bei diesem Interkalationsgrad beendet.

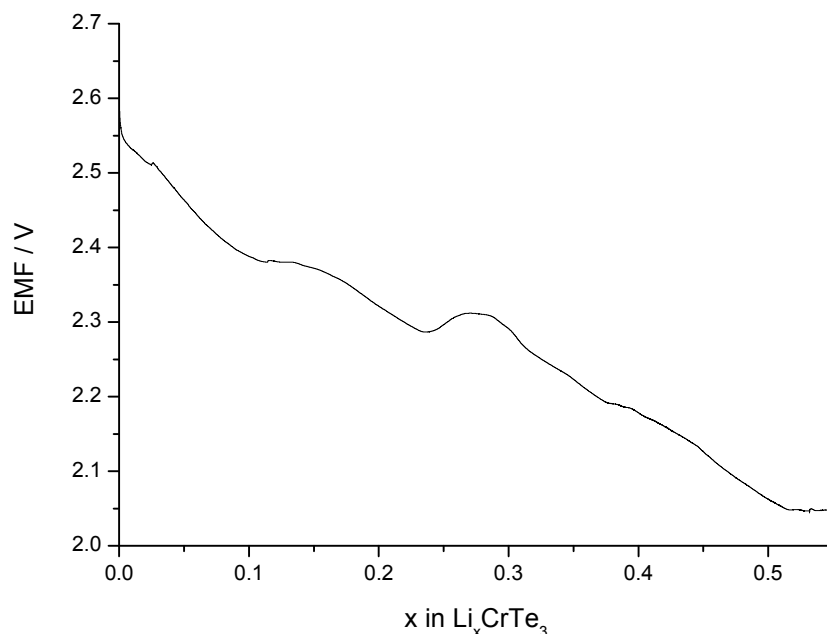


Abbildung 7-93

Verlauf Zellpotential (EMF) vs. Interkalationsgrad (x) für die elektrochemische Interkalation von CrTe_3 mit Lithium.

Die Auswertung der Steigung $-\Delta x / \Delta \text{EMF}$ ergibt drei Maxima bei $x \approx 0.13$, $x \approx 0.25$ und $x \approx 0.38$ (Abbildung 7-94). Analog zu den Auswertungen der Niob- und Titandichalkogenide können diese Interkalationsgrade als Punkte mit einer hohen Ordnung der Gastionen im Wirtsgitter angesehen werden.

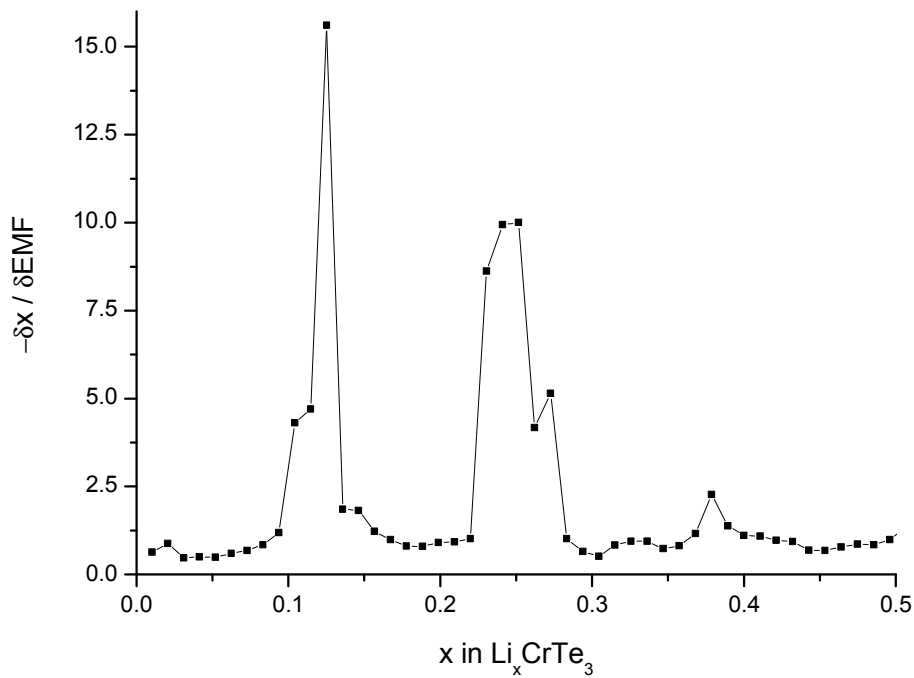


Abbildung 7-94

Verlauf $-\delta x / \delta \text{EMF}$ vs. Interkalationsgrad (x) für die elektrochemische Interkalation von CrTe_3 mit Lithium.

Die Platzenergie U für die Gastplätze sind für die Punkte mit hoher Ordnung alle negativ (Abbildung 7-95). Dies entspricht einem attraktiven Verhalten der Gastionen untereinander.

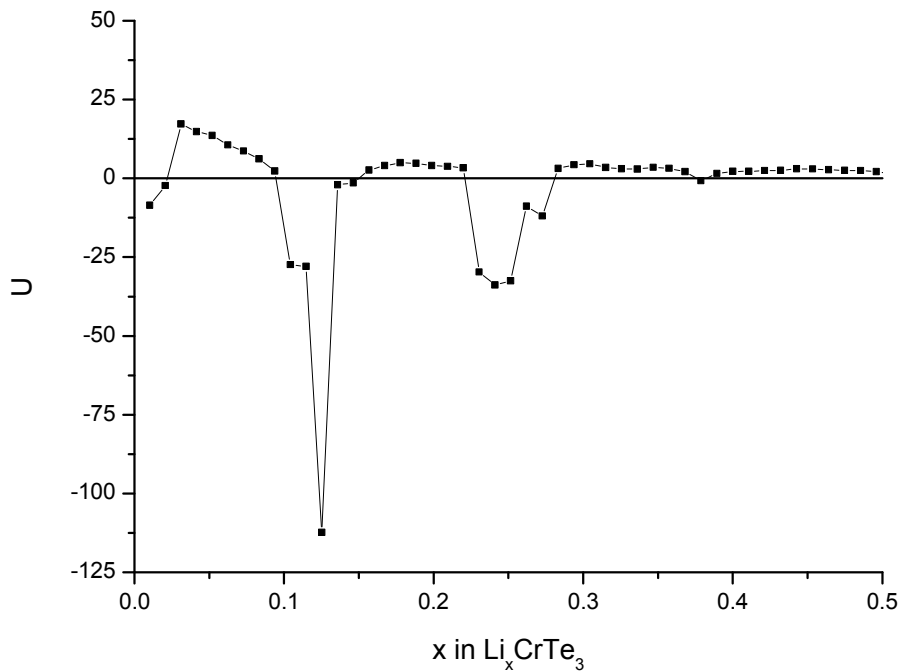


Abbildung 7-95

Verlauf Platzenergie (U) vs. Interkalationsgrad (x) für die elektrochemische Interkalation von CrTe_3 mit Lithium.

Außerhalb der Ordnungspunkte sind die Platzenergien durchweg positiv. Daher sollte die Verteilung der Gastionen im Wirtsgitter in den Bereichen neben den Ordnungspunkten durch repulsive Wechselwirkungen völlig willkürlich sein.

Wie bereits erwähnt, werden ab einem Interkalationsgrad von $x \approx 0.5$ im Potentialverlauf starke Schwankungen beobachtet. Bei der nasschemischen Interkalation mit ${}^t\text{BuLi}$ in n-Hexan wird die Ursache offensichtlich.

400 mg polykristallines CrTe_3 mit einer Teilchengröße zwischen 80 und 100 μm wurden mit 40 ml n-Hexan und 10 ml 1.6M ${}^t\text{BuLi}$ versetzt und mehrere Tage in dieser Lösung gehalten. In definierten Abständen wurde das Gemisch geschüttelt und eine Probe entnommen. Die Probe wurde mehrmals mit n-Hexan gewaschen. Ein Teil wurde in einem Probenträger für die Röntgendiffraktometrie mit Klebefolie versiegelt, der andere Teil wurde für die Elementaranalyse (AAS) verwendet.

Die Diffraktogramme zeigen nach sieben Tagen zusätzliche Reflexe, welche sich elementarem Tellur zuordnen lassen (Abbildung 7-96). Bis zu diesem Zeitpunkt verändern sich die Reflexlagen in den Diffraktogrammen nicht. Nach sieben Tagen färbt sich die Lösung zunehmend rot und es bildet sich ein weißer Bodensatz über dem grauen Edukt.

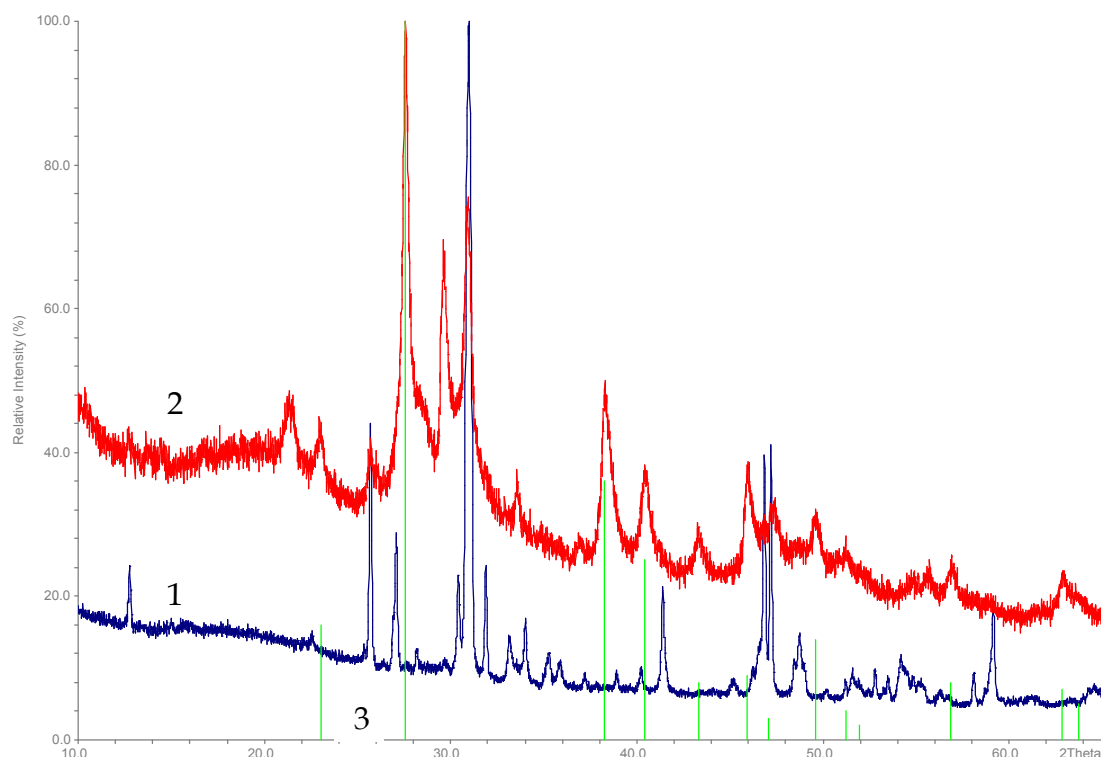


Abbildung 7-96

Diffraktogramme der nicht interkalierten Phase (1), der interkalierten Phase nach 14 Tagen in ${}^t\text{BuLi}$ (2) und die Reflexlagen von Tellur (3).

Die Interkalation von Lithium in CrTe_3 scheint elektronisch getrieben zu sein, ohne signifikante geometrische Veränderung hervorzurufen. Die interkalierte Phase ist sehr instabil. Ab einem Interkalationsgrad von $x \approx 0.5$ tritt eine Redoxreaktion ein, welche zur Bildung von elementarem Tellur führt. Neben den Reflexen von Tellur finden sich in den Diffraktogrammen weitere Reflexe von Produkten dieser Redoxreaktion. Sie lassen sich einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cr}_{2+x}\text{Te}_3$ zuordnen.

Der Interkalationsgrad x steigt linear mit der Interkalationszeit an (Abbildung 7-97). Dies deutet darauf hin, dass durch die Interkalation keine zusätzlichen Diffusionshemmnisse im Wirtsgitter gebildet werden.

In Abbildung 7-97 ist zu erkennen, dass der Lithiumgehalt nach ca. vier Tagen in etwa gleich bleibt. Die scheinbare Abnahme wird dadurch verursacht, dass bei der Bestimmung des Lithiumgehalts das Verhältnis Lithium zu Tellur gebildet wurde. Der Chromgehalt in der Lösung konnte mit AAS nicht bestimmt werden.

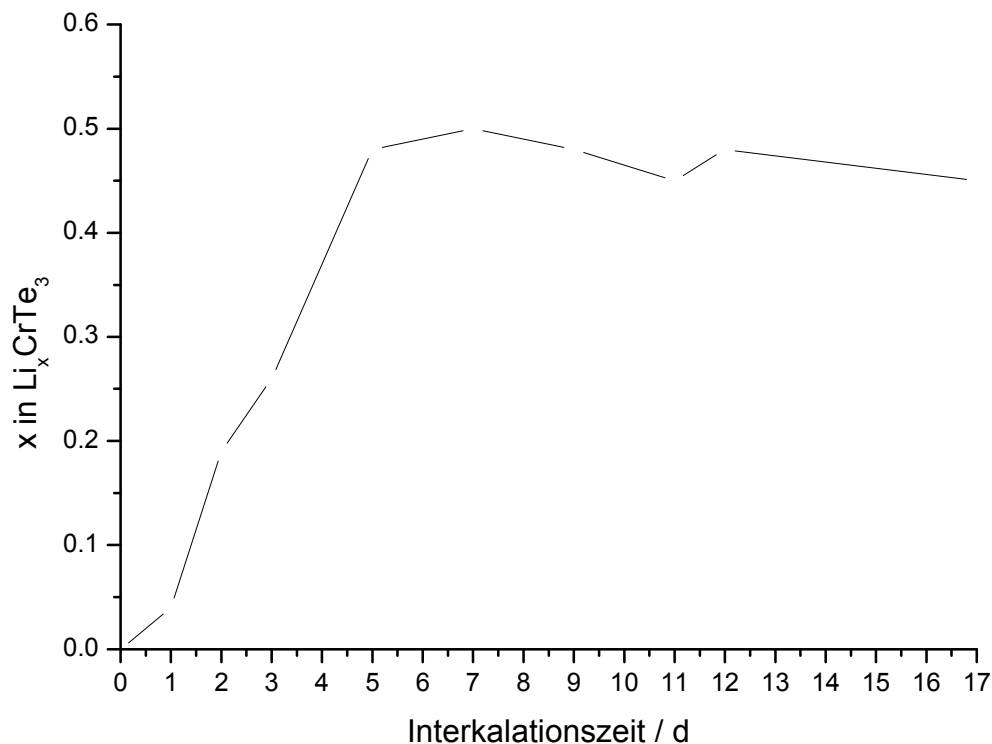


Abbildung 7-97

Verlauf Interkalationsgrad (x) vs. Interkalationszeit für die Interkalation von Lithium in CrTe_3 .

Durch die Redoxreaktion werden die Tellur-Polyanionen im CrTe_3 fragmentiert, wodurch elementares Tellur entsteht. Gleichzeitig scheint eine Reorganisation im CrTe_3 zum Produkt $\text{Cr}_{2+x}\text{Te}_3$ stattzufinden. Bei dieser Umordnung brechen die Kristallite auseinander und Teilchen im Nanometerbereich werden gebildet. Diese Nanokristallite sind verantwortlich für die rote Farbe der Lösung. Der weiße Niederschlag ist auch auf ein Abbauprodukt der Redoxreaktion zurückzuführen,

wobei die Kristallite deutlich größer sind. Diese Phase erzeugt im Diffraktogramm Reflexe bei ca. 16.6 , 21.3 und 34.5 $^\circ 2\theta$, sie konnte jedoch nicht identifiziert werden. Im REM zeigt sich, dass das Auseinanderbrechen der CrTe_3 -Kristalle als Exfoliation zu beschreiben ist (Abbildung 7-98). Die laterale Ausdehnung der entstandenen Kristallite liegt in der Größenordnung von Mikrometern, die Dicke beträgt weniger als ein Mikrometer. Da im CrTe_3 Telluratome die Schichteinheiten begrenzen, ist die Exfoliation auch durch den Ausbau von Telluratomen erklärbar.

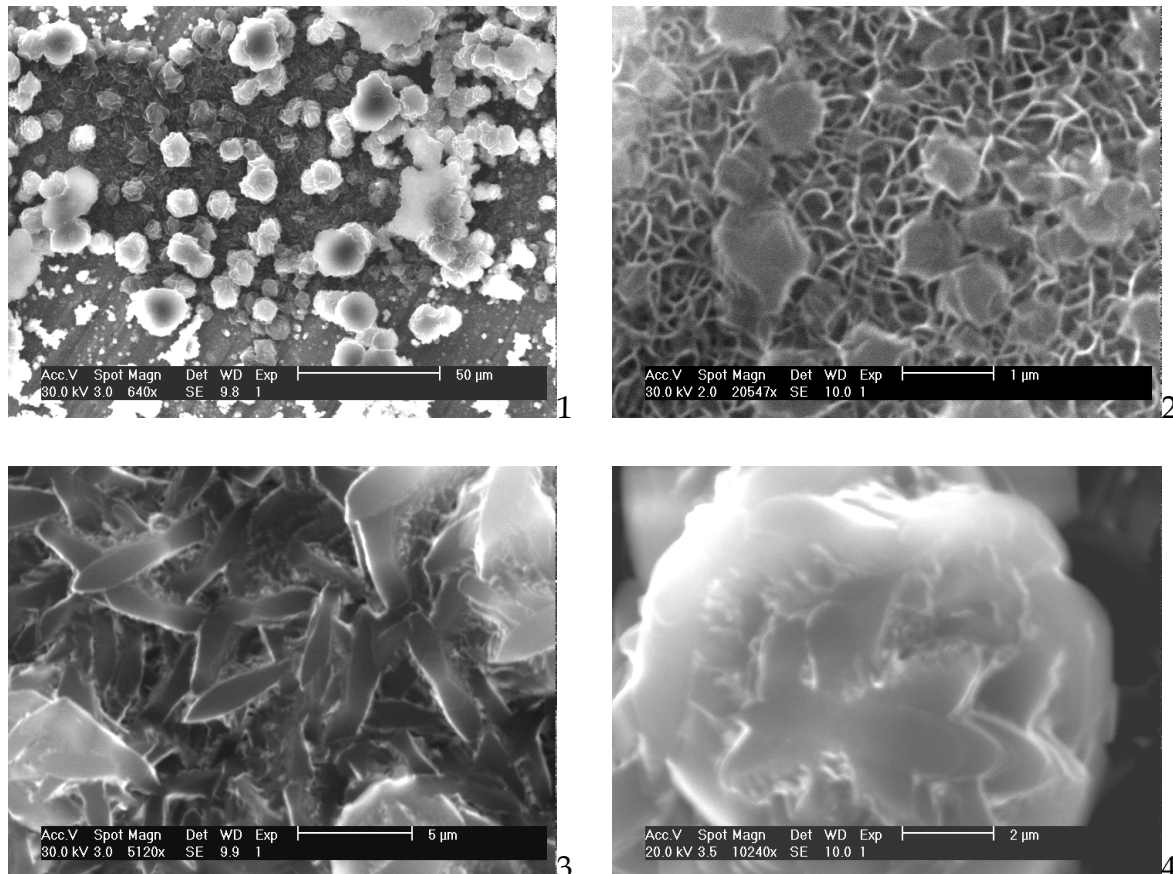


Abbildung 7-98
REM-Bilder von interkaliertem $\text{Li}_{0.5}\text{CrTe}_3$ und den Abbauprodukten der Redoxreaktion.

In Abbildung 7-98-4 ist zu erkennen, wie ein Kristallit schichtweise abgebaut worden ist und ovale Bruchstücke entstanden sind. Die Zusammensetzung dieser Kristallite entspricht der des Ausgangsmaterials. Ein analoger Habitus wurde bei getemperten Chrom-Tellur-Filmen beobachtet. Die tellurreichen Filme verlieren durch die Temperung Tellur, wobei $\text{Cr}_{2+x}\text{Te}_3$ gebildet wurde.

7.5.2 Die Interkalation von Cr_2Te_3

Die Interkalation von Cr_2Te_3 wurde mit polykristallinem Volumenmaterial durchgeführt. Die Darstellung von Cr_2Te_3 erfolgte aus den Elementen durch eine Hochtemperatursynthese bei 400 °C in einer Quarzampulle. Die genauen Parameter sind im Anhang A aufgeführt.

Als Produkt wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten, manchmal wurden kleine Tellurkristallite in den Produkten gefunden. Cr_2Te_3 besitzt einen sehr schmalen Existenzbereich von 59.5 - 60 at.% Tellur⁹⁷. Bei einem geringeren Tellurgehalt bildet sich das monokline Cr_3Te_4 . Bei Temperaturen oberhalb von 455 °C wandelt sich Cr_2Te_3 unter Tellurverlust in das monokline Cr_3Te_4 um. Es konnten jedoch keine Indizien für Cr_3Te_4 im Volumenmaterial gefunden werden. In den Röntgendiffraktogrammen wurden wenig intensive Reflexe von Tellur als Verunreinigung beobachtet.

Im REM erscheinen die Bestandteile der Pulver als willkürlich geformte Körper (Abbildung 7-99). Sie ähneln den kelchartigen Objekten, wie sie schon im polykristallinen CrTe_3 beobachtet wurden. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass im Cr_2Te_3 auch Objekte zu finden sind, bei denen die Spitzen der Kelche mit gemeinsamem Zentrum nach außen zeigen. Im CrTe_3 bilden die Spitzen mehrerer Kelche ein gemeinsames Zentrum.

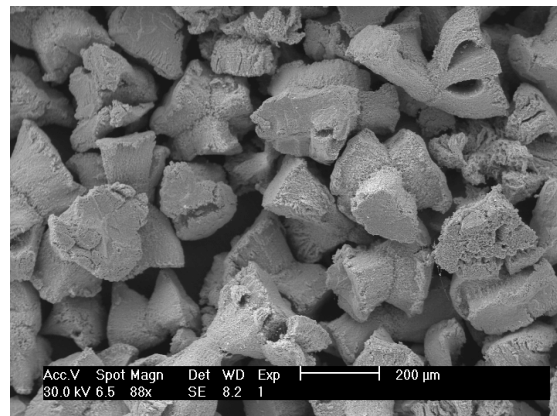
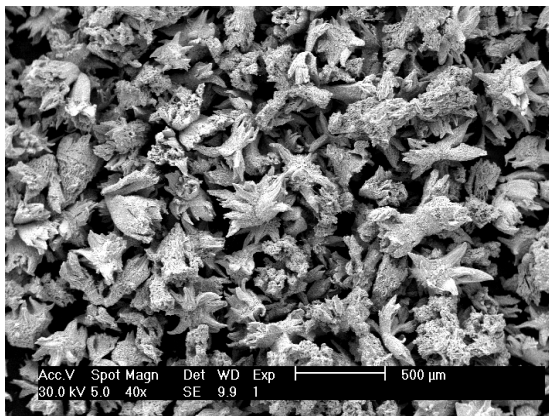


Abbildung 7-99

REM-Bilder des polykristallinen Cr_2Te_3 Volumenmaterial.

Die Kelche, welche mit ihrer Spitze ein gemeinsames Zentrum bilden, zeigen einen eckigen Habitus. Die Objekte, bei denen die Spitzen der Kelche nach außen zeigen, erscheinen als blütenartige Gebilde (Abbildung 7-100). Aus der Mitte entspringen mehrere „Blütenblätter“, welche sich in geschwungenen Formen nach außen verzweigen. Die Oberflächen der Kristallite sind sehr rau bzw. porös und bestehen aus aneinander gewachsenen kleinen Kristalliten (Abbildung 7-101-1). Die Abmessungen dieser Kristallite sind kleiner als ein Mikrometer.

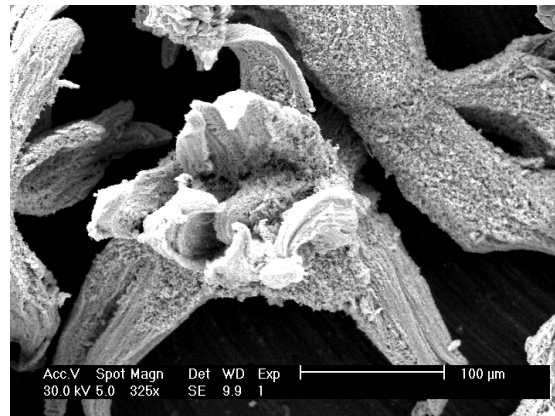
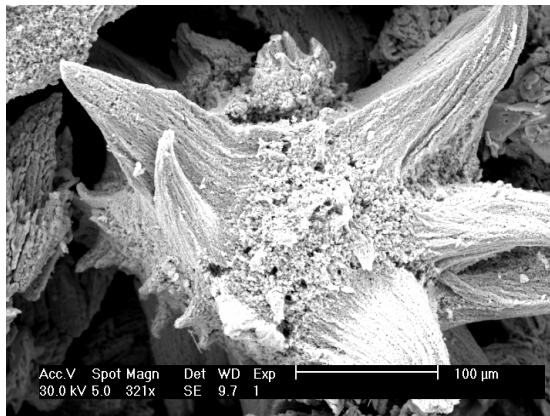


Abbildung 7-100

REM-Bilder der blütenartigen Objekte im Cr_2Te_3 Volumenmaterial.

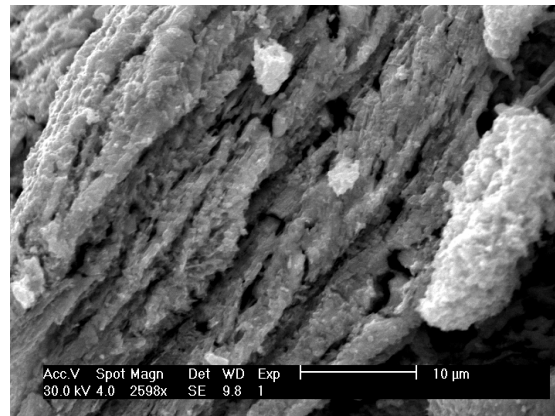
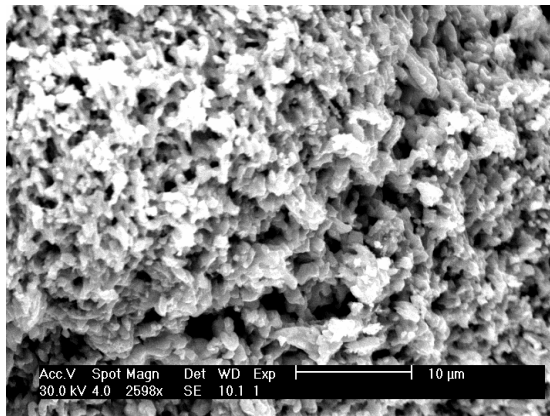


Abbildung 7-101

REM-Bilder der Oberflächenstrukturen der Kelche (1) und der „Blütenblätter“ (2).

In den „Blütenblättern“ ist die Anordnung der Kristallite strukturiert, und diese besitzen einen schichtartigen Aufbau (Abbildung 7-101-2). Die Kelche sind an den breiten Enden zum Teil aufgebrochen und erlauben einen Blick ins Innere. Dort sind haarfeine nadelförmige Kristallite vorhanden (Abbildung 7-102-1). Auch in den „Blütenblättern“ können nadelförmige Kristallite mit einem größeren Durchmesser beobachtet werden. Diese weisen konzentrisch auf die Spitze des „Blattes“ hin (Abbildung 7-102-2).

In einem Ansatz konnte eine Anhäufung freier nadelförmiger Kristallite gefunden werden (Abbildung 7-102-3). Sie wachsen etwas außerhalb des polykristallinen Volumenmaterials in der Ampulle. Eine Untersuchung mit EDRFA ergab für die nadelförmigen Objekte dieselbe Zusammensetzung wie für die Kelche oder die „Blütenblätter“ (40 at.% Cr und 60 at.% Te). Das Wachstum der nadelförmigen Kristallite muss im Gegensatz zu den anderen kleinen Kristalliten unter leicht veränderten Bedingungen stattgefunden haben. Zuerst bilden sich einige Nadeln, bevor das Wachstum der kleinen Kristallite einsetzt. Die nadelförmigen Kristallite dienen dann als bevorzugter Nukleationsort für die kleinen Kristallite.

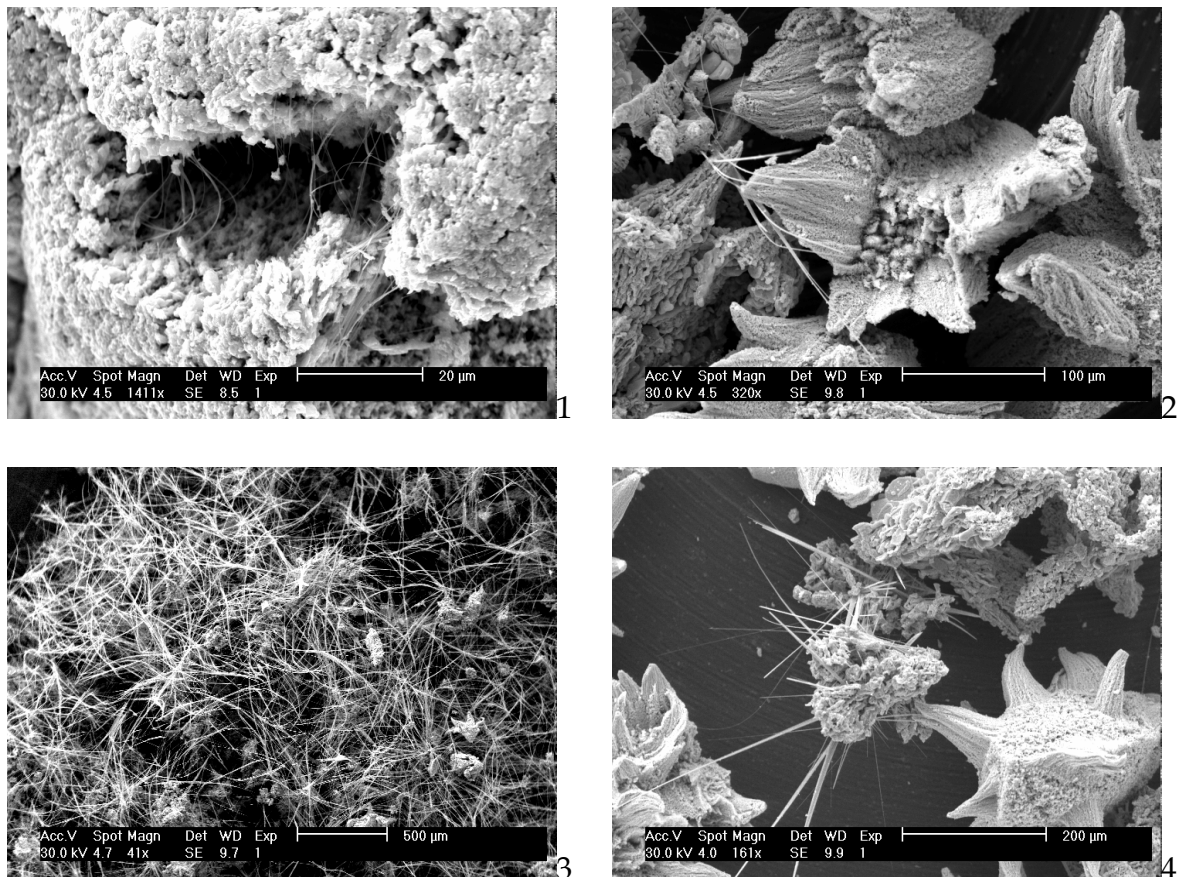


Abbildung 7-102

REM-Bilder von polykristallinem Cr_2Te_3 Volumenmaterial.

In Abbildung 7-102-4 ist zu erkennen, wie die nadelförmigen Kristallite strahlenförmig aus einem Konglomerat herauswachsen. Solch ein Konglomerat bildet das Zentrum der „Blüte“.

In den Kelchen scheinen die Bedingungen für das Wachstum der nadelförmigen Kristallite nicht ideal zu sein. Der Habitus wird deshalb durch das Aneinanderwachsen der kleinen Kristallite bestimmt.

Cr_2Te_3 wurde sowohl elektrochemisch als auch nasschemisch mit Lithium interkaliert.

Für die nasschemische Interkalation wurden 0,48 g Cr_2Te_3 mit 30 ml n-Hexan und 15 ml 1,6 M $t\text{BuLi}$ versetzt. Die Kristallitgröße des Pulvers lag dabei zwischen 80 und 100 μm . In regelmäßigen Abständen wurde das Gemisch geschüttelt und eine Probe entnommen. Diese wurde mehrmals mit n-Hexan gewaschen. Ein Teil der Probe wurde in einem Probenhalter für die Röntgenbeugung mit Klebefilm eingeschlossen, ein weiterer Teil wurde für die Elementaranalyse mit AAS verwendet.

Durch die Probenpräparation wird ein kleiner Höhenfehler eingeführt, wodurch die Reflexlagen von Cr_2Te_3 geringfügig zu kleineren Beugungswinkeln verschoben sind. Mit zunehmenden Interkalationsgrad werden die Reflexe zu

kleineren Beugungswinkeln verschoben und nach einer gewissen Zeit tritt ein neuer intensiver Reflex auf, der elementarem Tellur zugeordnet werden kann (Abbildung 7-103). Zusätzlich tritt eine signifikante Verbreiterung der Reflexe auf. Elementares Tellur wird bei einer Redoxreaktion gebildet, welche zu einem weiteren Produkt führt. In den Diffraktogrammen tritt ein weiterer Reflex auf, der nicht zugeordnet werden kann.

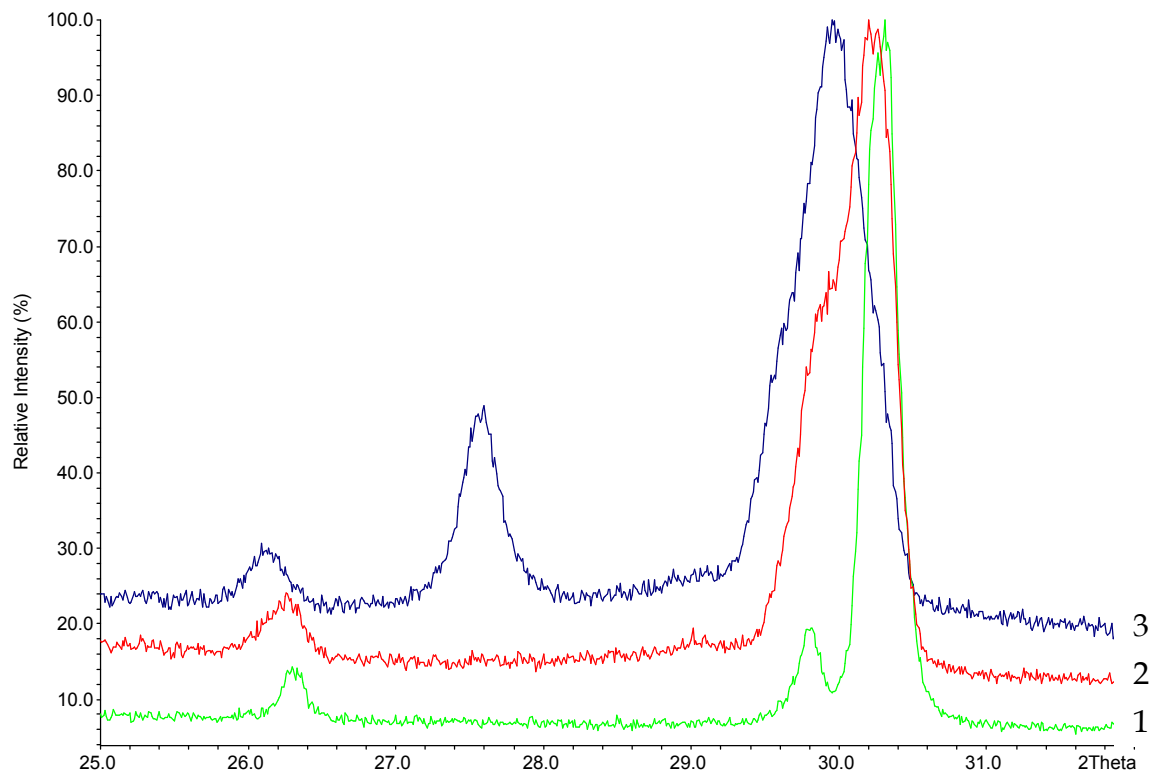


Abbildung 7-103

Ex-situ Röntgenbeugung der Interkalation von Cr_2Te_3 mit Lithium. Diffraktogramm 1: vor der Interkalation, Diffraktogramm 2: nach 7 d Interkalation, Diffraktogramm 3: am Ende der Interkalation nach 15 d.

Die Auswertung der AAS-Daten deutet auf einen nichtlinearen Verlauf der Interkalation mit der Zeit hin (Abbildung 7-104). Die Interkalation beginnt mit einer hohen Interkalationsgeschwindigkeit, danach bestimmt die Diffusion im Wirtsgitter die Geschwindigkeit, was zu einem fast linearen Anstieg des Interkalationsgrades bis zu einem Lithiumgehalt von $x \approx 0.5$ führt. Oberhalb von $x \approx 0.5$ steigt der Gehalt an elementarem Tellur in der Probe deutlich an. Berücksichtigt man dieses zusätzliche Tellur bei der Berechnung des Interkalationsgrades nicht, so steigt dieser weiter linear bis $x \approx 0.9$ an. Da der Interkalationsgrad durch das Verhältnis von Lithium zu Tellur festgelegt wurde, muss der Tellurgehalt um das elementare Tellur korrigiert werden. Nach dieser Korrektur ändert sich ab $x \approx 0.5$ die Steigung der Kurve deutlich. Der Endgrad der Interkalation ist dann bei $x \approx 1.1$ erreicht.

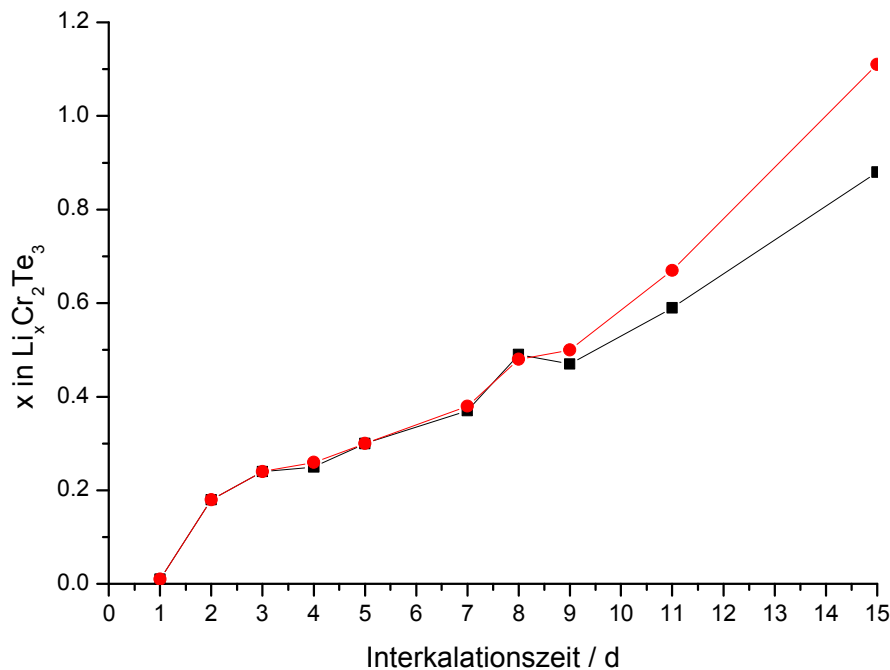


Abbildung 7-104

Verlauf Interkalationsgrad (x) vs. Interkalationszeit für die Interkalation von Cr_2Te_3 mit Lithium. Die runden Punkte zeigen den Interkalationsgrad nach Abzug des freien Tellurs.

Die Korrektur erfolgt über eine Verhältnisbildung der Intensitäten der intensivsten Reflexe von Tellur und Cr_2Te_3 . Die Bestimmung der Intensität ist mit einem gewissen Fehler behaftet, so dass der wahre Endgrad der Interkalation bei etwa $x \approx 1.0$ liegen wird.

Aus dem (002)-Reflex der interkalierten Phase kann der Wert für die c-Achse ermittelt werden. Zu Beginn der Interkalation wird eine ausgeprägte Expansion der c-Achse von 12.17 \AA auf 12.39 \AA beobachtet (Abbildung 7-105). Oberhalb von $x \approx 0.4$ ist die Änderung nicht mehr signifikant.

Die Ergebnisse legen nahe, dass bei einem bestimmten Interkalationsgrad eine Redoxreaktion einsetzt, bei der neben elementarem Tellur eine zweite, bisher unbekannt Phase gebildet wird. Ob der zunehmende Lithiumgehalt tatsächlich eine weitere Interkalation darstellt, ist fraglich. Hier müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um diese Frage zu beantworten.

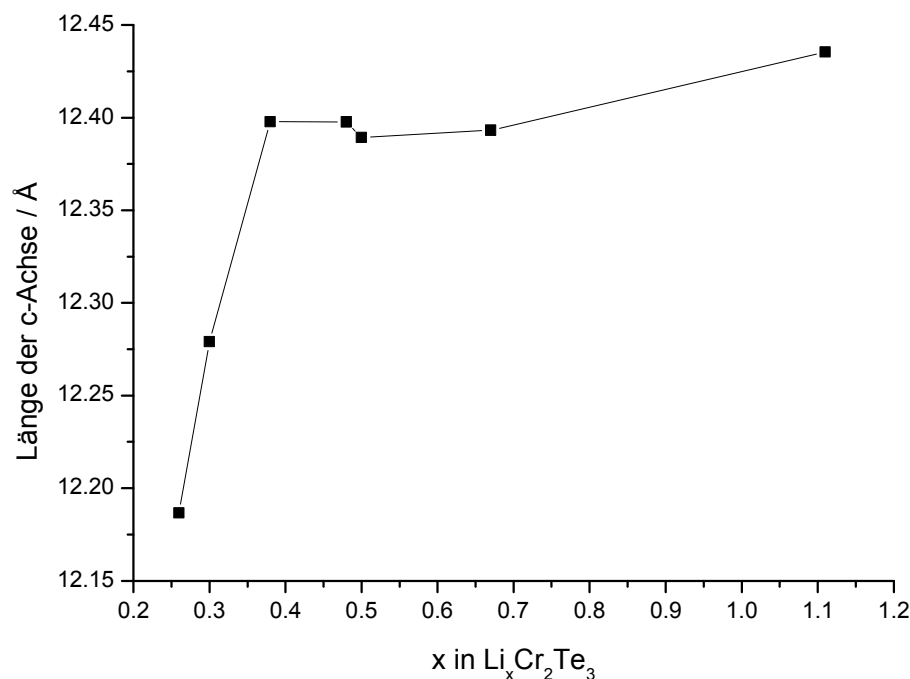


Abbildung 7-105

Verlauf c-Achse vs. korrigiertem Interkalationsgrad (x) für die Interkalation von Cr_2Te_3 mit Lithium.

Mit dem polykristallinen Volumenmaterial wurde bei einem Druck von 8 t/cm^2 ein Preßling hergestellt. Ein Bruchstück dieses Presslings mit einer Masse von 2.1 mg wurde mit einem konstanten Strom von $1 \mu\text{A}$ interkaliert. Die elektrochemische Interkalation zeigt keine Punkte mit besonderer Ausordnung der Gastionen im Wirtsgitter. Das Wirtsgitter lässt sich demnach kontinuierlich mit Lithiumionen auffüllen. Man erkennt aber deutlich den Zusammenbruch des Systems durch die einsetzende Redoxreaktion.

Das Potential nimmt kontinuierlich mit steigendem Interkalationsgrad ab. Bei $x \approx 0.8$ beginnt das Potential stark zu schwanken. Dies ist ein Hinweis auf die beginnende Redoxreaktion. Der Interkalationsgrad, bei dem diese Redoxreaktion einsetzt, ist im Vergleich zur nasschemischen Interkalation zu größeren Werten verschoben. Im Gegensatz zur nasschemischen Interkalation verläuft die elektrochemische Interkalation langsamer. Dadurch ist die Verteilung der Gastionen im Wirtsgitter gleichmäßiger. Die Platzenergie U zeigt kein eindeutiges Vorzeichen, sondern schwankt zwischen attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen. Bei der schnellen nasschemischen Interkalation werden lokale Konzentrationen im Wirtsgitter erreicht, wodurch die Redoxreaktion schon bei kleineren durchschnittlichen Interkalationsgraden einsetzt. Kristallite, welche sich für die Interkalation als sehr perfekt erweisen, lassen sich auch zu Interkalationsgraden um $x \approx 1.0$ auffüllen.

Weitere Experimente mit guten Einkristallen sowie die Berechnung der elektronischen Bandstruktur sind notwendig, um die Ergebnisse und Beobachtungen schlüssig erklären zu können.

7.5.3 Die Interkalation von Cr_4TiSe_8

Die polykristalline Verbindung Cr_4TiSe_8 wurde aus den Elementen in einer Quarzampulle durch eine Hochtemperatursynthese bei 900 °C dargestellt. Die genauen Parameter sind im Anhang A beschrieben.

Die Substanz fällt als graues polykristallines Pulver an. Im REM erweisen sich die einzelnen Kristallite als Konglomerate aus noch kleineren Kristalliten (Abbildung 7-106). Der Habitus der Konglomerate lässt sich meist als kugelförmig beschreiben. Die kleinen Kristallite sind plättchenartig und haben Kantenlängen in der Größenordnung von Mikrometern. Es finden sich jedoch auch vereinzelt Kristallite mit Kantenlängen von $>10\ \mu\text{m}$ für die laterale Ausdehnung.

Alle Objekte weisen dieselbe elementare Zusammensetzung auf: 30 at.% Chrom, 8 at.% Titan und 62 at.% Selen. Dies entspricht im Rahmen der Genauigkeit der Methode einer stöchiometrischen Zusammensetzung der Proben.

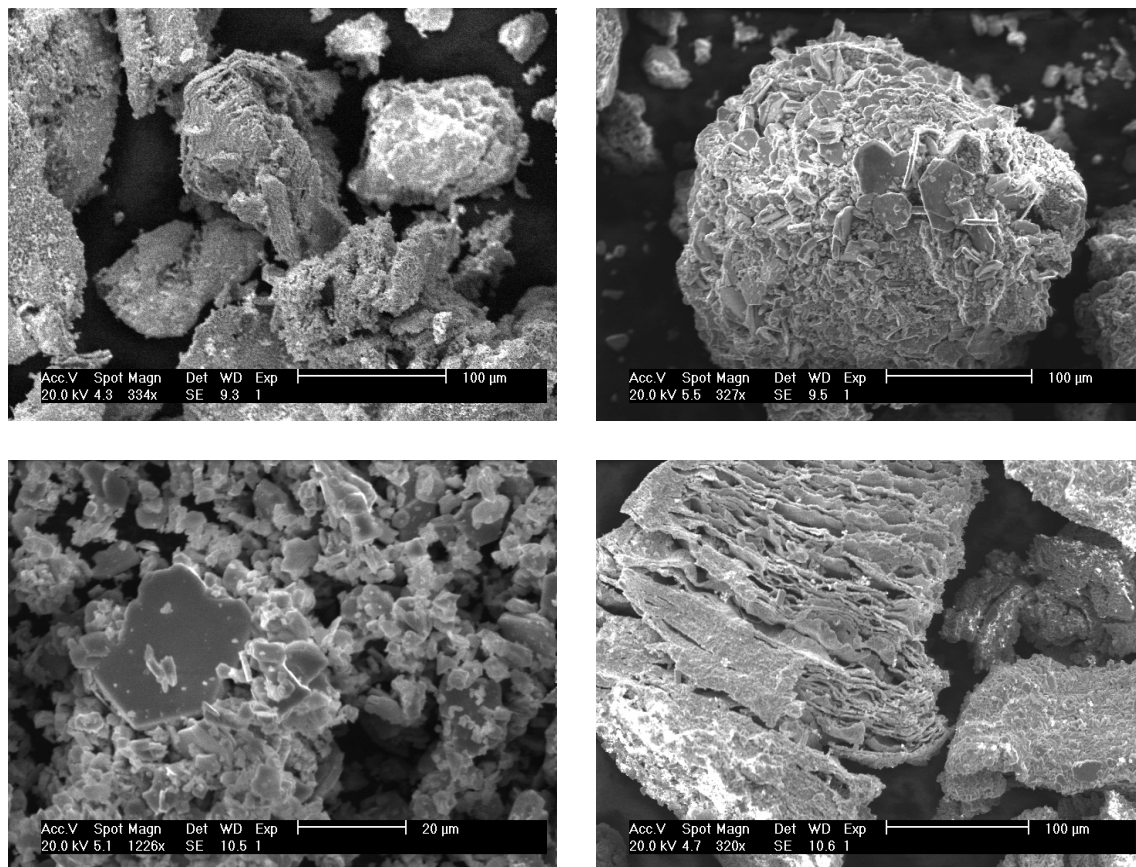


Abbildung 7-106

REM-Bilder des polykristallinen Volumenmaterial von Cr_4TiSe_8 .

Das Röntgenpulverdiffraktogramm lässt sich vollständig mit den Reflexen von monoklinem Cr_4TiSe_8 erklären.

Die nasschemische Interkalation erfolgte durch Umsetzen mit ${}^t\text{BuLi}$ in n-Hexan. Dazu wurden 0.445 g Cr_4TiSe_8 mit einer heterogenen Kristallitgrößenverteilung zu

30 ml n-Hexan und 20 ml 1.6 M $t\text{BuLi}$ gegeben. Das Gemisch wurde täglich geschüttelt und eine Probe daraus entnommen. Diese wurde mit n-Hexan gewaschen und ein Teil der Probe auf einem Träger für die Röntgenbeugung in Klebefolien eingeschlossen. Ein weiterer Teil wurde mittels AAS auf seine Zusammensetzung hin untersucht.

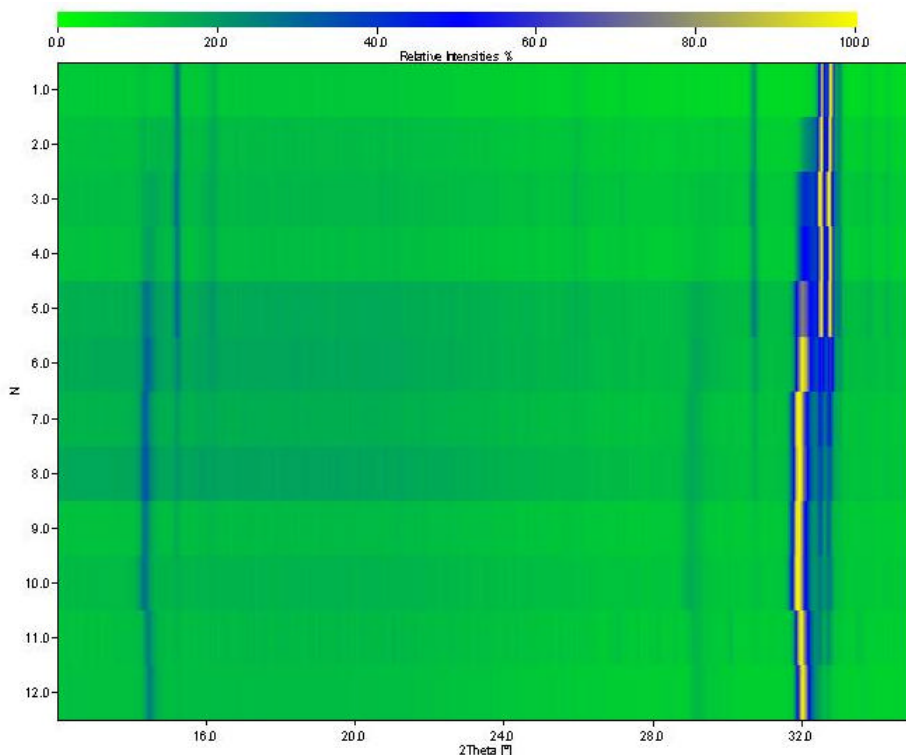


Abbildung 7-107

Intensitätsverlauf der Reflexe während der ex-situ Interkalation von Cr_4TiSe_8 mit Lithium. Der Index N bezeichnet die Nummer des Diffraktogramms.

Die Intensitäten der Reflexe der Ausgangsverbindung Cr_4TiSe_8 nehmen bei der Interkalation ab und es entsteht eine neue Phase (Abbildung 7-107). Diese neue Phase besitzt eine höhere Symmetrie als Cr_4TiSe_8 und kann in einer trigonalen Raumgruppe beschrieben werden.

In der Struktur von Cr_4TiSe_8 sind alternierend voll- und teilbesetzte Metallatom-schichten senkrecht zur c-Achse angeordnet¹⁷³. Diese Leerstellenordnung führt zur Ausbildung von Kanälen (Abbildung 7-108), welche von Lithiumatomen besetzt werden können.

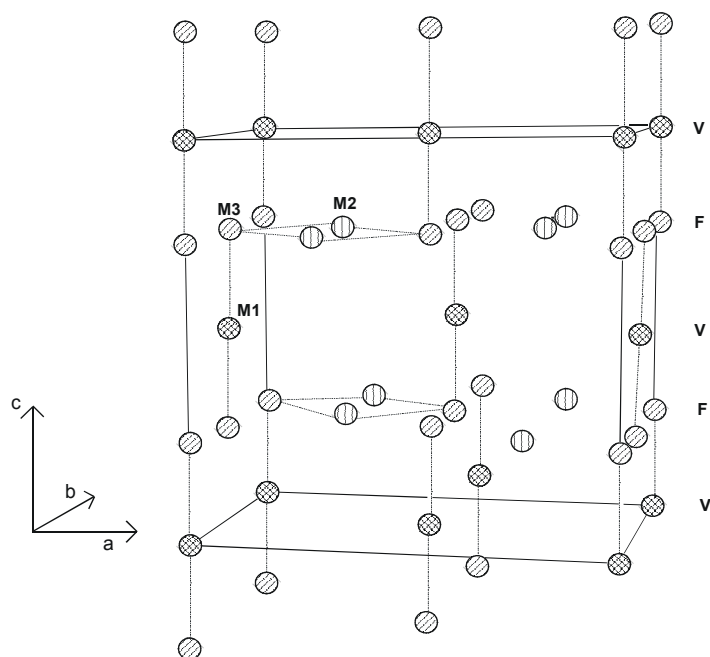


Abbildung 7-108

Struktur von Cr_4TiSe_8 . Es sind nur die Chromatome dargestellt. M1, M2 und M3 stellen die unterschiedlichen Positionen für die Metallatome dar. F zeigt voll besetzte, V teilweise besetzte Schichten an.

Durch die Interkalation von Lithium in die Kanäle wird die Position einiger Metallatome leicht verändert. Dadurch ändert sich die Symmetrie von monoklin zu trigonal. Die Produktstruktur kann als eine mit Titan- und Lithiumatomen interkalierte CrSe_2 -Struktur angesehen werden.

Die Gitterparameter für voll interkaliertes $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ wurden mit der Rietveld-Methode verfeinert und betragen $a = 3.63 \text{ \AA}$ und $c = 6.12 \text{ \AA}$ mit einem Elementarzellvolumen $V = 69.62 \text{ \AA}^3$. Ein Vergleich mit den Gitterparametern von monoklinem Cr_4TiSe_8 ($a = 12.37 \text{ \AA}$, $b = 7.18 \text{ \AA}$, $c = 11.61 \text{ \AA}$, $\beta = 91.06^\circ$ und $V = 1030.48 \text{ \AA}^3$) macht die Beziehung zwischen den beiden Verbindungen offensichtlich. Das Elementarzellvolumen von $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ ist etwa 1/14 des Volumens von Cr_4TiSe_8 . Zwischen den Achsen der Eduktverbindung und des Produkts lassen sich folgende Beziehungen herleiten:

$$\begin{aligned} a(\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) &\rightarrow 2 \cdot c(\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) \\ b(\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) &\rightarrow 2 \cdot a(\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) \\ c(\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) &\rightarrow 3 \cdot a(\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) \end{aligned}$$

Mit AAS konnte bei diesem Versuch für $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ ein maximaler Interkalationsgrad von $x \approx 2.5$ bestimmt werden. Der Interkalationsgrad steigt linear mit der Zeit an (Abbildung 7-109), bis das Maximum erreicht ist. Die Interkalation ist sehr langsam, und während zu Beginn innerhalb von 10 Tagen $x \approx 2.0$ erreicht wird, dauert es weitere 10 Tage, bis der Wert auf $x \approx 2.5$ steigt.

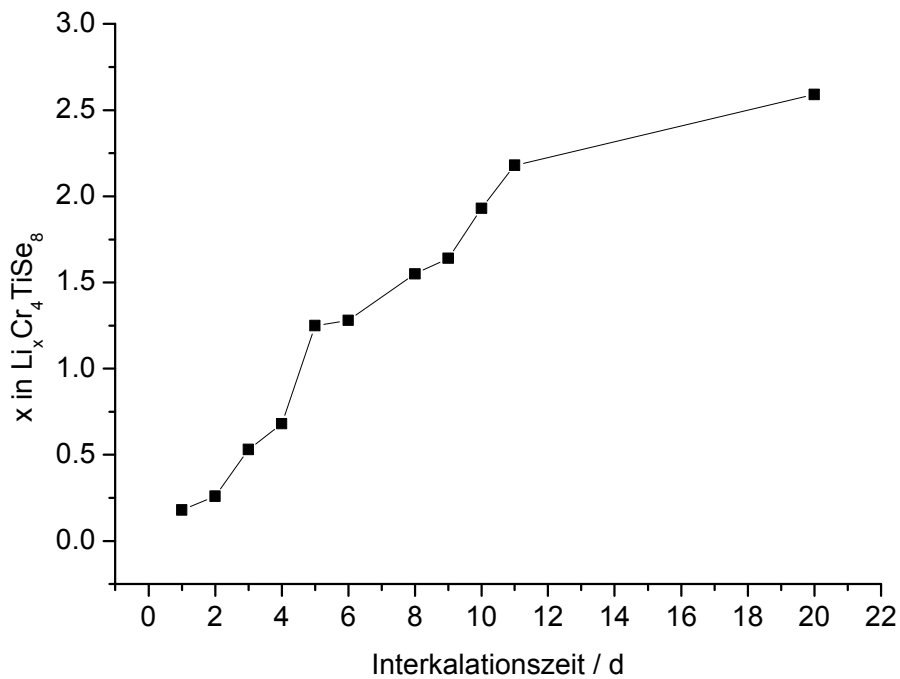


Abbildung 7-109

Verlauf des Interkalationsgrades mit der Zeit für die Interkalation von polykristallinem Cr_4TiSe_8 mit Lithium.

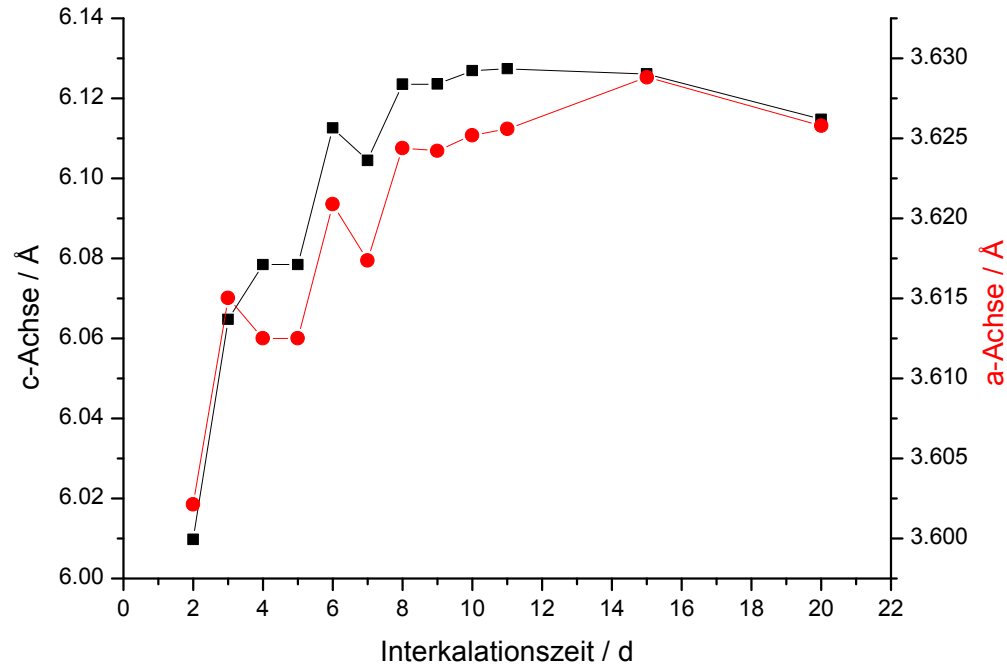


Abbildung 7-110

Veränderung der Elementarzellenparameter der interkalierten Phase mit der Zeit. Die linke y-Achse und quadratische Datenpunkte stehen für die c-Achse, die rechte y-Achse und die runden Datenpunkte für die a-Achse.

Die Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme ergibt, dass bei der Interkalation die Elementarzelle der interkalierten Phase kontinuierlich größer wird, bis der maximale Interkalationsgrad erreicht ist. Dann stagniert die Elementarzellengröße und scheint etwas abzunehmen. Die Kontraktion der Elementarzelle ist ein Anzeichen für das Ungleichgewicht, in dem sich das System befindet.

Die Relaxation des Systems erfolgt sehr langsam. Dies ist in Abbildung 7-111 exemplarisch am (101)-Reflex der interkalierten Phase gezeigt. Das Zeitintervall für eine Messung betrug 15 min. In den ersten zehn Messungen ist eine deutliche Verschiebung der Reflexlage zu größeren Beugungswinkeln zu beobachten. Danach verlangsamt sich die Drift, ein Stillstand ist jedoch noch nicht erreicht.

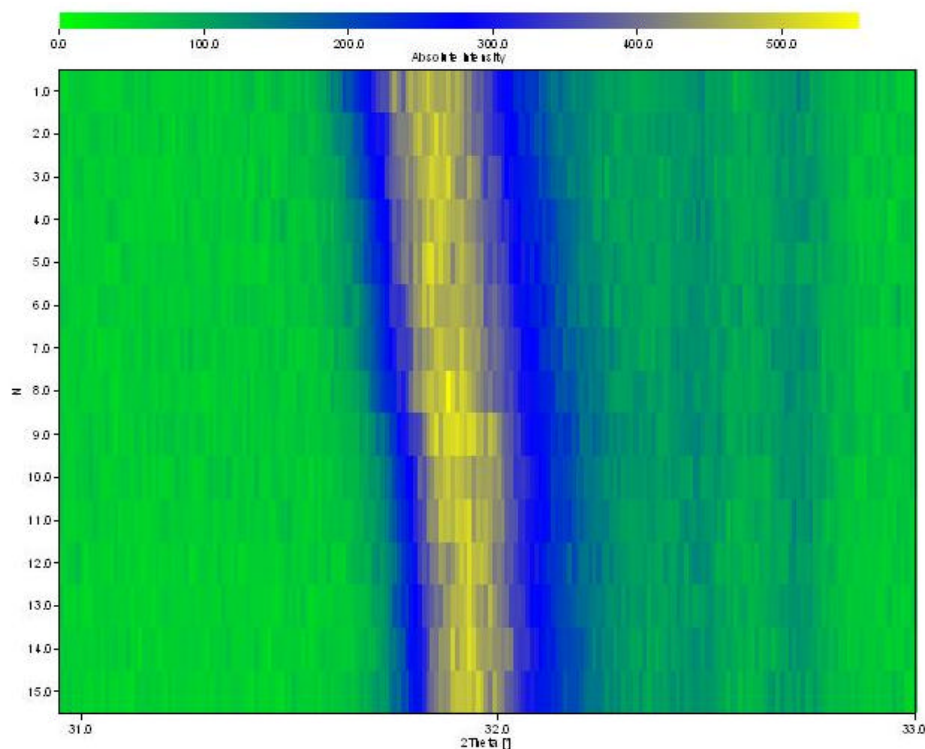


Abbildung 7-111

Intensitätsverlauf des (101)-Reflexes während der Relaxation von Cr_4TiSe_8 . Der Index N bezeichnet die Nummer des Diffraktogramms.

Um die Frage zu beantworten, ob die Symmetrieänderung auch durch Relaxation rückgängig gemacht werden kann, wurde eine interkalierte Probe nach sechs Wochen nochmals vermessen. Die Probe hatte einen Interkalationsgrad von $x \approx 0.65$, welcher auch noch nach sechs Wochen vorhanden ist.

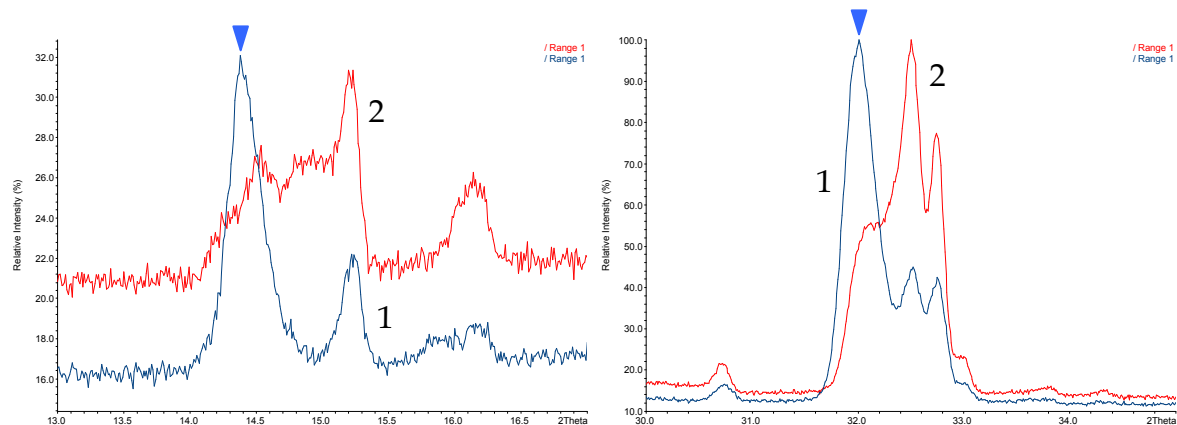


Abbildung 7-112

Veränderung der Reflexlagen und der Reflexprofile einer $\text{Li}_{0,65}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ -Probe mit der Zeit. (direkt nach der Interkalation (1), nach sechs Wochen Relaxation unter Argon (2)). Die Reflexe der interkalierten Phase sind mit Pfeilen markiert.

Die Veränderungen durch die Interkalation und Relaxation sind beispielhaft an den Reflextrippeln bei 14 und 32 °2 θ in Abbildung 7-112 dargestellt. Die Reflexe der interkalierten Phase weisen schon direkt nach der Interkalation ein asymmetrisches Profil auf. Nach einer sechswöchigen Relaxationszeit sind die Reflexe zu größeren Beugungswinkeln verschoben. Das Elementarzellvolumen hat abgenommen, wobei

die Änderung für die c-Achse um den Faktor fünf größer ist als für die a-Achse. Zusätzlich wird eine signifikante Abnahme der Intensität der Reflexe der interkalierten Phase beobachtet. Die Relaxation führt auch zu einer Verbreiterung der Reflexe. Besonders deutlich ist dies am Reflextrippel bei 14 - 17 °2 θ zu erkennen. Die Separation des ersten und zweiten Reflexes ist aufgehoben und es tritt eine erhebliche Intensität zwischen den beiden Reflexen auf. Dies entspricht einer statistischen Verteilung von Interkalationsgraden. Der erste Reflex bei etwa 14,3 °2 θ gehört zur interkalierten Phase und der zweite bei etwa 15,2 °2 θ zum Edukt. Die hohe Intensität zwischen den beiden Reflexen könnte von interkalierten Phasen mit unterschiedlichem Lithiumgehalt und von rückgebildetem Edukt stammen. Dieses deutet darauf hin, dass bei der Relaxation der Eduktreflex „zurückgebildet“ wird.

Dies zeigt sich auch bei dem Reflextrippel um 32 °2 θ , bei dem die Abnahme der Intensität der Produktreflexe an die Zunahme der Intensität der Eduktreflexe gekoppelt ist.

Hier ergeben sich einige interessante und mechanistische Aspekte. Nach der vollständigen Relaxation des Systems sollte $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ keinen wesentlichen strukturellen Unterschied zum eingesetzten Edukt aufweisen. Eine Rietveld-Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme direkt nach der Interkalation und nach sechs Wochen Relaxation ergibt für die Gitterparameter keine signifikante Änderung (Tabelle 7-36). Allerdings wird eine Verschiebung der Atomposition gefunden. Dies kann darauf hindeuten, dass Lithium in den Kanälen eingelagert wurde.

Interkalierte Probe direkt nach der Interkalation:							Interkalierte Probe nach sechs Wochen Relaxation						
CrSe ₂ Current R_Bragg for Phase#1 at Pattern#1: 5.46							CrSe ₂ Current R_Bragg for Phase#1 at Pattern#1: 6.92						
Atom	Typ	X	Y	Z	B _{iso}		Atom	Typ	X	Y	Z	B _{iso}	
Cr1	Cr	0.00000	0.00000	0.50000	2.76095		Cr1	Cr	0.00000	0.00000	0.50000	2.36597	
Li1	Li	0.00000	0.00000	0.00000	0.83438		Li1	Li	0.00000	0.00000	0.00000	0.83438	
Se1	Se	0.33333	0.66667	0.24769	4.19384		Se1	Se	0.33333	0.66667	0.24685	3.07473	
a	b	c	alpha	beta	gamma		a	b	c	alpha	beta	gamma	
3.6225	3.6225	6.1161	90.0000	90.0000	120.0000		3.6097	3.6097	6.0066	90.0000	90.0000	120.0000	
Cr ₄ TiSe ₈ Current R_Bragg for Phase#2 at Pattern#1: 10.34							Cr ₄ TiSe ₈ Current R_Bragg for Phase#2 at Pattern#1: 11.02						
Atom	Typ	X	Y	Z	B _{iso}		Atom	Typ	X	Y	Z	B _{iso}	
Cr1	Cr	0.50000	0.00000	0.50000	3.63519		Cr1	Cr	0.50000	0.00000	0.50000	1.11596	
Cr2	Cr	0.25000	0.27285	0.25000	3.63519		Cr2	Cr	0.25000	0.27190	0.25000	1.11596	
Cr3	Ti	-0.00730	0.00000	0.24048	3.63519		Cr3	Cr	0.01480	0.00000	0.22751	1.11596	
Se1	Se	0.15912	0.00000	0.14389	3.10627		Se1	Se	0.16260	0.00000	0.13290	3.00756	
Se2	Se	0.16328	0.50000	0.10563	3.10627		Se2	Se	0.15457	0.50000	0.12259	3.00756	
Se3	Se	0.41995	0.25112	0.12464	3.10627		Se3	Se	0.42013	0.25157	0.12485	3.00756	
a	b	c	alpha	beta	gamma		a	b	c	alpha	beta	gamma	
12.3838	7.1918	11.6359	90.0000	90.9789	90.0000		12.3838	7.1911	11.6372	90.0000	90.9696	90.0000	

Tabelle 7-36

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von interkaliertem Cr_4TiSe_8 direkt nach der Interkalation (links) und nach sechs Wochen Relaxation (rechts).

Die Reversibilität der Interkalation wurde durch Behandlung von $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ mit Wasser und Ultraschall überprüft.

In Abbildung 7-113 ist die Verschiebung der Reflexe durch die Deinterkalation zu erkennen, allerdings bleibt die hexagonale Symmetrie erhalten. Wird die Probe bei 500 °C getempert, erscheint bei 32 °2 θ ein Reflexdublett, welches auf die Bildung des monoklinen Cr_4TiSe_8 hindeutet (Abbildung 7-114).

Die elektrochemische Interkalation von Cr_4TiSe_8 ist nicht auswertbar. Die Potentialänderung während der Interkalation nach der *constant current method* wird von einer Änderung des Gleichgewichtspotentials durch die Phasenumwandlung überlagert.

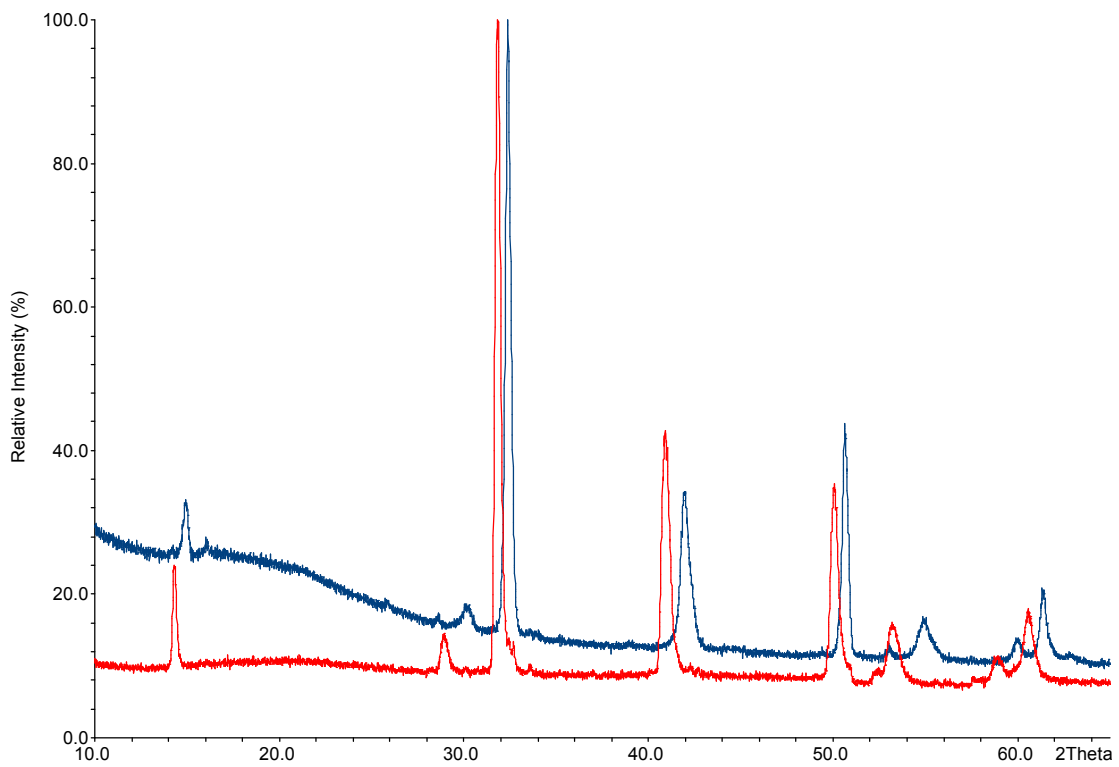


Abbildung 7-113

Diffraktogramme von interkaliertem $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ (rot) und mit Wasser deinterkaliertem Cr_4TiSe_8 (blau).

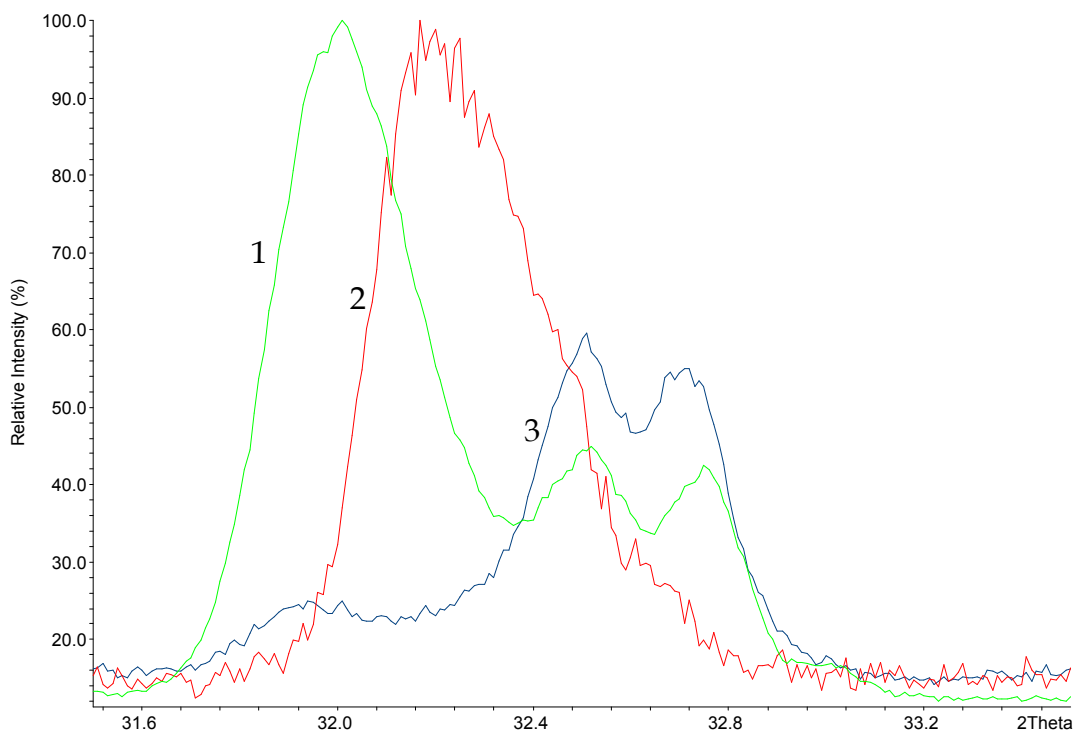


Abbildung 7-114

Diffraktogramme von interkaliertem $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$: direkt nach der Interkalation (1), nach der Deinterkalation mit Wasser und Ultraschall (2), nach dem Tempern bei 500 °C (3).

Verschiedene Aspekte der Reaktion von $n\text{-BuLi}$ mit Cr_4TiSe_8 müssen in zukünftigen Arbeiten weiter untersucht werden. Wichtig ist z.B., ob bei intermediären Interkalationsproben phasenreine Produkte erhalten werden können. Die extremen Relaxationszeiten könnten eventuell durch eine Interkalation bei hohen Temperaturen reduziert werden. Kleine Teilchen können hier ebenfalls hilfreich sein. Weiterhin muss geklärt werden, ob die Symmetrieänderung elektronisch oder geometrisch getrieben ist. Erste Hinweise deuten darauf hin, dass die elektronischen Faktoren dominieren. Welche Veränderungen der physikalischen Eigenschaften durch den Lithiumeinbau und den Elektronentransfer hervorgerufen werden, muss noch intensiv studiert werden.

7.6 Dünne Chrom-Tellur-Filme

7.6.1 Vor der Temperung

Für die Untersuchung wurden sechs Chrom-Tellur-Filme getempert. Alle Filme wurden mit folgenden Parametern dargestellt (Tabelle 7-37):

Substrat	Silizium (100)
Größe des Substrats	1.2 · 1.2 cm
1. Schicht	Cr
Schichtfolge der Doppelschicht	Te - Cr
Anzahl Doppelschicht	326
Flussrate des Elektronenstrahlverdampfer für Chrom	1 μ A
Temperatur der Knudsenzelle für Tellur	400 °C

Tabelle 7-37

Darstellungsparameter für die Dünnschichtdiffusionspaare.

Es wurden drei Gruppen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt. Die Zusammensetzungen wurden über die Bedampfungszeit des Tellurs verändert (Tabelle 7-38). Die Bedampfungszeit für Chrom blieb unverändert.

Cr : Te	Zeit _{Chrom} / s	Zeit _{Tellur} / s
20 : 80	100	80
40 : 60	100	70
50 : 50	100	60

Tabelle 7-38

Bedampfungszeiten für die drei Gruppen von Filmen.

Aus den Reflektometriemessungen an den Filmen ergibt sich für die Doppelschichten eine Dicke von 30-40 Å. Aufgrund der Zahl an Doppelschichten ist die Gesamtdicke des Films so groß, dass keine Kiesig-Maxima auftreten. Allerdings tritt der erste Überstruktureflex der Doppelschichten auf, aus dem die Dicke bestimmt werden kann.

Die Filme wurden nach dem Abscheiden mit EDRFA auf ihre Zusammensetzung hin untersucht (Tabelle 7-39).

Alle Filme weisen einen Zusammensetzungsgradienten auf dem Substrat auf. Dieser wird durch den Bedampfungskegel der Verdampfer verursacht. Die Kanten besitzen bis zu 20 at.% abweichende Zusammensetzungen gegenüber der Mitte der Filme. Allerdings verläuft der Gradient nicht linear, so dass in der Mitte der Filme ein Bereich mit homogener Zusammensetzung zu finden ist. Die in der Tabelle 7-39 aufgeführten Zusammensetzungen beziehen sich auf die Mitte der Filme.

Film	Anteil Cr / at. %	Anteil Te / at. %	Fehler Cr / at. %	Fehler Te / at. %
OR2	21.0	79.0	2.9	1.4
OR6	25.8	74.2	3.0	1.1
OR7	22.6	77.4	2.4	0.4
OR8	21.4	78.6	2.5	0.4
OR25	48.2	51.8	2.9	1.9
OR29	56.2	43.8	2.7	2.6
OR30	47.1	52.9	2.8	2.0
OR31	66.1	33.9	3.2	1.7
OR34	66.3	33.7	2.1	1.1

Tabelle 7-39

Zusammensetzung der dünnen Filme bestimmt mit EDRFA.

Die trotz der gleichen Darstellungsparameter abweichenden Zusammensetzungen werden durch den Füllstand der Tiegel in den Verdampfern während der Präparation verursacht. Der Füllstand nimmt während der Bedampfung ab, so dass der Bedampfungskegel der Knudsenzelle immer schmaler wird und die Intensität nachlässt.

7.6.2 Die Temperung

Die Temperung der Filme erfolgte in einer MRI-Hochtemperaturkammer als Zusatz zum D8 Diffraktometer. Für die Bestimmung von Aktivierungsenergien für die Kristallisation wurden isochrone Experimente durchgeführt, aus isothermen Experimenten wurden deren Reaktionsmechanismen ermittelt. Die Temperatur wurde bei der Aufnahme der Diffraktogramme konstant gehalten.

Film	Temperung	Start	Ende	ΔT	T_1, T_2, T_3, \dots	Heizrate K/s	Messzeit / PD/s
OR2	Isotherm	RT			300, 600	0.05	500
OR6	Isochron	RT	350	20		0.02	8000
OR7	Isochron	RT	580	2		0.02	5000
OR8	Isochron	RT	310	2		0.05	2500
OR25	Isotherm	RT			300, 600	0.05	2000
OR29	Isochron	RT	600	20		0.05	4000
OR30	Isochron	RT	600	20		0.05	7500
OR31	Isotherm	RT			145, 285	0.05	7500
OR34	Isochron	RT	600	5		0.05	7500

Tabelle 7-40

Parameter für die Temperung der Filme. Alle Temperaturen sind in °C angegeben.

Bei der gezielten Temperung des Films OR6 (Tabelle 7-40) ist in Abbildung 7-115 ab ca. 160 °C das Auftreten von zwei schwachen Reflexen zu beobachten. Sie lassen sich als (100)- bzw. (200)-Reflex von CrTe_3 indizieren. Ab ca. 200°C treten zwei zusätzliche intensive Reflexe auf, welche sich als (002)- bzw. (004)-Reflex von Cr_2Te_3 indizieren lassen. Die Temperung wurde bei 350 °C abgebrochen wobei auf dem Film beide Phasen nebeneinander erhalten blieben.

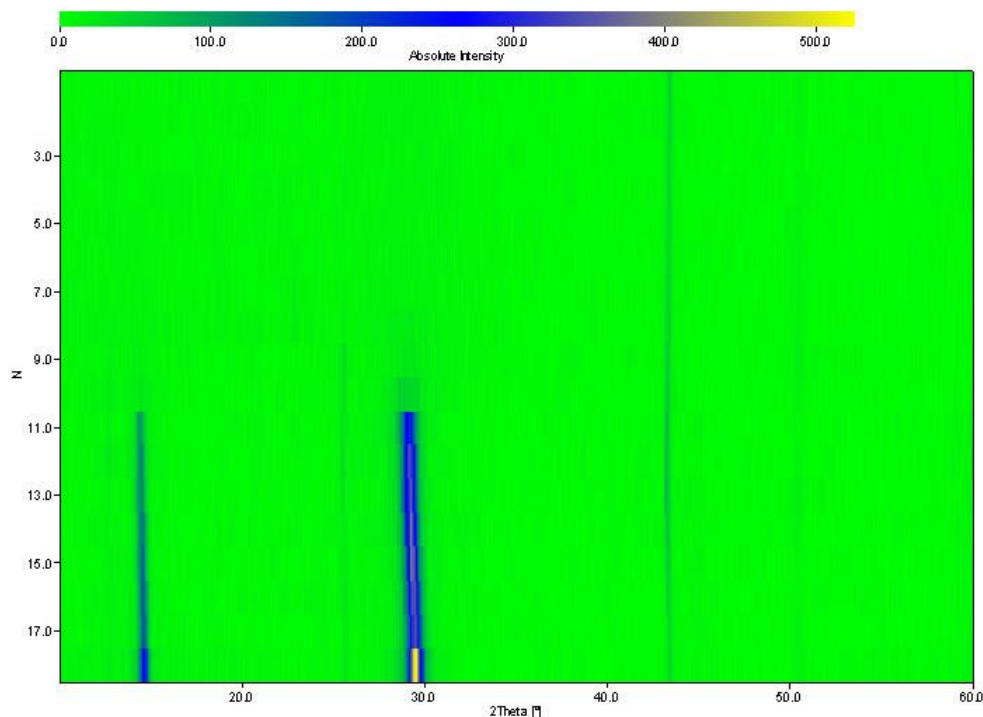


Abbildung 7-115

Intensitätsdiagramm der Diffraktogramme für die Temperung von OR6 bis 350 °C. Der Index N bezeichnet die Nummer des Diffraktogramms.

Die Filme OR7 und OR8 wurden in kleineren Schritten getempert und alle 2 K wurde ein Diffraktogramme aufgenommen. Dadurch wurde den Filmen mehr Zeit zur Kristallisation gegeben.

Die Kristallisation von CrTe_3 im Film OR7 setzt bei ca. 160 °C ein (Abbildung 7-116). Oberhalb von ca. 300 °C wandelt sich CrTe_3 in Cr_2Te_3 um, und ab ca. 340 °C ist das CrTe_3 vollständig verschwunden.

Parallel zum Auftreten des (200)-Reflexes von CrTe_3 tritt ein Reflex bei ca. 27.5 °2 θ auf, welcher als (101)-Reflex von Tellur indiziert werden kann. Die Kristallisation von Tellur beginnt also ebenfalls bei ca. 160 °C. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Intensität des (101)-Reflexes ab, d.h. Tellur wird abgebaut. Dieser Prozess ist bei ca. 200 °C abgeschlossen.

Im Film OR8 setzt die Kristallisation von CrTe_3 bei ca. 150 °C ein. Die Umwandlung zum Cr_2Te_3 beginnt bei ca. 270 °C, und oberhalb von ca. 300°C ist kein CrTe_3 mehr zu beobachten. Interessanter weise setzt bei diesem Film die Kristallisation von Tellur schon bei ca. 100 °C ein, d.h. Tellur kristallisiert vor

CrTe_3 . Das Tellur ist wiederum oberhalb von ca. 200 °C vollständig verschwunden.

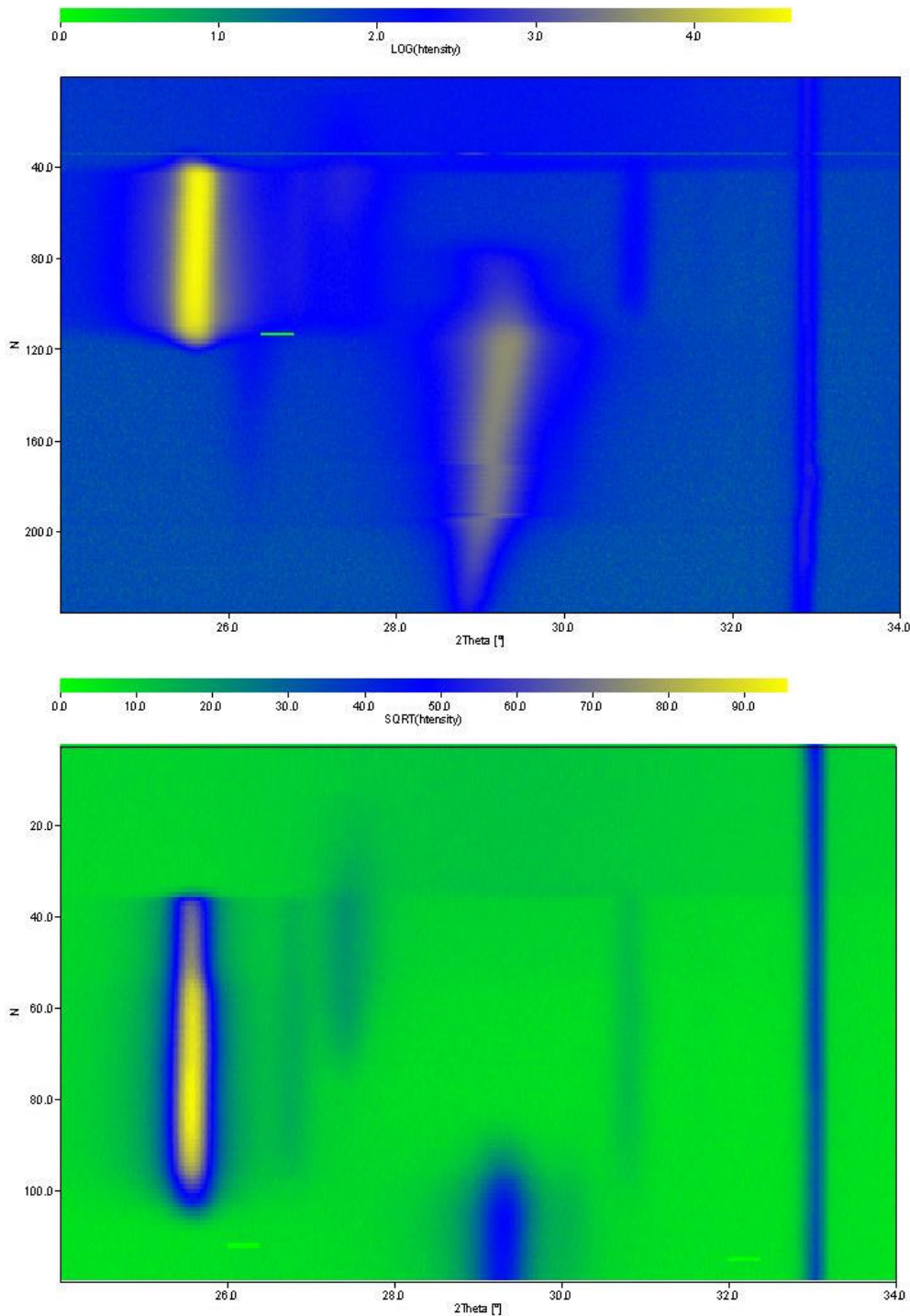


Abbildung 7-116
Intensitätsverlauf der Reflexe bei der Temperung der Filme OR7 (oben) bis 580 °C und OR8 (unten) bis 310 °C. Der Index N bezeichnet die Nummer des Diffraktogramms.

Die Diffraktogramme der Filme mit einem Tellurgehalt von 60 at.% (OR31, OR34, Tabelle 7-39) zeigen im ungetemperten Zustand ebenfalls keine Bragg-Reflexe. Im Temperaturintervall von 150 bis 370 °C sind zwei Reflexe bei 12.7 und 25.6 °2 θ zu beobachten, welche sich als (100)- bzw. (200)-Reflex von CrTe₃ indiziert werden können. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 225 °C treten der (002)- bzw. (004)-Reflex von Cr₂Te₃ auf. Die Reflexlagen sind jedoch zu kleineren Beugungswinkeln verschoben, was auf einen erhöhten Chromgehalt der Verbindung zurückgeführt werden kann¹⁷⁴. Ein schwacher Reflex bei 30.2 °2 θ könnte die Existenz von Cr₃Te₄ anzeigen. Bis zum Verschwinden von CrTe₃ bei 370 °C verschieben sich die Reflexe mit zunehmender Temperatur zu größeren Beugungswinkeln. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt die Intensität der Reflexe von Cr₂Te₃ schnell bis zu einem Maximum bei ca. 450 °C an. Bei Temperaturen oberhalb von 450 °C nimmt die Intensität der Reflexe wieder ab und die Beugungswinkel verringern sich dabei kontinuierlich mit steigender Temperatur.

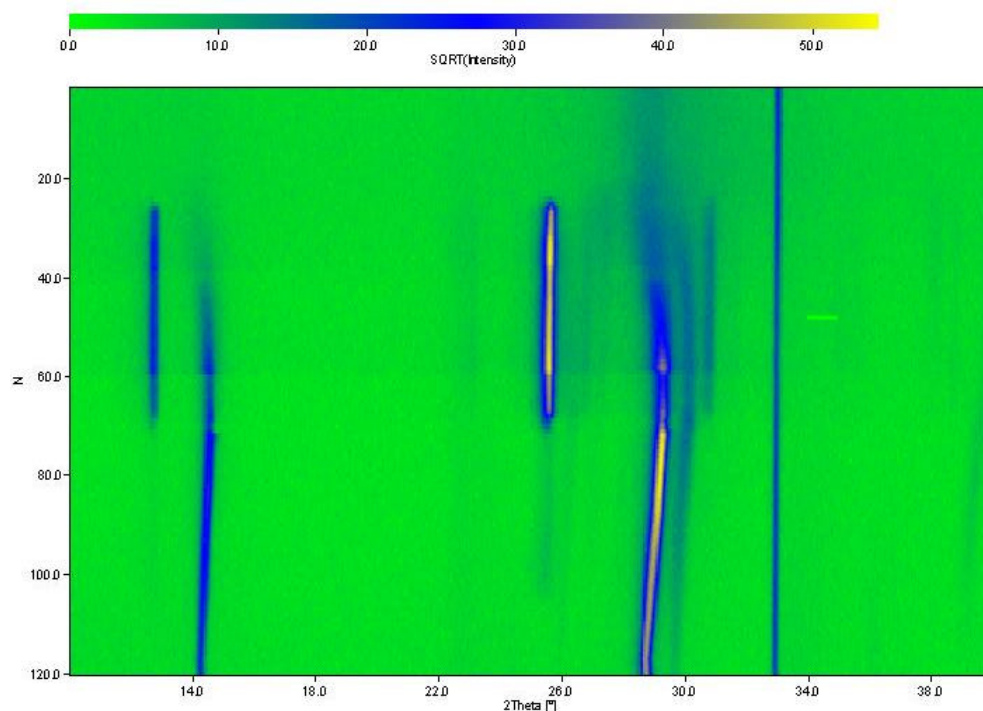


Abbildung 7-117

Intensitätsverlauf der Reflexe bei der isochronen Temperung des Films OR34 von 25 °C bis 600 °C. Der Index N bezeichnet die Nummer des Diffraktogramms.

Die Diffraktogramme der Filme mit einem Tellurgehalt von ca. 50 at.% (OR25, OR29, OR30, Tabelle 7-39) weisen bereits im ungetemperten Zustand Bragg-Reflexe auf. Die Reflexe bei 28.5 °2 θ und 29.5 °2 θ lassen sich dem (002)- bzw. (101)-Reflex von CrTe zuordnen. Dies würde bedeuten, dass in den Diffraktogrammen keine Texturierung auf den Filmen zu sehen ist, wohin gegen alle Diffraktogramme der anderen Filme eine deutliche Textur aufweisen. Es ist daher

auch eine andere Indizierung möglich, bei welcher der (101)-Reflex von CrTe dem (004)-Reflex von $\text{Cr}_{2+x}\text{Te}_3$ zugeordnet wird. In den Diffraktogrammen $N = 16$ bis $N = 18$ in Abbildung 7-118 kommt es zu einer Verschiebung des (004)-Reflexes zu größeren Beugungswinkeln. Die neue Reflexlage entspricht dem stöchiometrischen Cr_2Te_3 . Parallel zum (004)-Reflex von $\text{Cr}_{2+x}\text{Te}_3$ verläuft ein Reflex bei ca. $38^\circ 2\theta$. Dieser Reflex lässt sich mit keinem bekannten Chromtellurid oder Chromsilizid indizieren. Die Indizierung der Reflexe ist deshalb nicht eindeutig. Oberhalb von ca. 240°C wird Cr_2Te_3 zugunsten von CrTe abgebaut. Der Verlauf der Reflexlagen ist ab dieser Temperatur verschieden. Der Beugungswinkel des (002)-Reflexes von CrTe nimmt stärker ab, als der (004)-Reflex von Cr_2Te_3 . CrTe bleibt beim Tempern des Films OR29 bis 490°C bestehen.

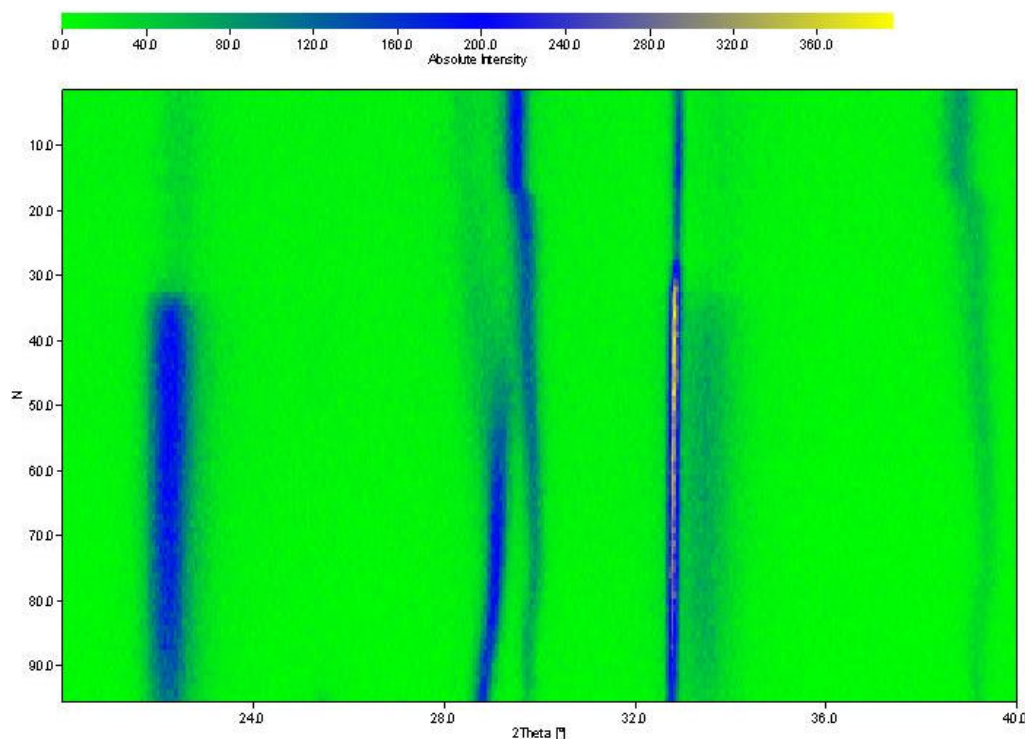


Abbildung 7-118

Intensitätsverlauf der Reflexe bei der Temperung des Films OR29 bis 490°C . Der Index N bezeichnet die Nummer des Diffraktogramms.

Die Filme enthalten durch die Temperung verschiedene kristalline Phasen. Der Tellurgehalt nimmt während der Temperung ab. Das Tellur kann durch die Seiten der Schichten entweichen. Die Kristallite an der Oberfläche der Filme verlieren kontinuierlich Tellur, so dass ein Gradient von der Oberfläche des Films bis zur Substratoberfläche ausgebildet wird.

Für die Filme mit einem Tellurgehalt von 80 at.% können die gebildeten Phasen eindeutig anhand der Lage der (00l)-Reflexe indiziert werden. In einem ersten Schritt bildet sich CrTe_3 , welches durch Tellurverlust in Cr_2Te_3 übergeht.

Die Filme mit einem Tellurgehalt von 60 at.% zeigen neben diesen beiden Phasen Anzeichen für die Existenz des Cr_3Te_4 .

Bei den Filmen mit 50 at.% Tellur werden bereits im *as-deposited* Zustand Reflexe beobachtet, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen.

Mit steigender Temperatur verschieben sich die Lagen der Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln. Dies könnte auf einen thermischen Ausdehnungseffekt zurückzuführen sein. Es ist nicht auszuschließen, dass bei der Temperaturbehandlung Tellur verdampft. Aus anderen Untersuchungen ist bekannt, dass Chromtelluridfilme hoch texturiert wachsen. Unter diesen Annahmen können die beobachteten Reflexe interschichtabständen von Chromtelluriden zugeordnet werden.

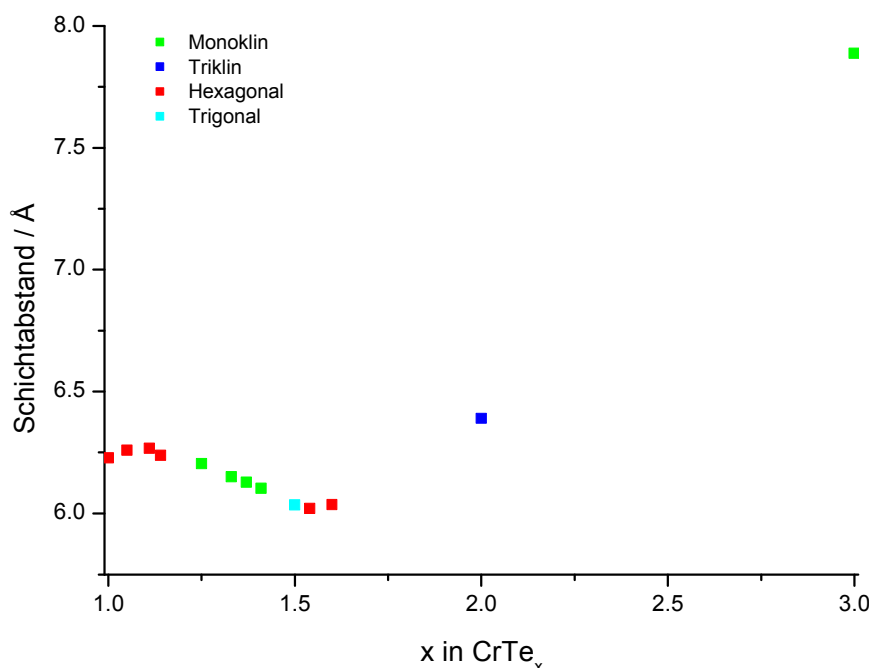


Abbildung 7-119

Verlauf der Chromschichtabstände mit steigendem Tellurgehalt in der Verbindung CrTe_x .

Für die Chromtelluride besteht zwischen CrTe_3 und CrTe ein struktureller Zusammenhang (siehe Kapitel 2). Durch gezieltes Entfernen von Tellurschichten lässt sich die Struktur von CrTe_3 in die NiAs-Struktur von CrTe überführen. Dabei findet eine Verzerrung der Elementarzelle statt. Da es sich aber immer um schichtartige Verbindungen handelt, können die Schichtabstände miteinander verglichen werden. In Abbildung 7-119 sind die Veränderungen des Schichtabstandes mit abnehmendem Tellurgehalt der allgemeinen „Verbindung“ CrTe_x dargestellt. Trigonales CrTe_2 nimmt eine Sonderstellung ein, da es durch Deinterkalation einer ternären Verbindung dargestellt wird.

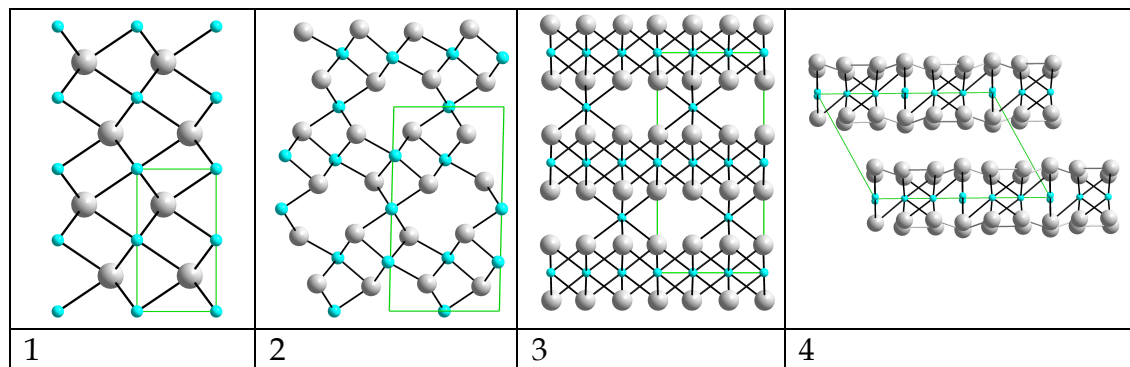


Abbildung 7-120

Schichten in den Chromtelluriden. Von links nach rechts: CrTe (1), Cr₃Te₄ (2), Cr₂Te₃ (3) und CrTe₃ (4).

Die Abnahme des Tellurgehalts in den Verbindungen ist äquivalent mit der Zunahme des Chromgehalts, wodurch sich die Umwandlung der Strukturen einfacher erklären lassen.

Fügt man in CrTe₃ zusätzliche Chromatome zwischen den Tellurschichten ein, so zerfallen die Tellurpolyanionen und die Schichten glätten sich (Abbildung 7-120-3,4). Dadurch und durch die ionisch-kovalenten Bindungen zwischen Chrom und Tellur innerhalb der Schichten rücken die Schichten näher zusammen. Bei einem Tellurgehalt von $x = 1.5$ ist jeder zweite Platz innerhalb jeder zweiten Schichtlücke mit einem Chromatom besetzt (Abbildung 7-120-3).

Steigt der Chromgehalt weiter an, so beginnen sich die Schichten gegeneinander zu verschieben (Abbildung 7-120-2). Dabei werden die ehemals regelmäßigen CrTe₆-Oktaeder verzerrt. Dies und der steigende Chromgehalt führen zu einer erneuten Expansion der Schichtlücken.

Ab einem Tellurgehalt von $x = 0.95$ sind die ehemaligen leeren Schichten von CrTe₃ soweit mit Chromatomen gefüllt, dass alle Schichten nahezu äquivalent erscheinen und die Oktaeder wieder regelmäßig werden. Durch die höhere Ordnung rücken die Schichten wieder näher zusammen (Abbildung 7-120-1).

Dieser Verlauf findet sich sowohl in Abbildung 7-119 als auch im Verlauf der (00l)-Reflexe in den Diffraktogrammen der Temperungen (Abbildung 7-117, Abbildung 7-118).

7.6.3 Nach der Temperung

Durch die Temperaturbehandlung haben sich die Filme deutlich verändert. Der vorher metallisch glänzende Film weist nun eine farbige ringförmige Struktur auf. Je nach Zusammensetzung der ungetemperten Filme und der Endtemperatur der Temperung, hat sich die Oberfläche verändert. Die Filme mit einem Tellurgehalt von 80 at.% zeigen nur geringfügige Veränderungen der Oberfläche. Bei Filmen

mit geringerem Tellurgehalt können Risse und Artefakte auf und in den Filmen auftreten. An einigen Stellen hat sich der Film vom Substrat gelöst. Zusätzlich hat sich auch das Substrat durch das Tempern verändert und weist „Korrosionspuren“ auf. Diese Spuren in Form viereckiger Vertiefungen finden sich an den Rändern fast aller Substrate.

7.6.3.1 Die farbigen ringförmigen Strukturen

Nach der Temperung weist der vorher strukturlose, metallisch glänzende Film verschiedenfarbige Ringe auf (Abbildung 7-121). Je nach Einfallswinkel des Lichtes verändern die Ringe ihre Farbe, d.h. sie werden durch Lichtbrechung an Oberflächenstrukturen hervorgerufen.

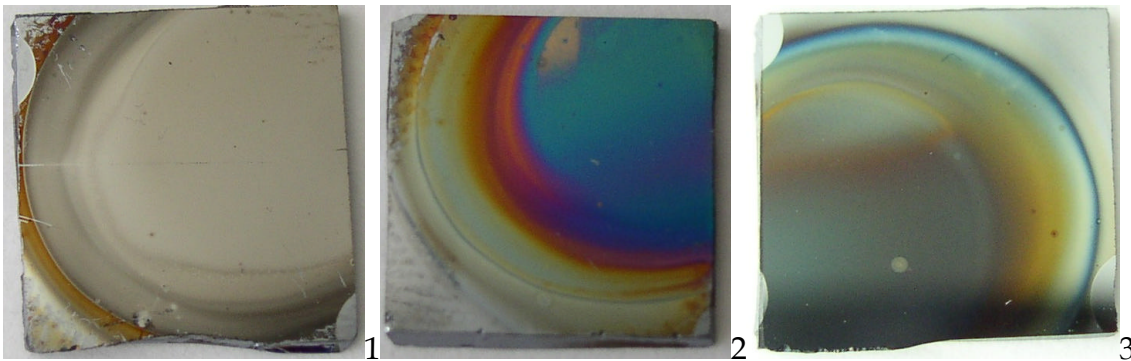


Abbildung 7-121

Fotographien der getemperten Filme OR6, OR7 und OR8 (von links nach rechts).

In Abbildung 7-122-1 ist der Film OR6 nach der Temperaturbehandlung bis 350 °C dargestellt. Der Farbeffekt basiert auf unterschiedlichen Kristallitgrößen, was durch die Auswertung der Untersuchungen mit dem C-AFM bestätigt wird. Die Abbildung 7-122-2 bis 6 wurden in unterschiedlichen Bereichen des Films angefertigt und zeigen unterschiedliche Kristallitgrößen. Die Kristallitgröße nimmt von der Mitte (Abbildung 7-122-2) bis zum Rand des Films (Abbildung 7-122-6) zu. Die Mitte des Films und der erste Ring weisen mittlere Rauigkeiten von 10 bzw. 40 Å auf (Abbildung 7-122-2/3). Im dritten Ring beträgt die mittlere Rauigkeit ca. 40 Å (Abbildung 7-122-4). In den beiden äußeren grauen Ringen sind Kristallite mit Abmessungen in der Größenordnung von Mikrometern zu finden (Abbildung 7-122-5/6).

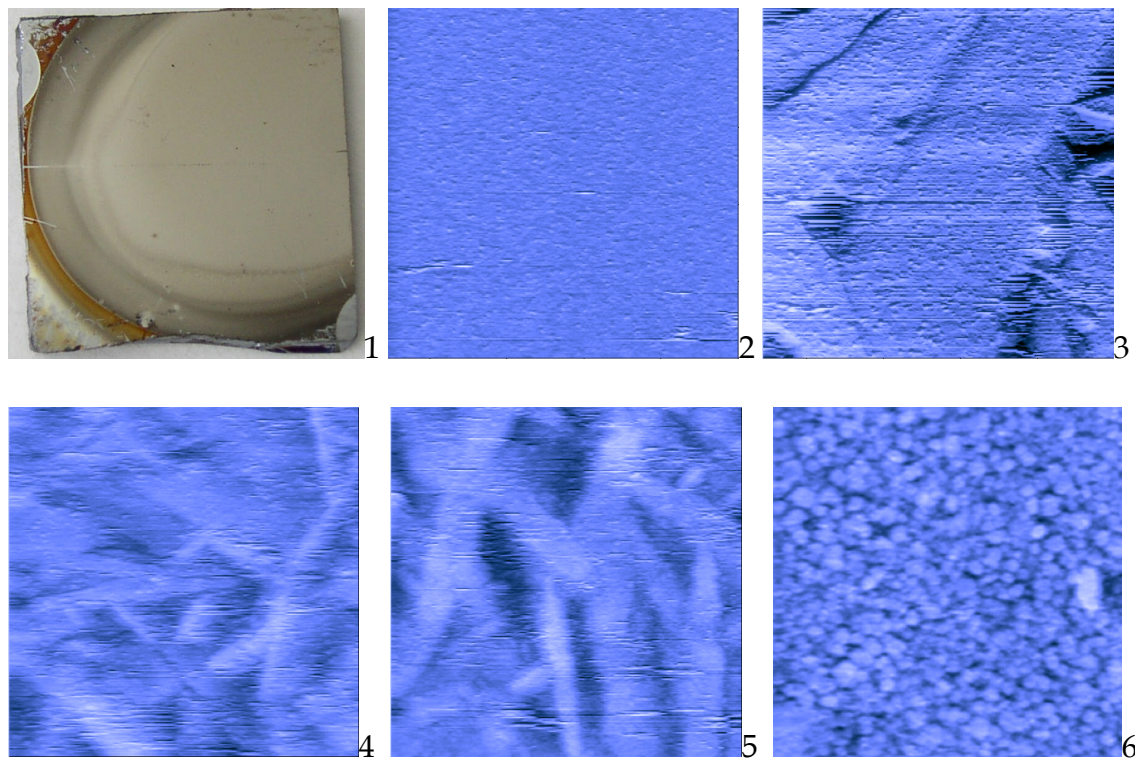


Abbildung 7-122

1: Fotografie des getemperten Films OR6. 2-6: C-AFM-Bilder der verschieden gefärbten Oberflächenbereiche auf dem Film OR6 auf dem Weg aus der Mitte (2) zum Rand (6).

Die Oberfläche auf dem Weg aus der Mitte des Films OR7 wurde ausgehend von der Mitte bis an die Kante mit dem C-AFM untersucht (Abbildung 7-123). Die höchste Temperatur für diesen Film betrug 580 °C. Die C-AFM-Bilder der Mitte des Films sind relativ konturlos und die mittlere Rauigkeit variiert zwischen 100 und 250 Å (Abbildung 7-123-1,2). Bewegt man sich in die weiter außen liegenden Bereiche, nimmt die Kristallitgröße zu (Abbildung 7-123-3,4). In einem Abstand von ca. 1 mm von der Kante, in dem ein mit Licht auftretender gelber Ring erkennbar ist, erreichen die Kristalle eine Größe von einigen Mikrometern (Abbildung 7-123-5). Die Oberflächenrauigkeit nimmt dann bei weiterer Bewegung in Richtung des Filmrandes so stark zu, dass mit dem AFM keine Bilder mehr erzeugt werden können (Abbildung 7-123-6).

Im REM sind nicht alle Ringe sichtbar. So ist z.B. auf der Oberfläche des Films OR6 nur ein Ring zu erkennen (Abbildung 7-124-1), der durch große Nadeln gekennzeichnet ist. Von der Mitte über den Ring bis zum Rand des Films nimmt die Dichte der Nadeln zu (Abbildung 7-124-2,3). An der Kante des Films wird eine geschlossene kristalline Decke mit Rissen beobachtet (Abbildung 7-124-4). Die Risse könnten auf Verspannungen beim Abkühlen zurückzuführen sein.

Der Untergrund zwischen den Nadeln in Abbildung 7-124-2 hat eine grobe kugelförmige Struktur (Abbildung 7-125-1,2). Diese Beobachtungen und die Ergebnisse aus den C-AFM-Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich bei

diesem um den dritten Ring von innen in Abbildung 7-121-1 des Films OR6 handelt.

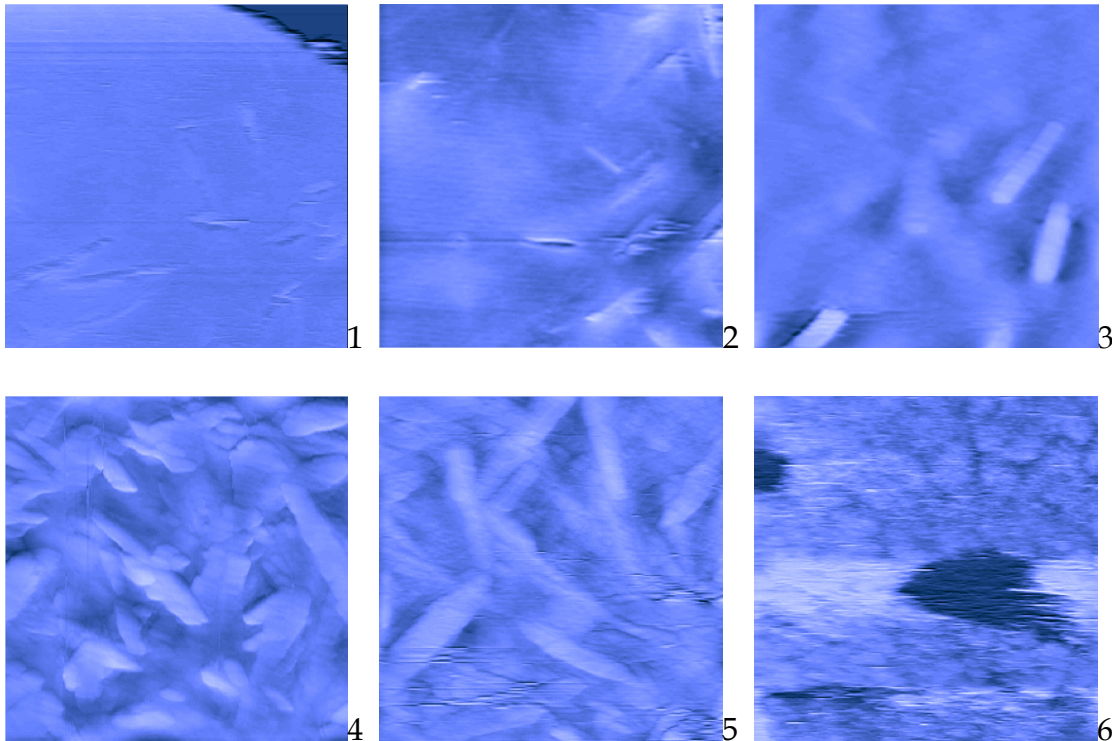


Abbildung 7-123

C-AFM-Bilder des bis 580 °C getemperten Films OR7. Von links oben nach rechts unten sind folgende Punkte gemessen: blaue Mitte, lila Ring, roter Ring, gelber Ring, gelbgrüner Ring, beige Ring.

Nach Ablösen des Films wurde dessen Rückseite mit dem REM untersucht (Abbildung 7-125-3/4). In den Bildern sind ebenfalls die langen Nadeln zu erkennen. Anhand der Risse in den Kristalliten (Abbildung 7-125-1, 2, 4) kann man erkennen, dass die Nadeln tief in den Film hineinreichen. Ein EDRFA der Kristallite ergibt eine Anreicherung von Tellur gegenüber dem kugelförmigen Untergrund. Alle Reflexe in den Diffraktogrammen des Films OR6 lassen sich den Phasen Cr_2Te_3 und CrTe_3 zuordnen. Es muss sich demnach um Kristallite von CrTe_3 handeln, während die restliche Oberfläche aus Cr_2Te_3 besteht.

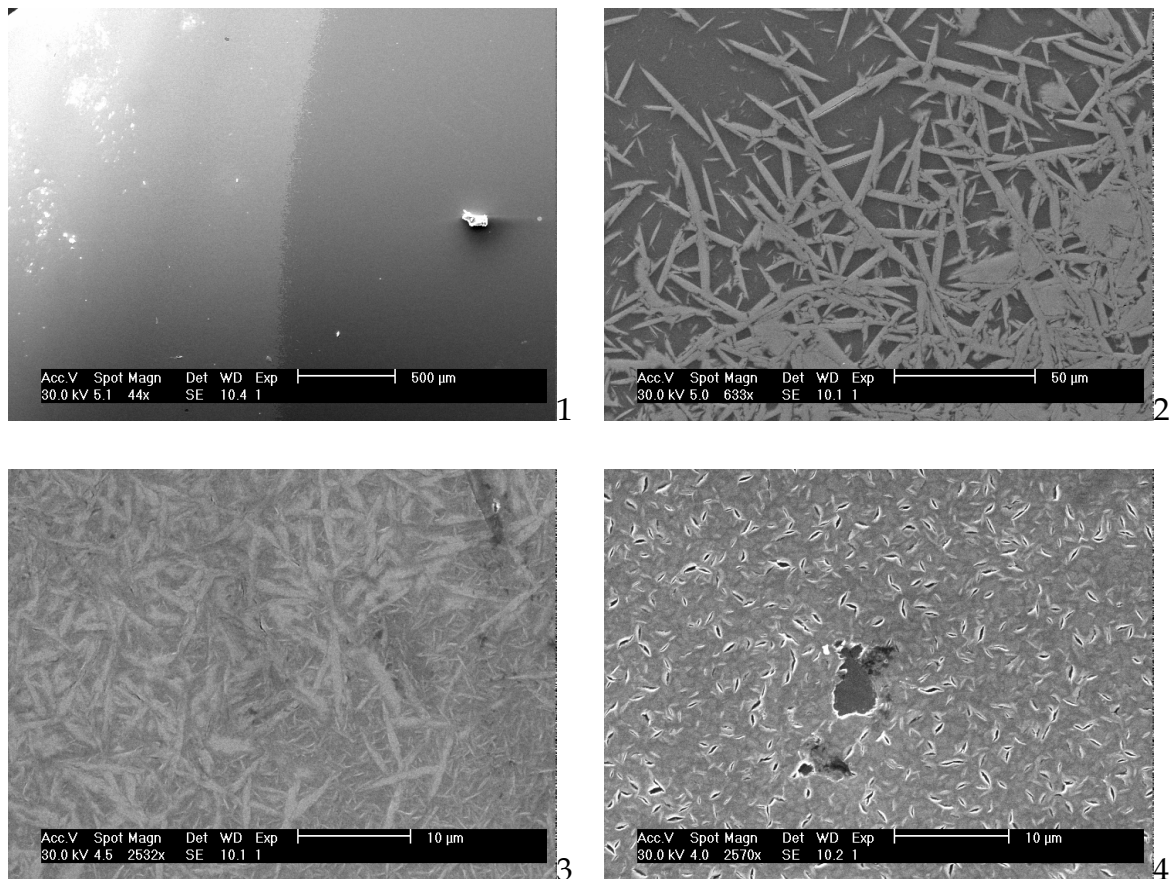


Abbildung 7-124

REM-Bilder der Oberflächenstrukturen der verschiedenen farbigen Ringe auf dem Film OR6.

Auf dem Film OR7 sind keine Ringe im REM zu erkennen, allerdings sind auf dem Weg vom Rand zur Filmmitte unterschiedliche Strukturen zu erkennen (Abbildung 7-126-1 bis 8). Die nadelförmigen Kristallite werden zur Mitte des Films hin größer, wobei der Film an den großen Nadeln eingerissen ist (Abbildung 7-126-8). Dies könnte auf unterschiedliche thermische Eigenschaften der Nadeln gegenüber dem Film hindeuten. In den Abbildung 7-126-1 bis 4 ist ein körniger Untergrund zwischen den Nadeln zu erkennen. Ab der Abbildung 7-126-5, welche dem inneren Bereich in Abbildung 7-121-2 zugeordnet werden kann, erscheint dieser deutlich glatter, was durch größere Kristallite hervorgerufen wird. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Kristallitgrößen und -formen auf einem Film kann man im Wachstum der Kristallite finden.

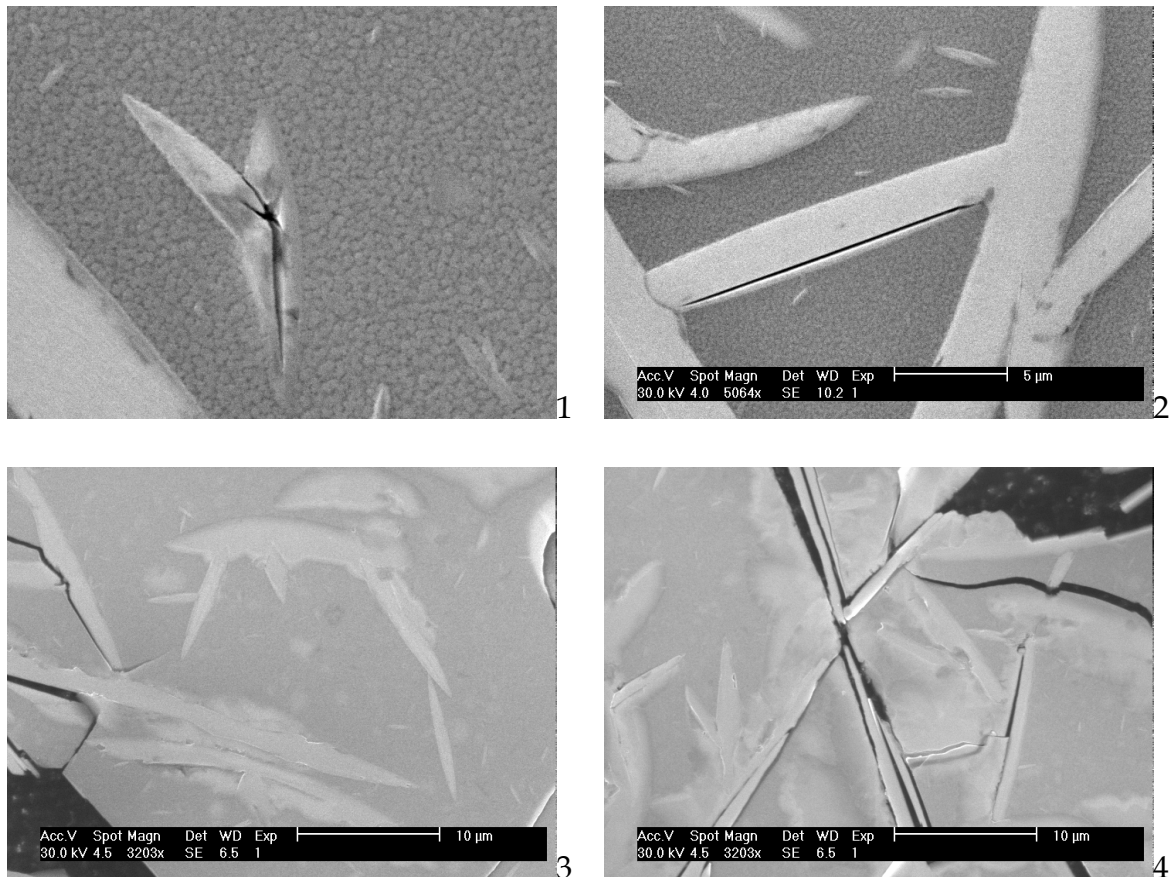


Abbildung 7-125

REM-Bilder der Nadeln in dem getemperten Film OR6. Die oberen Bilder zeigen die Nadeln auf der Oberfläche des Films, die unteren die Rückseite des Films.

Die Dichten der abgeschiedenen Elementschichten entsprechen in etwa denen der kristallinen Elemente¹⁷⁵. Auch die entstehenden Chromtelluride besitzen eine Dichte, die zwischen denen der beiden Elemente angesiedelt ist. Auch wenn sich die Dichte während der Kristallisation nicht stark verändert, so ändert sich jedoch die Anisotropie beim Wachstum der Kristallite. Elementares Tellur und Chrom kristallisieren in einer trigonalen bzw. kubischen Elementarzelle mit sehr ähnlichen Achsen. Die Chromtelluridkristalle wachsen stark anisotrop und unterscheiden sich bei den Gitterparametern. Die Kristallite würden bei einer anderen als der beobachteten Orientierung während des Wachstums den Film durchstoßen und aus der Oberfläche heraus wachsen.

Das Wachstum der Elementschichten bei der Deposition kann zu unterschiedlichen Oberflächen führen. Die unterschiedlichen strukturellen und physikalischen Eigenschaften werden über Strukturzonenmodelle beschrieben¹⁷⁶⁻¹⁷⁹. Die Struktur der Schichten wird primär über die Beweglichkeit der Teilchen auf der Oberfläche bestimmt. Dabei spielen verschiedene Parameter, wie die Substrattemperatur, kinetische Energie der Teilchen, Partialdruck der Teilchen etc., eine wichtige Rolle, und auf dem Substrat können sich verschiedene Strukturzonen ausbilden.

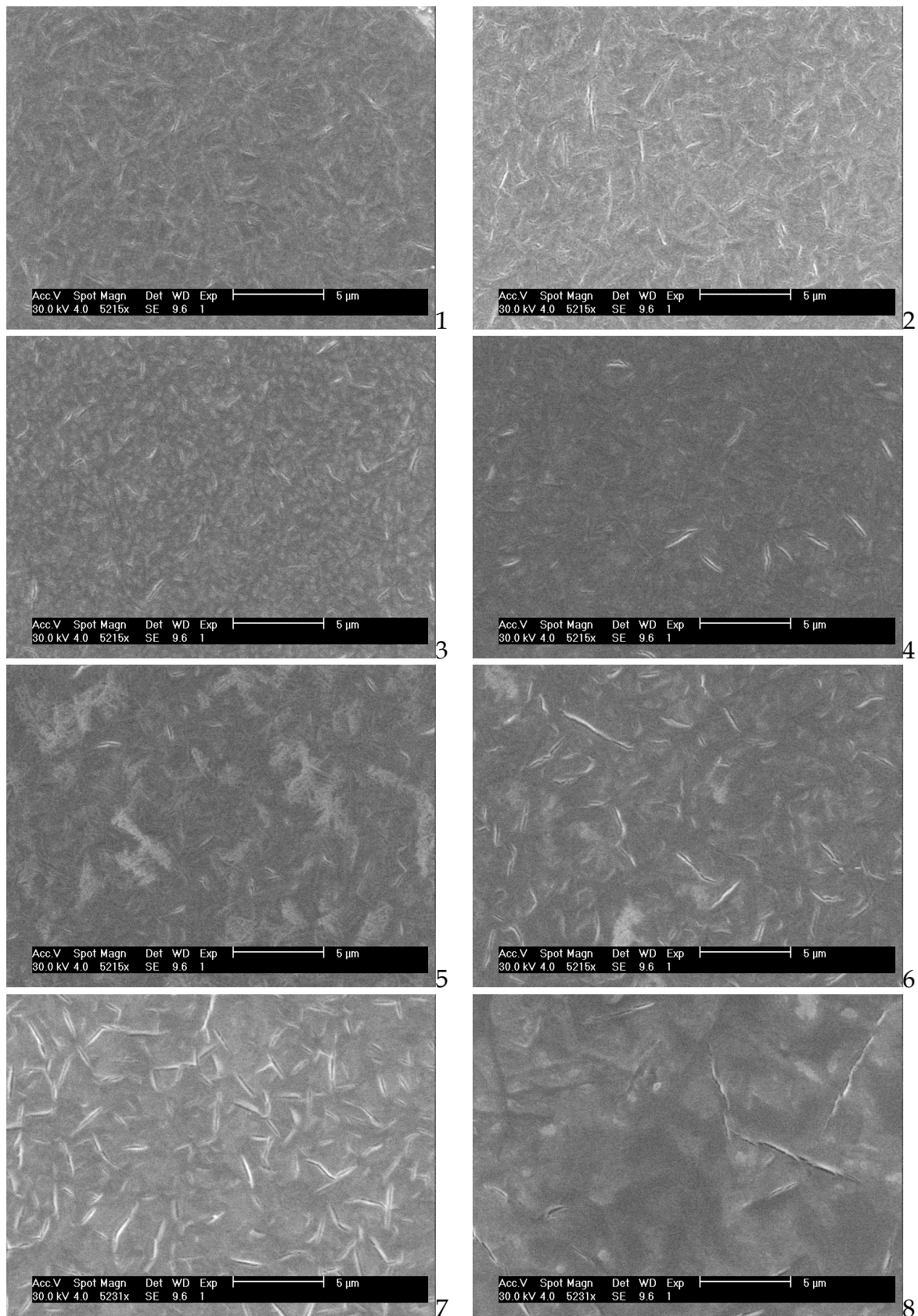


Abbildung 7-126
REM-Bilder der Oberfläche des Films OR7 im Verlauf von der Kante zur Filmmitte.

Bei der Temperung können sich die Unterschiede in den Vorzugsrichtungen während der Kristallisation manifestieren.

Nach der gewünschten Temperaturbehandlung entsteht nicht eine homogene Phase, sondern vielmehr ein Mosaik aus verschiedenen Verbindungen, wie CrTe_3 , Cr_2Te_3 , CrTe usw. und Kristallisationsgradienten. Dieser Effekt wird primär durch den Gradienten erzeugt, welcher während der Bedampfung in der Zusammensetzung des Films entsteht.

7.6.3.2 Die abgelösten Filmteile

Zum Teil haben sich getemperte Filme vom Substrat abgelöst. Ein großes Stück des Films OR34 konnte mit EDRFA als reiner Chromfilm identifiziert werden. In Abbildung 7-127 ist die Abrisskante des Chromfilms zu erkennen. Die Verwerfungen deuten auf mechanische Einflüsse beim Abreisen hin, wahrscheinlich hervorgerufen durch den Luftzug beim Belüften der Kammer.

Der Film zeigt auf seiner Oberseite eine deutliche Strukturierung (Abbildung 7-127-2). Die Unterseite ist deutlich glatter.

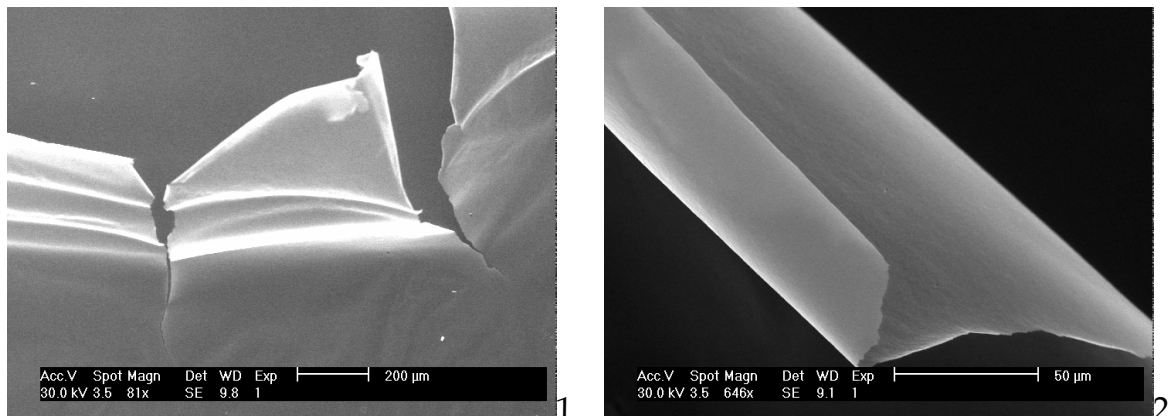


Abbildung 7-127

REM-Bilder der Abrisskante (1) und des abgestoßen Films (2) des getemperten Film OR34.

An einer anderen Kante lies sich der abgelöste Film nicht so leicht vom restlichen Film abtrennen und wurde vom Luftzug beim Belüften umgeknickt bevor er abriss. In Abbildung 7-128-1 geht der Blick senkrecht am verbliebenen umgeknickten Film auf den Film auf dem Substrat. In diesem Teil der Abknickkante konnte Tellur nachgewiesen werden. In Abbildung 7-128-2 erkennt man, dass das Umknicken nach dem Ausbilden von Strukturen in oder auf dem Film stattfand, wobei eine kreisförmige Struktur verformt wurde.

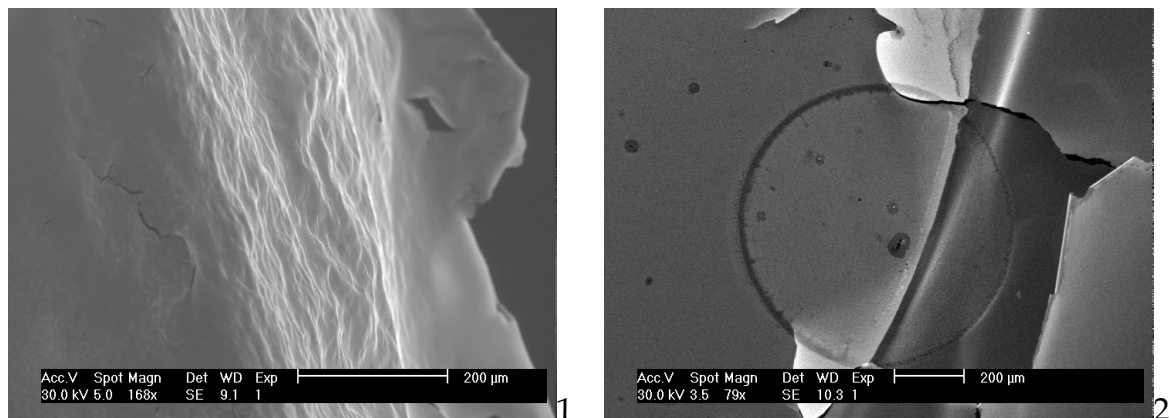


Abbildung 7-128

REM-Bild der Abnickkante auf dem getemperten Film OR34.

Der abgelöste Film ist durch Verspannungen stark gewellt (Abbildung 7-129-1). Bei einem vollständig vom Substrat abgelöst Film reichen schon kleinste Kräfte aus, um diesen zu verformen. Bleibt der Film auf dem Substrat fixiert, so werden Risse gebildet.

Auf der Oberfläche des abgelösten Films sind Strukturen zu erkennen, wie sie auch bei den anderen Filmen nach dem Tempern beobachtet wurden (Abbildung 7-129-2). Der Kontrast der Strukturen wird durch die Kippung verstärkt. Es ist fraglich, ob sie bei planer Vorlage ebenfalls sichtbar wären.

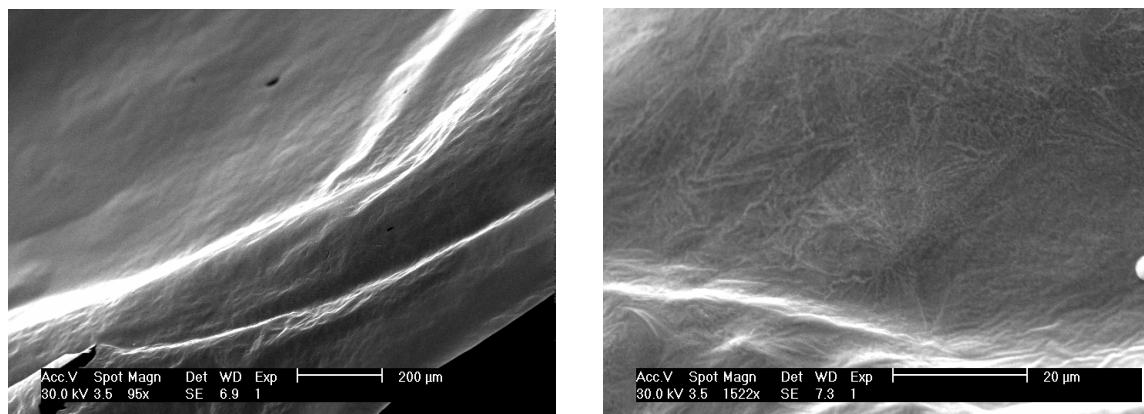


Abbildung 7-129

REM-Bilder der Oberflächenstrukturen des abgelösten Films der getemperten Probe OR34.

Bei dem Ablösen des Films sind Teile auf dem Substrat in Form von Inseln zurückgeblieben (Abbildung 7-130-1/2). Die haftenden Teile der Inseln erscheinen im REM deutlich dunkler und haben einen höheren Tellurgehalt als der restliche Film. Auf den Inseln sind viele Verunreinigungen bzw. kleine Kristallite zu erkennen. In Abbildung 7-130-3/4 ist eine Insel und das dazugehörige Loch, welches in dem aufgerollten Film entstanden ist, zu sehen. In dieser Insel befindet sich ein weiteres Loch mit strukturierten Kanten (Abbildung 7-130-3), die nicht durch den Abriss des Films erzeugt werden können. In Abbildung 7-130-5 ist zu

sehen, dass ein Loch mit solch strukturierten Kanten mit einem Kristallit besetzt sein kann.

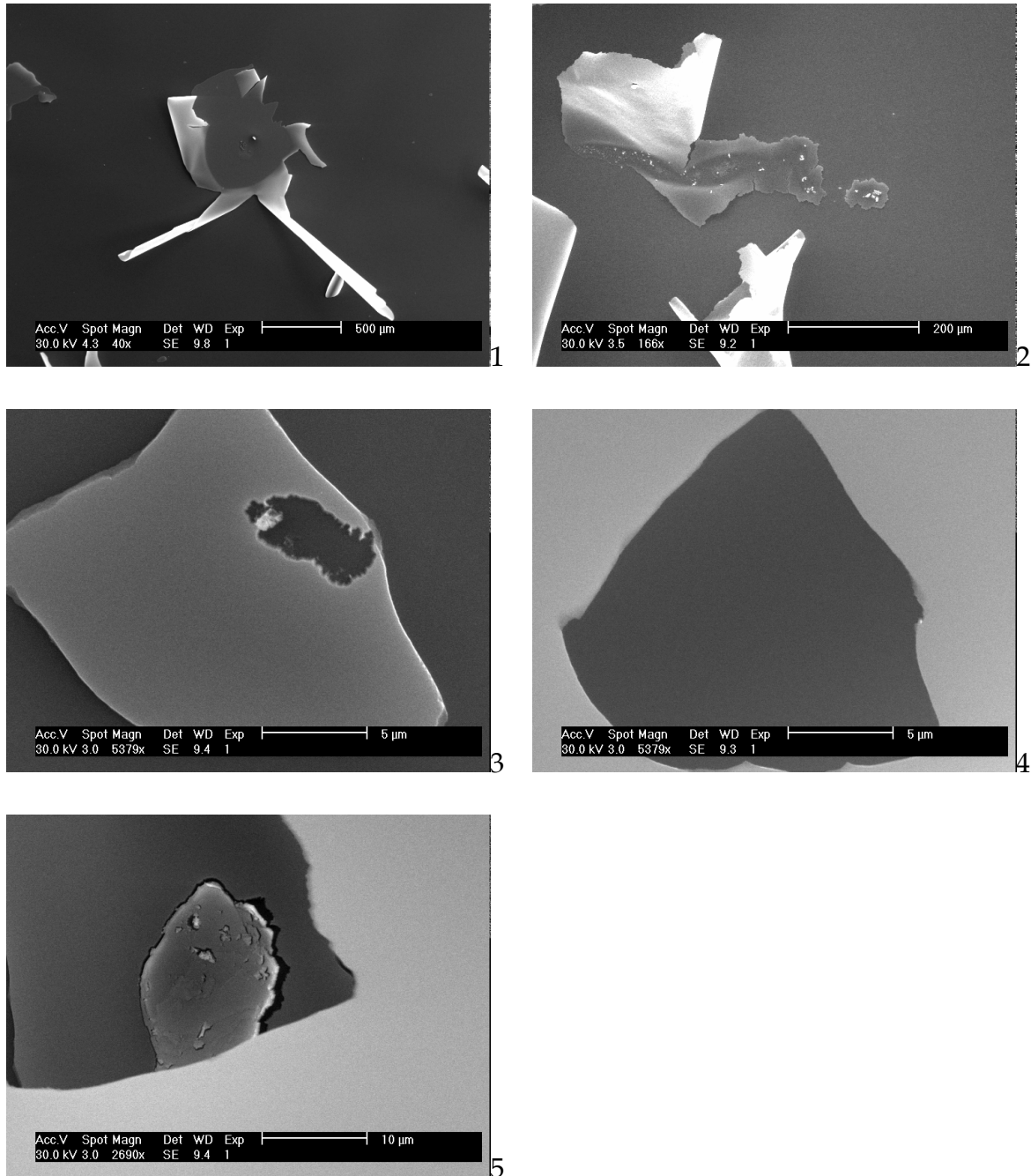


Abbildung 7-130

REM-Bilder von Inseln auf dem freien Substrat des Films OR31 (1,3,4,5) und OR34 (2) sowie der dazugehörigen Löcher in den Filmen (4).

7.6.3.3 Die Schichtstruktur in den Filmen

In dem getemperten Film OR34 wurden große Löcher in dem Teil des Films gefunden, der sich nicht vom Substrat abgelöst hat. Diese befinden sich zum größten Teil in den farbigen Ringen. An den Kanten der Löcher kann die Schichtstruktur des Films erkannt werden (Abbildung 7-131-1). Direkt auf das freie Substrat folgt zuerst eine dünne Schicht. Darauf liegt eine zweite Schicht, welche von der nächsten durch eine sehr „porös“ erscheinende Schicht getrennt ist (Abbildung 7-131-2). Auf dieser Schicht liegt abschließend eine dünne Deckschicht.

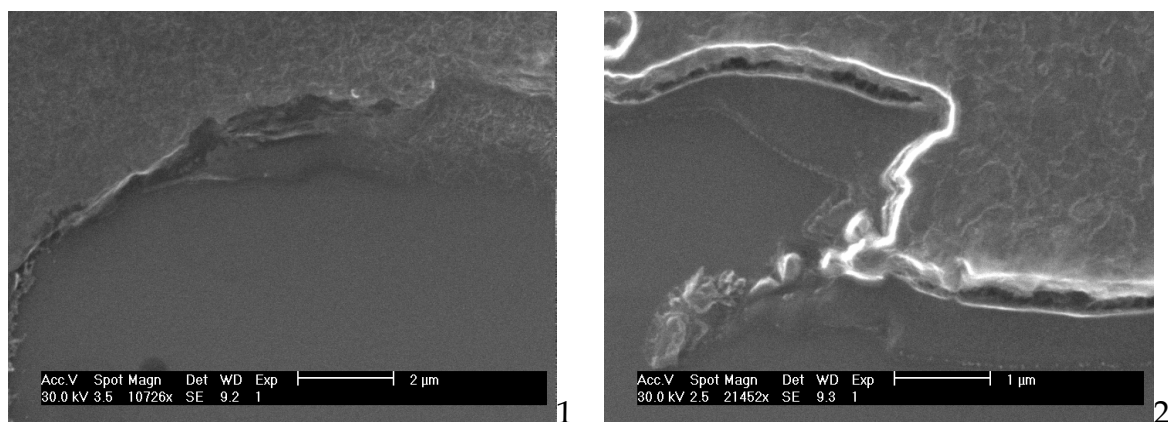


Abbildung 7-131

REM-Bilder der Kanten eines Loches im getemperten Film OR34.

Dies ist nur die grobe Abfolge von Schichten innerhalb eines Films und kann an jeder Stelle des Films verschieden sein.

In Abbildung 7-132 sind REM-Bilder des Randbereichs des Films OR7 dargestellt. Es ist eine deutliche Grenze zwischen dem dunklen Randbereich und dem helleren Film zu erkennen (Abbildung 7-132 oben), wobei im hellen Bereich dunklere Flecken und hellere Artefakte (R1) erscheinen. Die dunklen Bereiche scheinen tiefer zu liegen (R2), wohingegen die hellen Artefakte auf der Oberfläche liegen (R3).

Im dunklen Bereich des Randes ist die Filmschicht aufgebrochen (L1), körnig strukturiert und wahrscheinlich kristallin. Je weiter man zum Randbereich des Films kommt, desto stärker reißt der Film auf (L2), die Filmdicke wird geringer, und zuletzt bleibt nur ein Stegmuster auf dem Substrat übrig (L3).

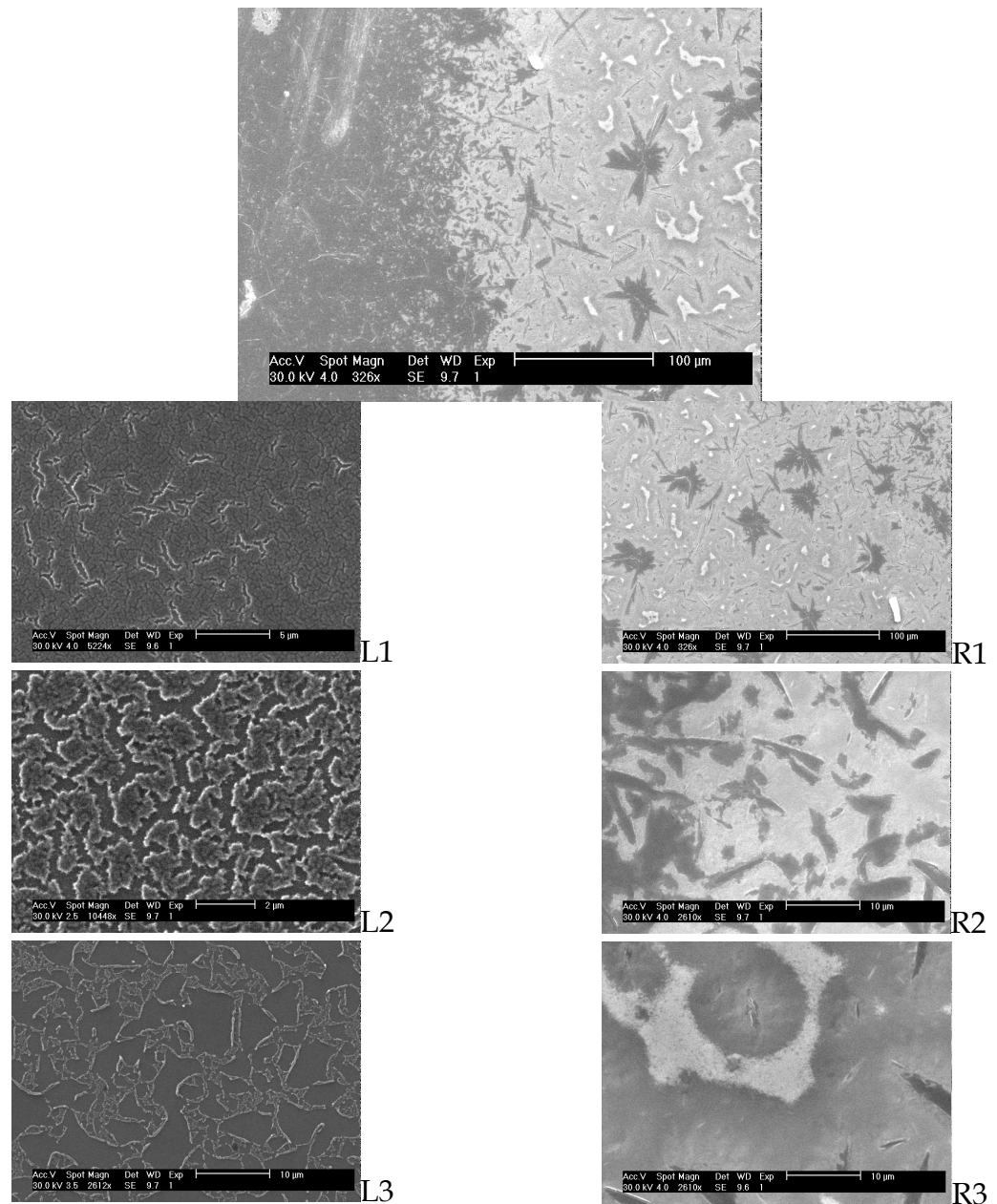


Abbildung 7-132
REM-Bilder vom Auslaufen des Films OR7 zum Rand hin.

Der helle und dunkle Bereich der Oberfläche in Abbildung 7-132 deuten darauf hin, dass der Film beim Tempern auf zwei verschiedene Arten degradiert. Der Film wird rissig und dünnt zum Rand hin aus und scheint Schicht für Schicht abgebaut zu werden. Im hellen Bereich können drei Ebenen erkannt werden, wobei die oberste weitgehend abgebaut ist. Die nachfolgende Schicht hat Risse, wodurch die darunter liegende dunkle Schicht sichtbar wird. Im dunklen Bereich ist die zweite Schicht bereits abgebaut. Die dunkle Schicht wird zum Rand hin dünner, bis sie verschwindet. Die EDRFA der beiden Bereiche hat ergeben, dass der helle Bereich noch tellurhaltig ist, während der dunkle Bereich nur aus Chrom

besteht. In den hellen Artefakten ist der Tellurgehalt höher, als in den hellen zusammenhängenden Bereichen.

Am Rand des getemperten Film OR34 läuft der Film ebenfalls mit einer kristallinen Chromschicht aus. Auf dieser befindet sich eine weitere dünne Deckschicht. Diese Deckschicht ist aufgerissen und hat sich zum Teil aufgerollt (Abbildung 7-133). In den unbedeckten Bereichen erkennt man das kristallisierte Chrom. In Abbildung 7-133-3 ist zu erkennen, dass die Chromkristallite glatte Oberflächen haben, was darauf hindeutet, dass die Kristallite unter der Deckschicht gewachsen sind und das regellose Wachstum parallel zum Substrat verhindert wurde. Die Chromschicht weist Risse auf, welche als Ausgangsbereiche für das Aufrollen der Deckschicht angesehen werden können (Abbildung 7-133-2).

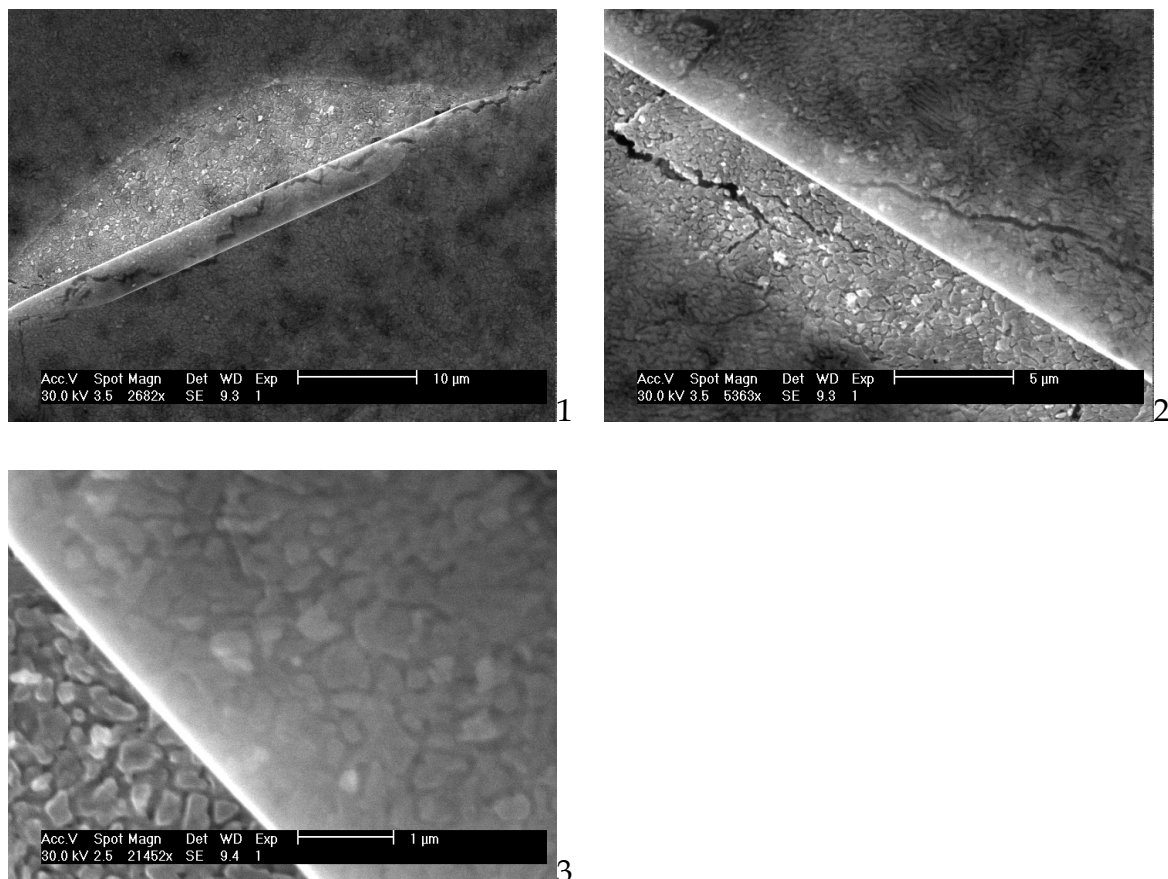


Abbildung 7-133

REM-Bilder der aufgerollten Deckschicht auf der auslaufenden Chromschicht in dem getemperten Film OR34.

Das Aufrollen der Decksicht zeigt, dass die einzelnen Schichten des Films nicht fest miteinander verbunden sind, so dass diese sich zum Teil leicht trennen lassen. Wahrscheinlich sind Spannungen in der Deckschicht für das Ablösen und Aufrollen des Films verantwortlich. Kleine blasenartige Bereiche (Abbildung 7-134-1) und Strukturen, die eventuell durch geplatzte Blasen hervorgerufen wurden (Abbildung 7-134-2, 3, 4), deuten darauf hin, dass Gase gebildet wurden.

Diese könnten die Triebkraft für das Ablösen der großen Filmteile gewesen sein. Die Ursache für die Porosität der Schichten könnten ebenfalls gasförmige Emissionen sein (z.B. verdampftes Tellur) oder unregelmäßiges Wachstum einer Verbindung.

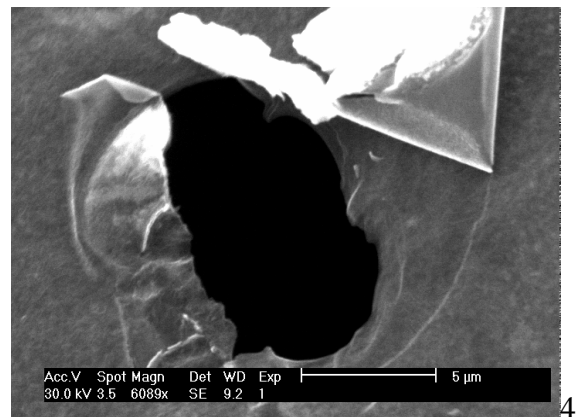
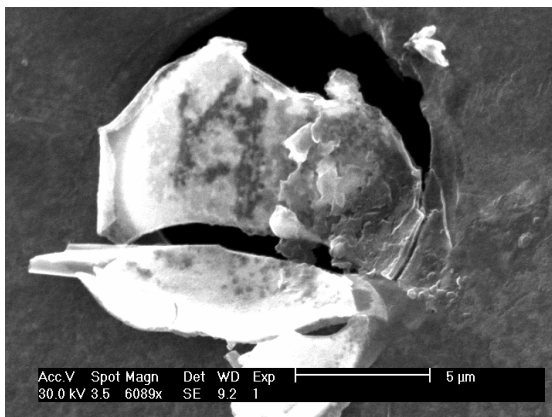
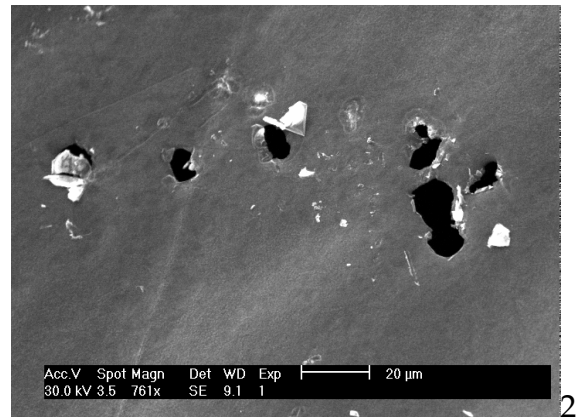
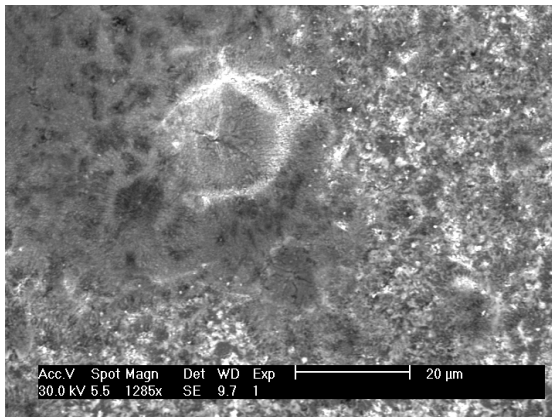


Abbildung 7-134

REM-Bilder von Blasen und geplatzten Blasen auf dem getemperten Film OR34.

Auf den getemperten Filmen OR26 und OR29 finden sich Bereiche, an denen der Film vom Substrat gelöst ist (Abbildung 7-135). Die verbliebenen Filmteile weisen keine scharfen Kanten und Ecken auf, sondern haben blattartige Strukturen, wobei die „Blätter“ in das Zentrum eines Oberflächendefekts weisen, in dem bereits ein Teil des Films verloren gegangen ist.

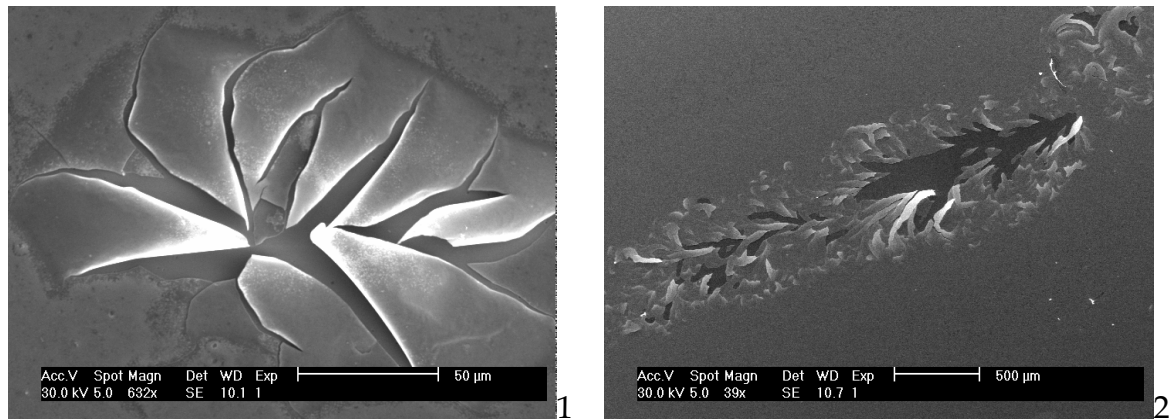


Abbildung 7-135

REM-Bilder von aufgeplatzten Stellen auf den getemperten Filmen OR26 (1) und OR29 (2).

7.6.3.4 Die Korrosion des Substrats

Im REM ist auf den Filmen eine Schicht mit schwarzen nadelförmigen Kristalliten, welche von einem weißen Hof umgeben sind, zu erkennen (Abbildung 7-136-1 bis 4). Diese Schicht ist nicht auf dem gesamten Film vorhanden. Die EDRFA ergibt für die umgebenden Bereiche eine tellur- und chromhaltige Zusammensetzung. In den weißen Höfen ist Tellur angereichert, die schwarzen Kristallite sind gegenüber den umgebenden Bereichen chromreicher.

Auf einem abgelösten Teil des Films konnte ein Eindruck über die dritte Dimension der Kristallite (Abbildung 7-136-5,6) erhalten werden. Die Oberfläche ist stark strukturiert und die Kristallite wachsen aus dem Film heraus. Die Rückseite des Films (Abbildung 7-136-5) erscheint deutlich glatter als die Oberseite. Daher wuchsen die Kristallite während der Film noch auf dem Substrat lag.

Die Zentren, aus denen die Kristallite wachsen, erscheinen in den REM-Bildern als dunkle Flecken. In der Filmmitte sind diese Zentren noch nicht besonders strukturiert, während am Rand deutliche Strukturen auftreten, die scharfe Kanten aufweisen und oft rechteckig sind. Diese ausgeprägten Strukturen finden sich am deutlichsten auf den Filmen mit einem Tellurgehalt von 50 at.%. In Abbildung 7-137-1 ist das Auslaufen einer Schicht über drei Stufen zu erkennen. Im linken Teil der Abbildung findet sich ein Bereich mit zum Teil noch runden Zentren als Ausgangspunkte für die fraktalen Kristallite. Dieser Bereich geht in eine Zone mit eckigen Zentren über, welche dann in einem abgelösten Filmteil ausläuft.

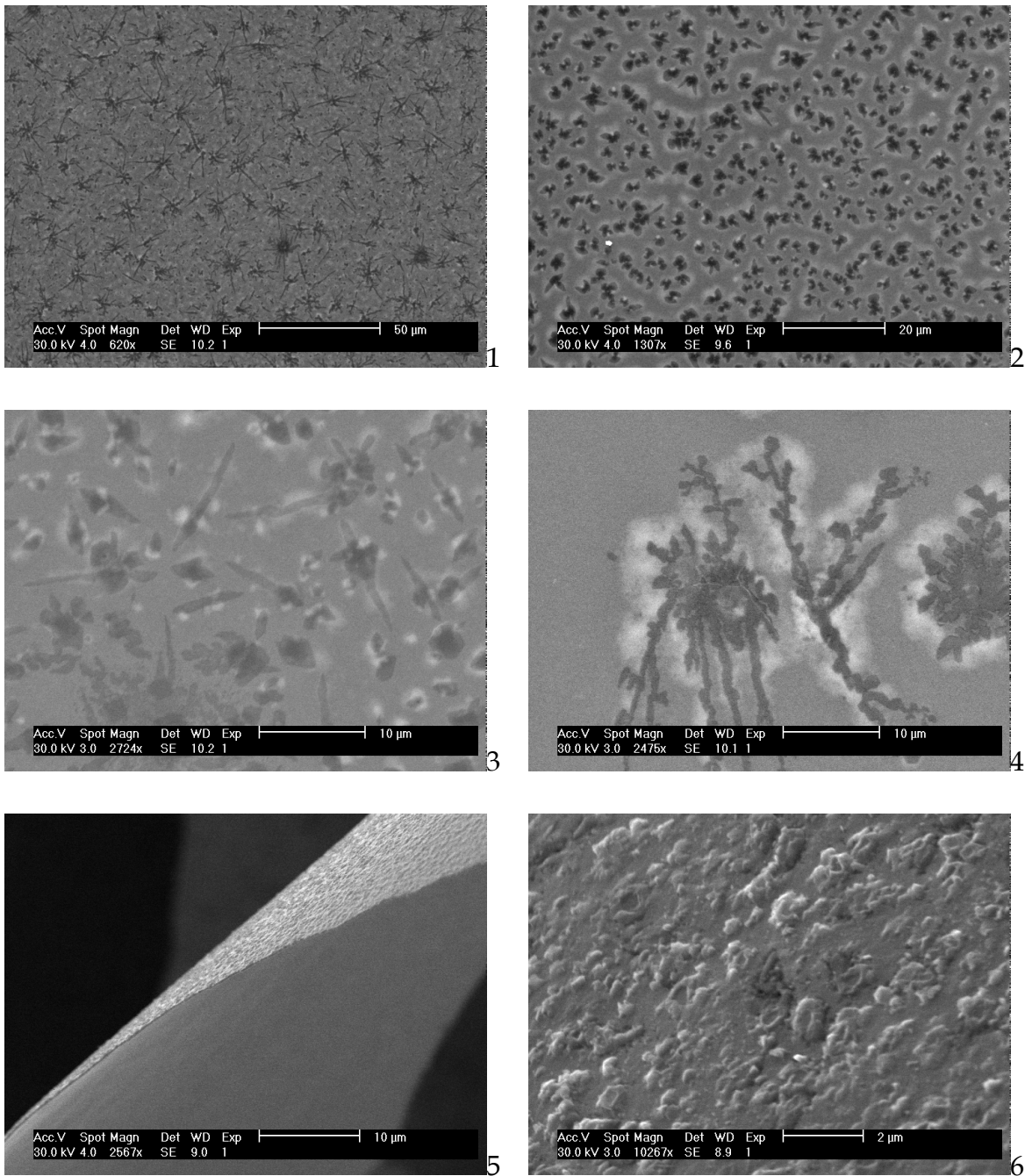


Abbildung 7-136

REM-Bilder der Kristallite auf den getemperten Filmen OR25 (1,4-6) und OR29 (2,3).

Am Rand des Films (Abbildung 7-137-2,3) sind im abgelösten Teil unter den eckigen Zentren, Vertiefungen im Substrat zu erkennen, die ebenfalls eine viereckige Gestalt aufweisen (Abbildung 7-137-4). Die Basisfläche dieser Vertiefungen oder Hohlräume variiert in der Größenordnung von einigen Quadratmikrometern. Kleinere Defekte im Substrat sind eher viereckig, größere haben unterschiedliche Gestalten (Abbildung 7-137-3).

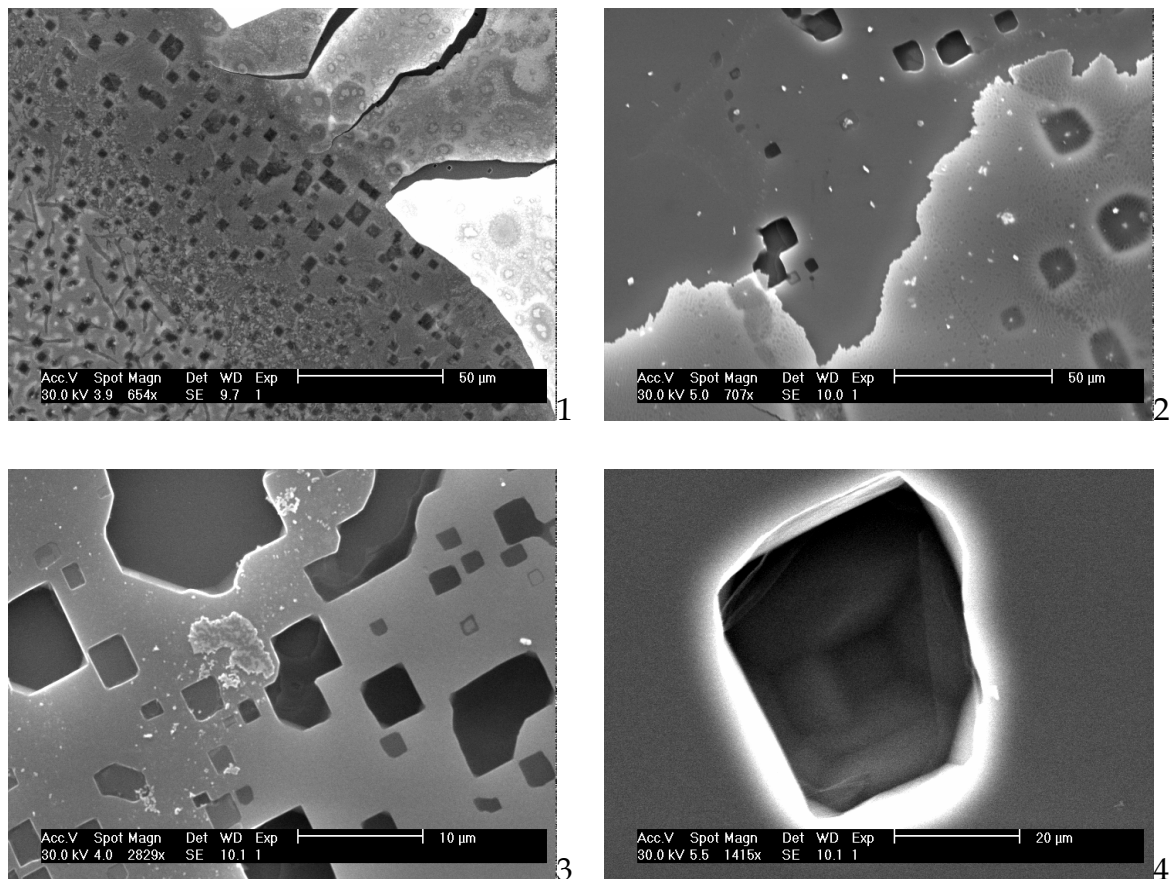


Abbildung 7-137

REM-Bild vom Rand des getemperten Films OR29.

Durch einen künstlichen mechanischen Defekt auf der Oberfläche kann seitlich in die Hohlräume geblickt werden. Tiefe Hohlräume im inneren des Substrats zeigen keine scharfen Kanten (Abbildung 7-138-2,3). Der Boden der Hohlräume ist meist gekehlt oder die Kanten sind stark gerundet. Nur in Hohlräumen, die eine geringe Tiefe aufweisen (Abbildung 7-138-3), sind die Kanten noch eckig. Dies deutet auf Korrosion hin, welche sich langsam im Substrat ausbreitet.

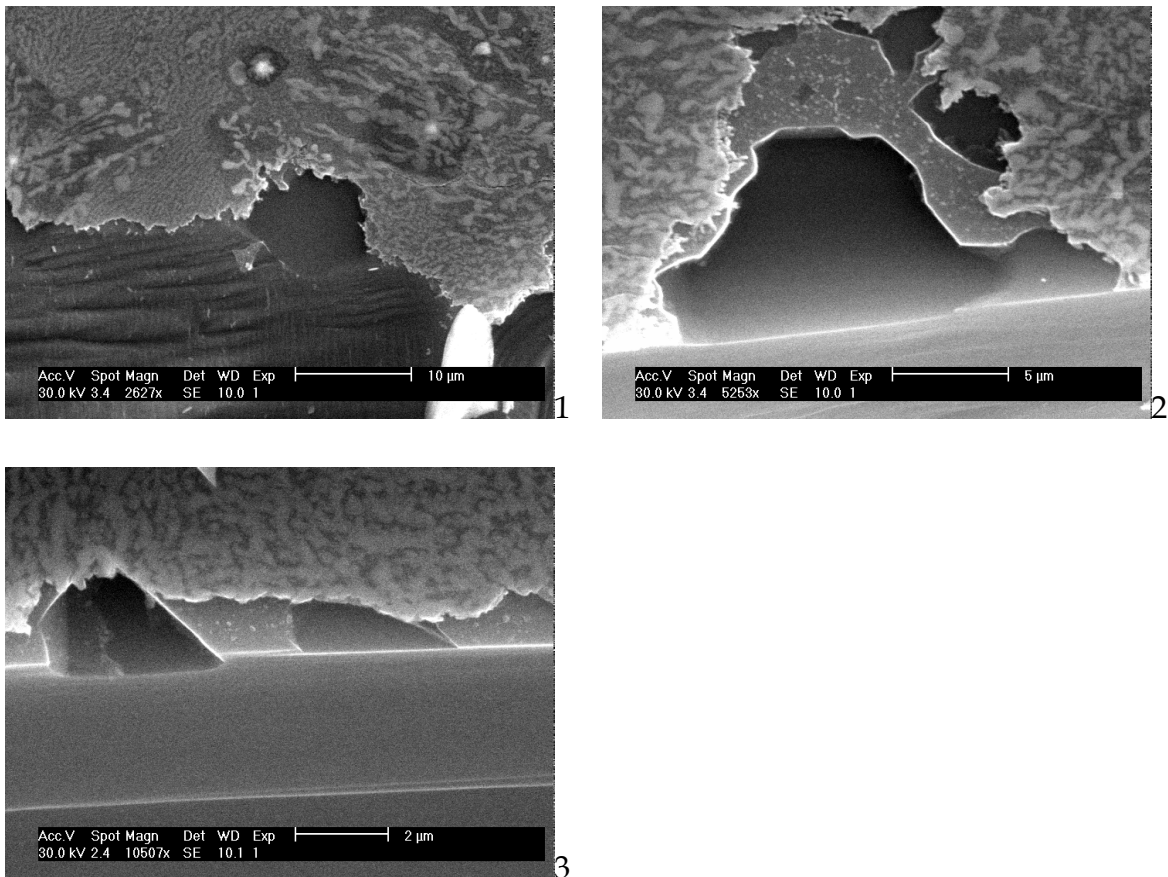


Abbildung 7-138

REM-Bilder der Hohlräume unter dem getemperten Film OR30.

Der Film liegt über den Vertiefungen bzw. Hohlräumen, von denen strahlenförmige Muster ausgehen, die ihr Zentrum über einem Hohlraum haben (Abbildung 7-139-1). Im Zentrum befindet sich nahezu immer mindestens ein heller „Fleck“, welcher auf der Unterseite des Films sitzt (Abbildung 7-139-2,3).

Die EDRFA eines Bereichs des Films mit runden Zentren ergab eine tellurhaltige Zusammensetzung. Im Gegensatz dazu ist der Film über den eckigen Hohlräumen tellurfrei.

Die Originalsubstrate weisen diese Defekte nicht auf. Das bedeutet, dass die Hohlräume beim Bedampfen oder bei der Temperaturbehandlung der Cr-Te-Filme entstanden sind. Die Vertiefung bzw. Hohlräume weisen eine bevorzugte Orientierung auf, die bestimmten kristallographischen Richtungen entsprechen.

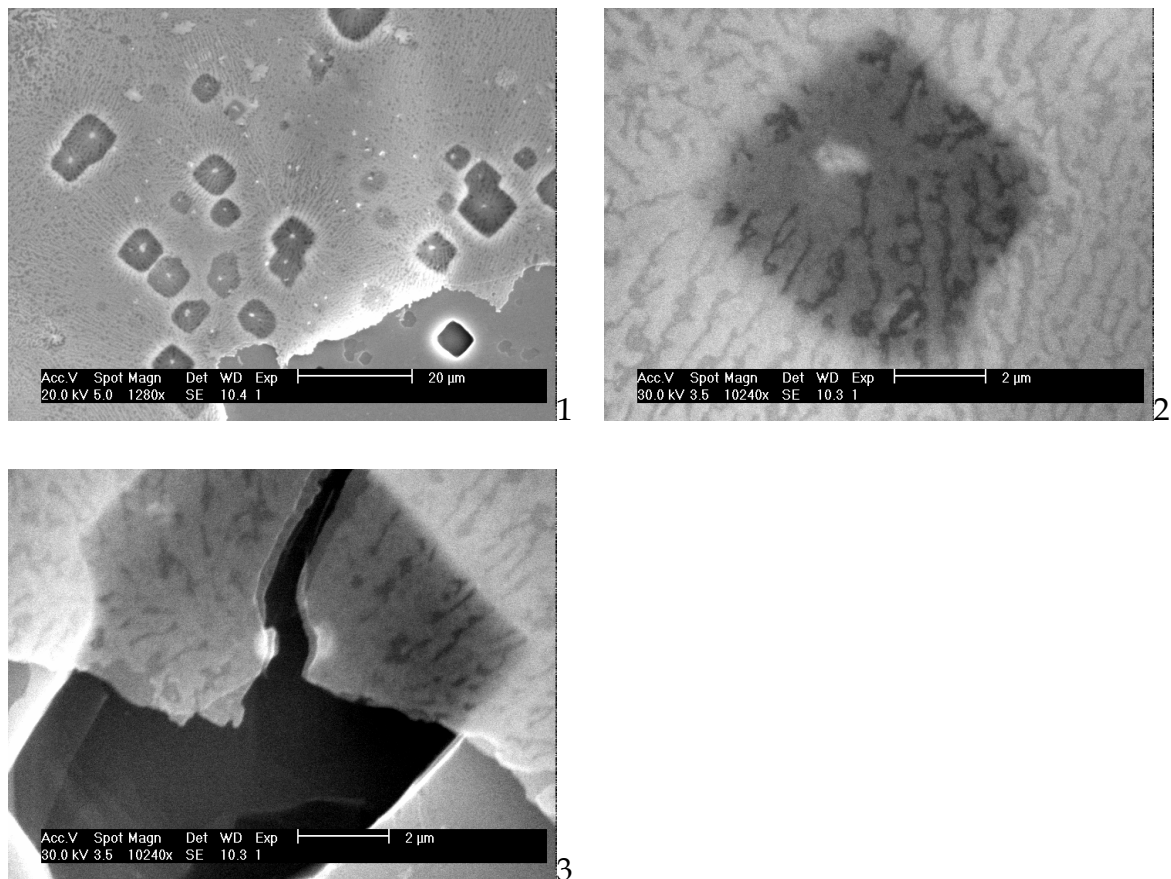


Abbildung 7-139

REM-Bilder des getemperten Films OR30 über den Hohlräumen im Substrat.

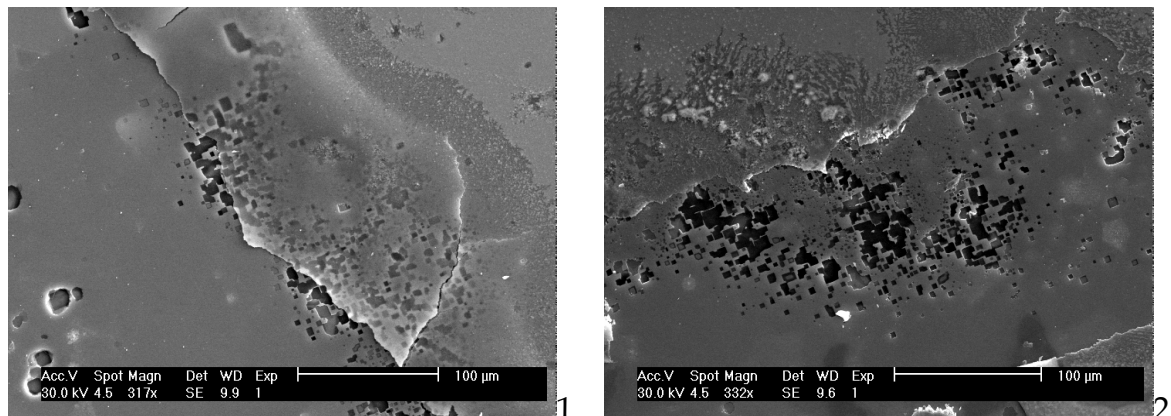


Abbildung 7-140

REM-Bilder von eckigen Hohlräumen auf dem getemperten Film OR27.

Die erste Schicht auf dem Substrat besteht aus Chrom, und die Bildung von Chromsiliziden könnte das Entstehen der Defekte erklären. Die meisten Chromsilizide kristallisieren mit kubischer Symmetrie. Ein epitaktisches Wachstum wäre möglich, wenn der Gittermismatch zwischen Silizium und den Siliziden klein ist.

Das Wachstum von Chromsiliziden erklärt allerdings nicht, warum Vertiefungen bzw. Löcher im Substrat entstehen. Würden die Defekte beim Bedampfen des Substrats gebildet werden, sollte aufgrund der konischen Abstrahlcharakteristik der Verdampferquellen die Zahl der Defekte in der Filmmitte größer als am Rand sein. Dies wird jedoch nicht beobachtet.

Am Rand des Films wird nach der Temperung eine reine Chromschicht gefunden. Der „Abbau“ von Silizium könnte zusammen mit dem eines Chromtellurids erfolgen. In Abbildung 7-141 ist ein dunkler Fleck auf der Rückseite des getemperten Films OR27, welcher zuvor abgelöst wurde, zu erkennen. Die EDRFA ergibt einen erheblichen Siliziumanteil in diesem Bereich des Films. In Tabelle 7-41 sind die Zusammensetzungen der verschiedenen Bereiche des in Abbildung 7-141 gezeigten Filmausschnittes aufgeführt.

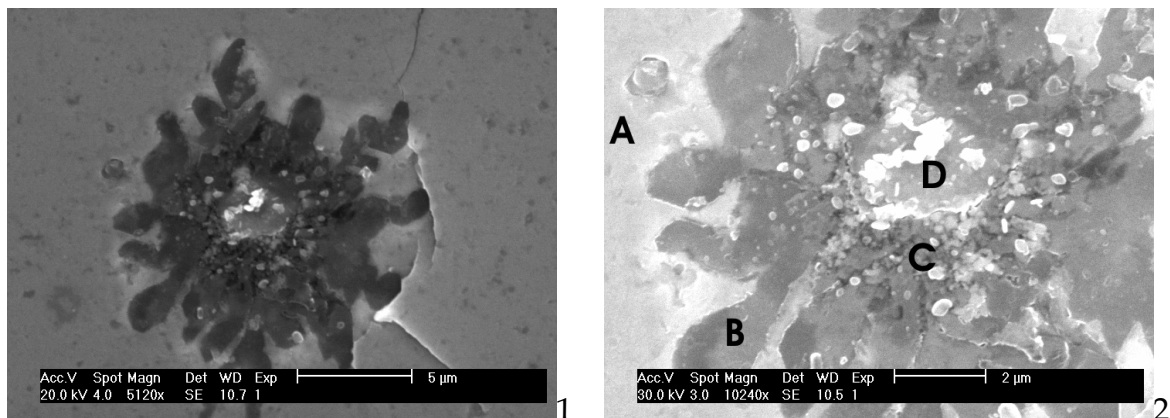


Abbildung 7-141

REM-Bilder eines dunklen Flecks auf der Unterseite des getemperten Films OR27.

Im Zentrum des dunklen Flecks wird der höchste Siliziumgehalt gefunden, aber auch alle anderen dunklen Bereiche zeigen einen hohen Siliziumgehalt. Der helle Untergrund ist siliziumärmer. Bei genauer Analyse des Untergrunds können dunkle Einschlüsse, welche ebenfalls siliziumhaltig sind, erkannt werden. Die Elementanalyse stützt die These, dass sich im Grenzbereich zwischen Silizium und Chrom während des Temperns Chromsilizide gebildet haben.

Bereich	Si / at. %	Te / at. %	Cr / at. %
(A) heller Untergrund	25	39	36
(B) dunkle Äste	68	9	24
(C) Brocken in der Mitte	68	9	24
(D) Platte in der Mitte	71	4	25

Tabelle 7-41

Zusammensetzung bestimmt mit EDRFA für den Bereich des Films OR27 in Abbildung 7-141.

Ein Elementmapping für einen ähnlichen Defekt auf der Oberfläche des getemperten Films OR26 weist ebenfalls die Existenz von Siliziumverbindungen in den Filmen auf. Das Siliziumverteilungsbild (Abbildung 7-142-Si) ergibt eine

erhöhte Intensität der Siliziumfluoreszenz an den dunklen Stellen auf dem Film im SED-Bild. Das Tellurverteilungsbild (Abbildung 7-142-Te) ist genau invers zu dem der Siliziumverteilung, d.h. die dunklen Stellen im Film sind siliziumreich und tellurarm. Das Verteilungsbild für Chrom (Abbildung 7-142-Cr) ergibt eine relativ gleichmäßige Verteilung, bis auf das Zentrum des Defekts, welches aus einem abgelösten Teil des Films besteht. Dieser ist im Lauf der Temperung zu einem reinen Chromfilm verarmt. In den Verteilungsbildern von Silizium und Tellur wird an dieser Stelle keine Intensität gefunden, d.h. Silizium und Tellur können durch die Temperaturbehandlung vollständig aus dem Film abgebaut werden.

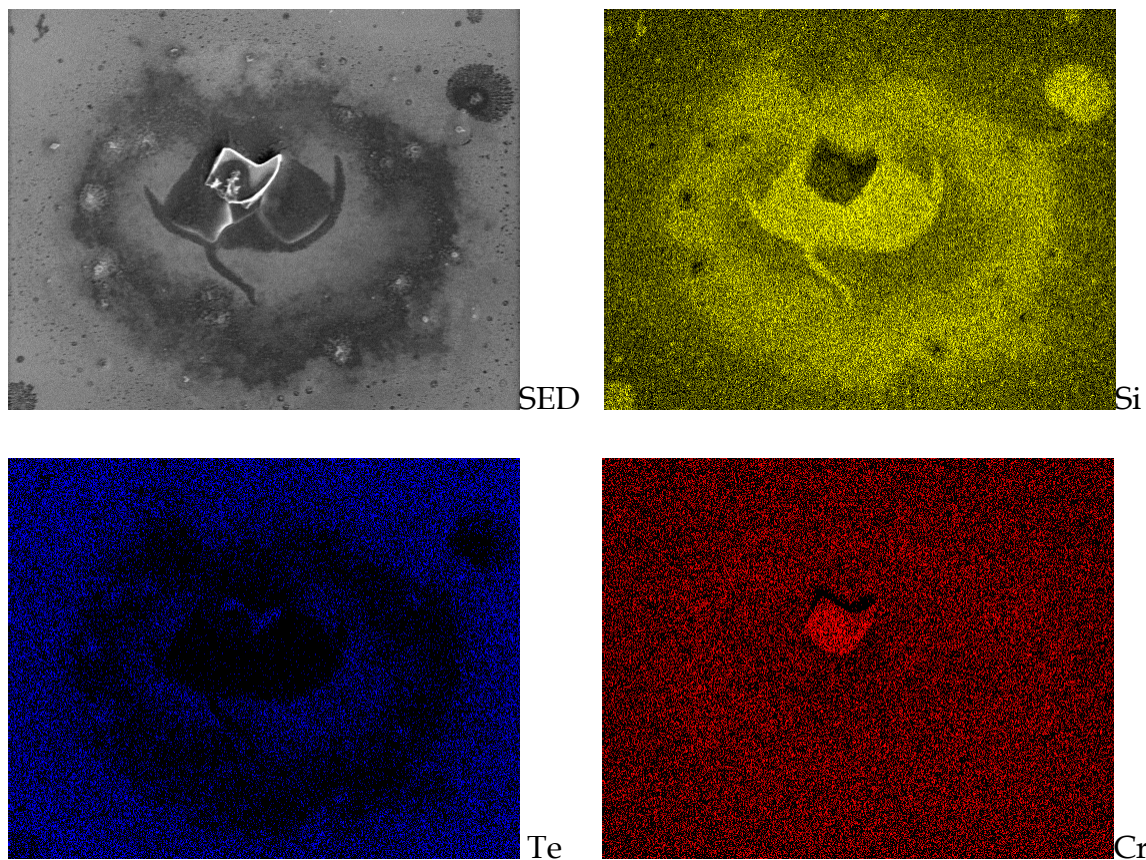


Abbildung 7-142

Elementmapping für einen Defekt auf dem Film OR26 nach zweimaligem Tempern bei 600 °C.

Die EDRFA der sternförmig von den Flecken auslaufenden dunklen Strukturen (Abbildung 7-139-1) ergab ebenfalls einen erhöhten Siliziumgehalt (60-70 at.%). Demnach breiten sich die Chromsilizide in dem Film aus.

Ein Elementmapping über einen größeren Teil der Oberfläche des getemperten Films OR26 ist in Abbildung 7-143 zu sehen. Alle dunklen Bereiche im SED-Bild lassen sich durch eine Zunahme des Siliziumgehalts bei gleichzeitiger Abnahme des Tellurgehalts erklären. Der Chromgehalt ist über den gesamten Ausschnitt nahezu konstant. Nur an den Stellen, an denen sich der Film vom Substrat gelöst

hat, ist auch kein Chrom mehr vorhanden. Die abgelösten Filmteile bestehen aus einem Chromsilizid. Das Aufplatzen und Ablösen des Films ist demnach kein Ergebnis der Siliziumanreicherung, scheint aber im Zusammenhang mit der Verarmung an Tellur zu stehen. Dies stützt die Annahme, dass entstehender Tellurdampf zur Ablösung des Films führt. Dies erklärt den erhöhten Tellurgehalt im Zentrum des Defekts in Abbildung 7-142. Der Film ist aufgerissen bzw. geplatzt, und der austretende Tellurdampf hat sich dabei zum Teil um die Austrittsöffnung niedergeschlagen.

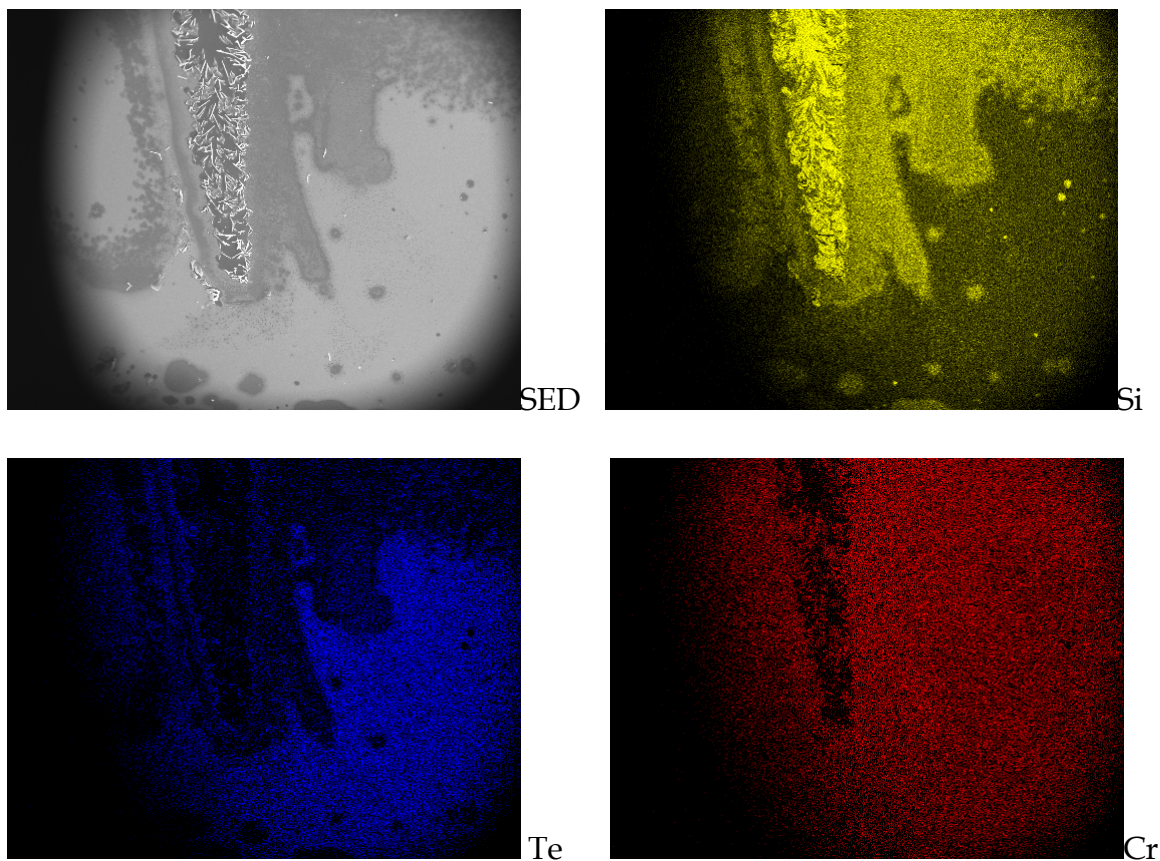


Abbildung 7-143

Elementmapping für einen Teil der Oberfläche des Films OR26 nach zweimaligem Tempern bei 600 °C.

Auf dem getemperten Film OR25 kann nach dem Abkühlen die ternäre Verbindung $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit Röntgenbeugung nachgewiesen werden (Abbildung 7-144). Das Ergebnis belegt, dass Silizium kein inertes Substrat während der Temperung ist.

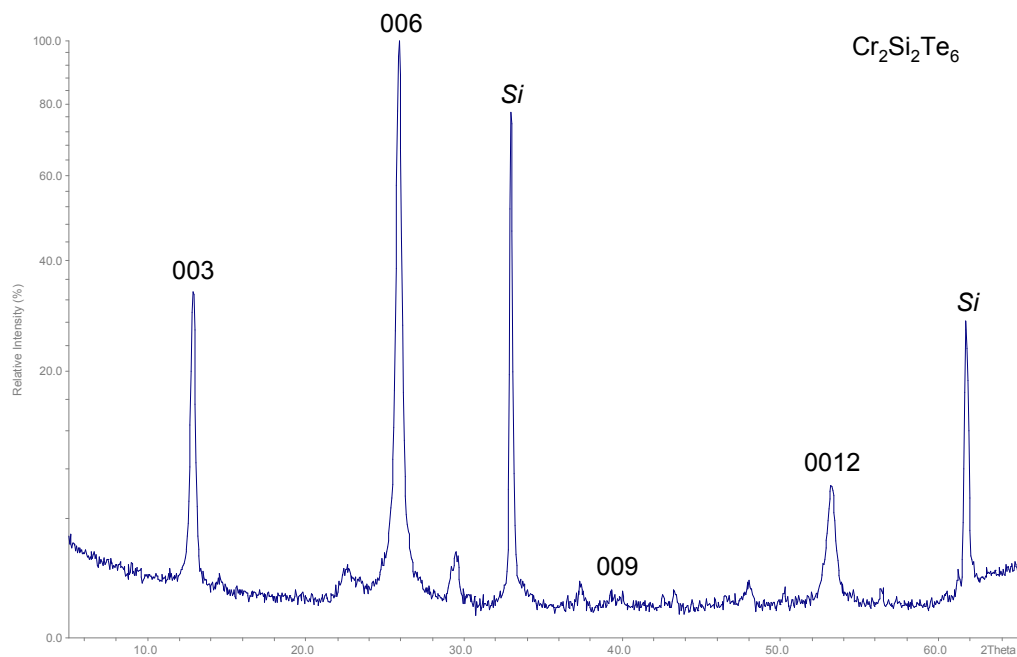


Abbildung 7-144
Diffraktogramm des Films OR25 nach dem Tempern.

Die Ausbildung von lokalen Defekten anstelle einer gleichmäßigen Korrosion des Substrats deutet darauf hin, dass eine vorgelagerte Reaktion reaktive Zentren auf dem Substrat erzeugt. Die Bildung von Chromsiliziden an der Phasengrenze Silizium-Chrom würde durch ein epitaktisches Wachstum die viereckige Grundform der Defekte erklären. Zur Ausbildung der ternären Phase muss Silizium in die darüber liegenden Chrom- und Tellurschichten gelangen, wobei ein Konzentrationsgradient die treibende Kraft für diesen Prozess sein könnte. Die Reaktion nutzt die reaktiven Zentren als Quellen für die Diffusion von Silizium in den Film. Im Film kommt es zu einer lateralen Ausbreitung des Siliziums, aber die Siliziumdiffusion setzt sich nicht bis zur Oberfläche des Films fort. Erst wenn dieser durch Abbau bzw. Zersetzung der Chromtelluride ausgedünnt ist, kommt es auch zum Abbau der ternären Phase. Daher findet man die großen Defekte vornehmlich am von vornherein dünneren Rand des Films.

Die Ergebnisse der Untersuchungen getemperter Filme belegen, dass kein Film dem anderen gleicht. Im ungetemperten Zustand besitzen die Filme vergleichbare Eigenschaften. Bei einem Volumenmaterial würden Zusammensetzung, Volumen und Gewicht die Vorhersage zulassen, dass bei allen das selbe Produkt gebildet wird. Polykristalline Materialien besitzen, wie der Titel schon sagt, viele unabhängige reaktive Zentren. Ungleichmäßigkeiten im Edukt führen zu unterschiedliche Reaktionen an verscheiden Orten, wobei durch die langen Temperzeiten Gradienten ausgleichen werden.

Dies lässt sich nicht ohne weiteres auf die Dünnschichtdiffusionspaare übertragen. In den Dünnschichtdiffusionspaaren sind ebenfalls reaktive Zentren vorhanden, diese

sind jedoch nicht unabhängig voneinander. Durch Reaktionen an unterschiedlichen Orten auf dem Film entstehen Gradienten, welche durch die großen Flächen der einzelnen Schichten und die verhältnismäßig geringe Dicke der Schichten anisotrop vorliegen. In den Schichten sind andere Phasengrenzen zu überwinden, als auf dem Weg durch die Schichten hindurch. Auf einer hochauflösenden Basis kann nachgewiesen werden, dass der Film am Ende einer Temperung aus einem Mosaik verschiedener Verbindungen besteht.

7.6.4 Die kinetische Auswertung

Eine kinetische Auswertung des Wachstums der verschiedenen Phasen auf den Filmen ist nicht immer möglich, da manchmal nicht nur eine Phase wächst. Je nach lokaler Zusammensetzung konnten verschiedene Verbindungen nachgewiesen werden. Nimmt man die fortschreitende Korrosion des Substrats hinzu, zerfällt der Film in noch mehr Komponenten. Zum Teil lassen sich die Reflexe der entstehenden Phasen nicht indizieren, und nur auf einigen Filmen entsteht genügend kristallines Material einer Phase, so dass eine kinetische Auswertung Sinn macht.

Die Auswertung wurde für CrTe_3 und Cr_2Te_3 der Filme OR7 und OR8 mit einem Tellurgehalt von 80 at.% durchgeführt. Des weiteren konnte das Wachstum von $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ anhand des Films OR25 mit 50 at.% Tellur kinetisch untersucht werden.

Unter Anwendung der Arrhenius-Gleichung ergibt sich für die Kristallisation von CrTe_3 eine Aktivierungsenergie von 4.95 eV (OR7, Abbildung 7-145-links) bis 6.39 eV (OR8, Abbildung 7-145-rechts). Die Kristallisation im Film OR8 verläuft über zwei Stufen, wobei die zweite Stufe eine Aktivierungsenergie von nur 1/10 der ersten Stufe aufweist. Der zweistufige Verlauf findet sich auch in der Kristallisation von elementarem Tellur wieder (Abbildung 7-146). Im Film OR8 findet die Kristallisation von Tellur und CrTe_3 bei der gleichen Temperatur statt (Abbildung 7-147-rechts). CrTe_3 muss zum Wachstum in diesem Temperaturbereich überwiegend auf amorphes Tellur zurückgreifen. Für die Reaktion mit kristallinem Tellur wird eine höhere Aktivierungsenergie benötigt. Ab ca. 200 °C zersetzt sich kristallines Tellur, so dass CrTe_3 weiter wachsen kann, und es wird eine zusätzliche Aktivierungsenergie von 0.56 eV benötigt.

Im Film OR7 ist die Kristallisation von Tellur schwächer ausgeprägt als im Film OR8 (Abbildung 7-147-links). Die maximale Intensität von kristallinem Tellur wird erst bei 180 °C beobachtet. CrTe_3 kann sich fast vollständig aus amorphem Tellur bilden, und erst nachdem sich diese Verbindung etabliert hat, bildet sich ein geringer Anteil an kristallinem Tellur. Die Aktivierungsenergie für die Kristallisation von Tellur ist im Film OR7 rund dreimal so groß wie im Film OR8 (Abbildung 7-146).

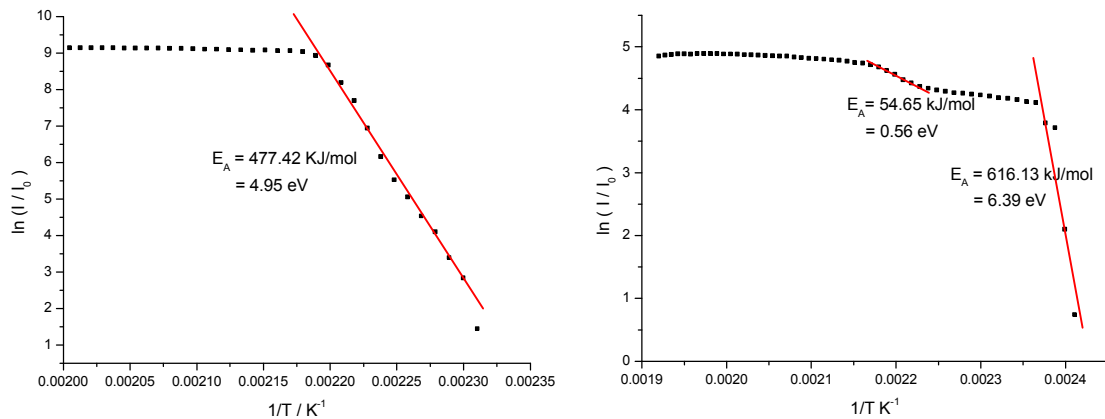


Abbildung 7-145
Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Kristallisation von CrTe₃ aus dem (200)-Reflex für die Filme OR7 (links) und OR8 (rechts).

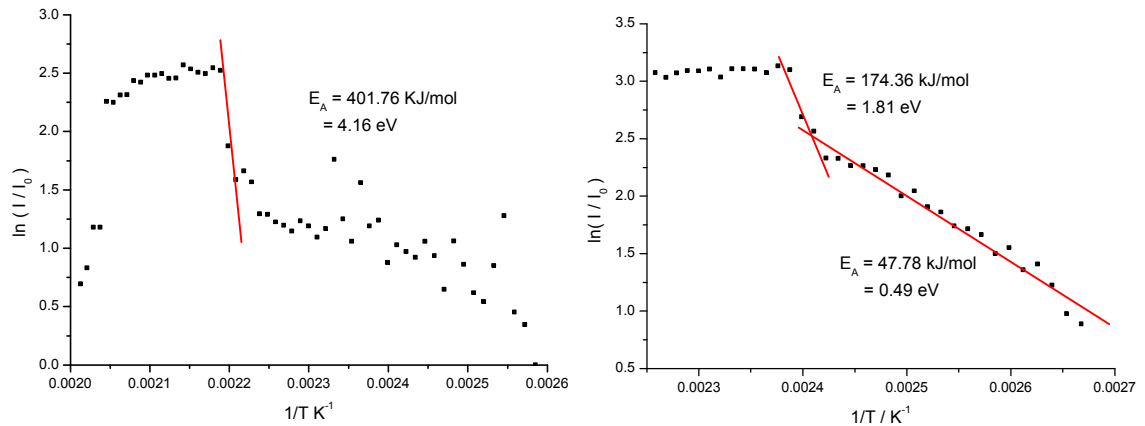


Abbildung 7-146
Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Kristallisation von Tellur aus dem (101)-Reflex für die Filme OR7 (links) und OR8 (rechts).

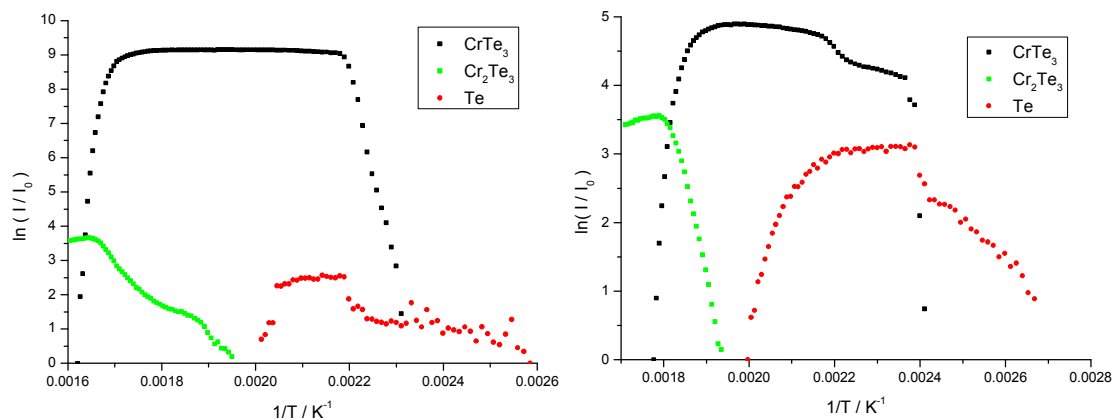


Abbildung 7-147
Verlauf von $\ln(I/I_0)$ vs. $1/T$ für den CrTe₃ (200)-Reflex, Cr₂Te₃ (004)-Reflex und den Te (101)-Reflex für die Filme OR7 (links) und OR8 (rechts).

Trägt man den Reaktionsverlauf α gegen die Reaktionszeit auf (Abbildung 7-148), kann diese Kurve mit einer Avrami-Eroféev-Funktion angepasst werden, wobei sich ein Reaktionsexponent von $m = 0.73$ ergibt. Dieser Exponent entspricht keinem der etablierten kinetischen Modelle.

Trägt man den Reaktionsverlauf in einem Sharp-Hancock-Plot auf (Abbildung 7-149), so erkennt man, dass die Reaktion durch zwei Mechanismen beschrieben werden muss. Für den ersten Schritt ergibt sich ein Reaktionsexponent von $m = 1.06$, für den zweiten von $m = 0.53$. Die Kristallisation von CrTe_3 beginnt demnach mit einer phasengrenzenkontrollierten Reaktion (R2/R3), mit fortschreitender Kristallisation bestimmt die Diffusion die Reaktionsgeschwindigkeit.

Dieses Bild erhält man auch, wenn die Daten mit den etablierten kinetischen Modellen in einer Auftragung $t-t_{0.5}$ vs. α gegenübergestellt werden (Abbildung 7-150). Ab $\alpha = 0.6$ wechselt die Phasengrenzkontrolle in einen diffusionskontrollierten Mechanismus.

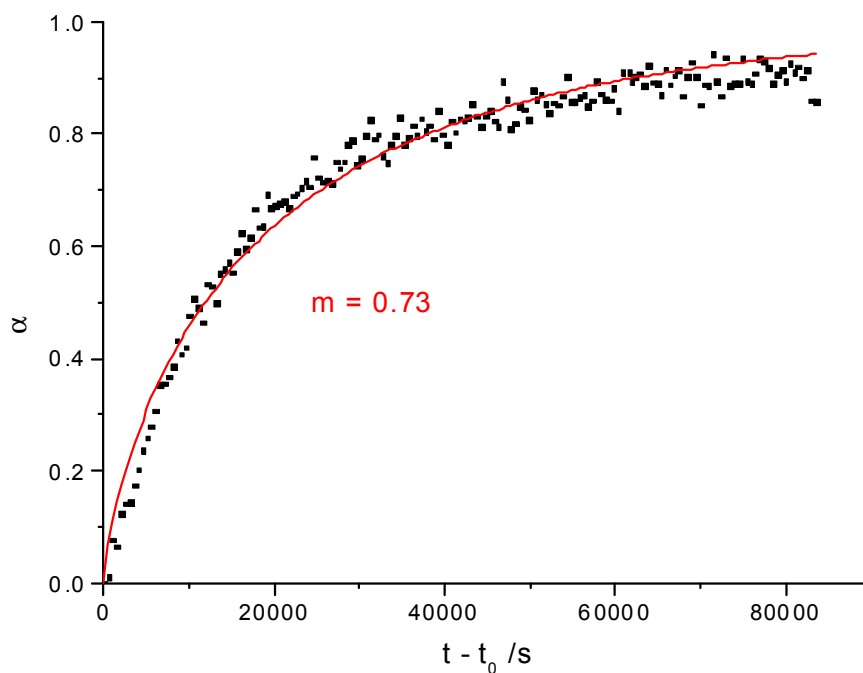


Abbildung 7-148

Auftragung von α vs. $t-t_0$ für die Kristallisation von CrTe_3 aus der isothermen Temperung des Films OR2.

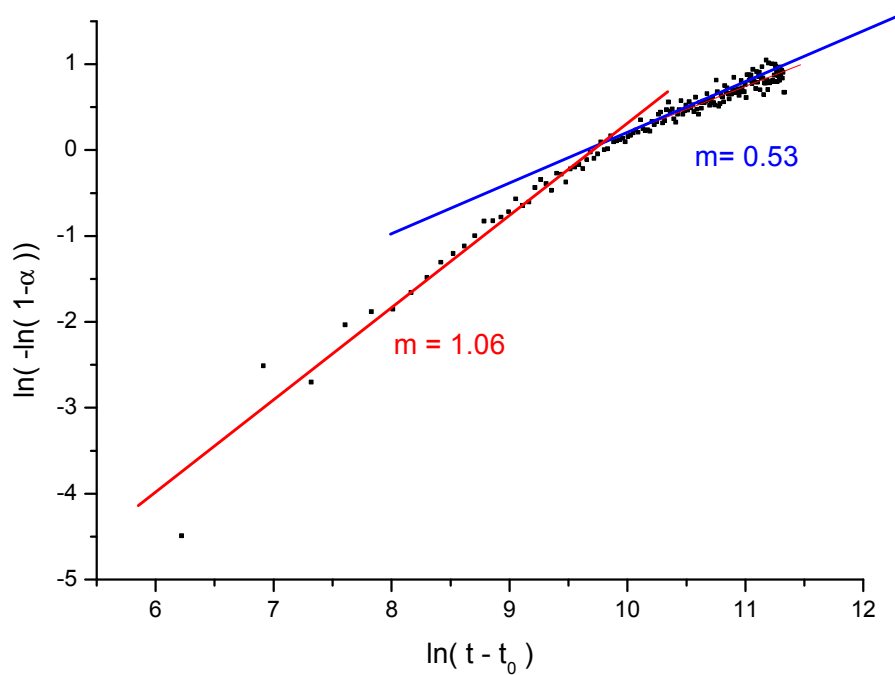


Abbildung 7-149

Sharp-Hancock-Plot für die Kristallisation von CrTe_3 aus der isothermen Temperung des Films OR2.

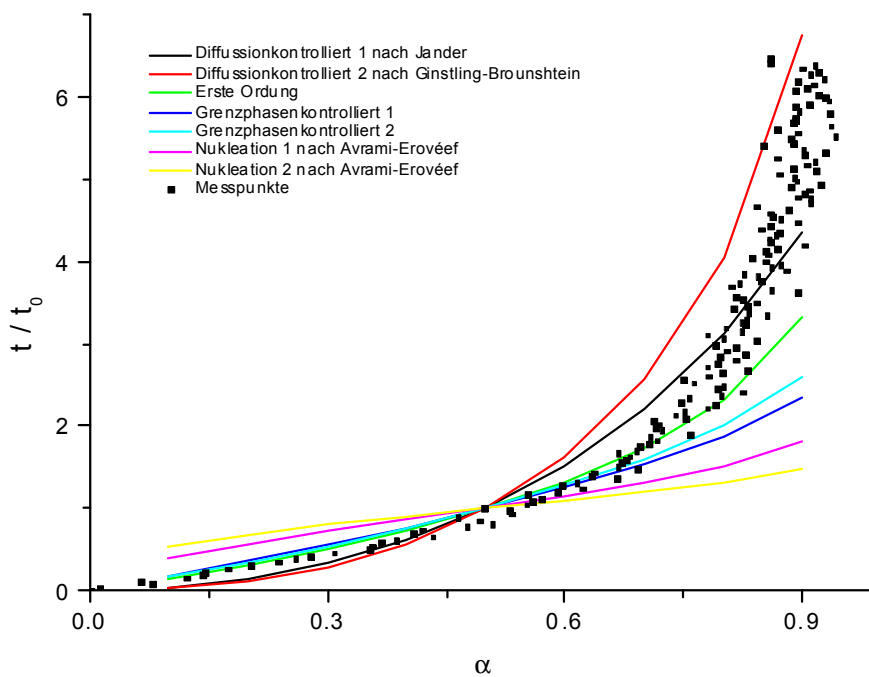


Abbildung 7-150

Vergleich des Verlaufs für $t-t_{0,5}$ vs. α für die Daten aus der Untersuchung mit den etablierten kinetischen Modellen für Reaktionen von Festkörpern.

Die Aktivierungsenergie der Kristallisation von Cr_2Te_3 wurde ebenfalls aus den isochronen Temperungen der Filme OR7 und OR8 berechnet.

In der Auftragung $\ln(I/I_0)$ vs. $1/T$ für den (002)-Reflex des Films OR8 wird ein linearer Anstieg beobachtet, aus dem sich eine Aktivierungsenergie $E_A = 2.62$ eV ergibt (Abbildung 7-151-rechts).

Die Kristallisation der Produkte des Films OR7 (Abbildung 7-151-links) verläuft in drei Stufen. Die Ursache dafür liegt im Abbau von CrTe_3 während der Kristallisation.

Die Aktivierungsenergie für die Umwandlung von CrTe_3 in Cr_2Te_3 ist mit 0.5 eV deutlich geringer als für die Kristallisation aus den Edukten. Auch die beiden anderen Kristallisationsschritte besitzen mit einer mittleren Aktivierungsenergie von 1.3 eV eine deutlich geringere „Hemmschwelle“ als im Film OR8.

In Abbildung 7-147-rechts ist zu beobachten, dass im Film OR8 der Beginn der Kristallisation von Tellur und CrTe_3 zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Dagegen beginnt die Kristallisation von Cr_2Te_3 für beide Filmen bei ca. 240 °C. Beim Film OR7 setzt die Kristallisation von CrTe_3 später ein und der Abbau dieser Phase beginnt bei höheren Temperaturen, d.h. die beiden Reaktionen überschneiden sich.

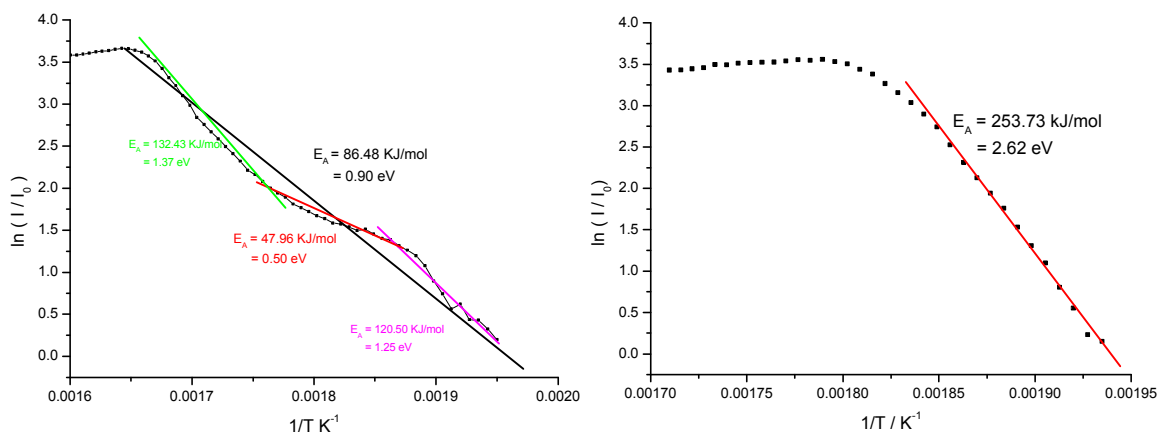


Abbildung 7-151

Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Kristallisation von Cr_2Te_3 aus dem (004)-Reflex für die Filme OR7 (links) und OR8 (rechts).

Der Reaktionsmechanismus für die Umwandlung von CrTe_3 zu Cr_2Te_3 wurden aus der isothermen Temperung des Films OR2 bestimmt. Die Umwandlung verläuft über eine Reaktion erster Ordnung. Die aus dem Sharp-Hancock-Plot und der Anpassung mit der Avrami-Eroféev-Gleichung (Abbildung 7-152) erhaltenen Reaktionsexponenten $m = 0.82$ bzw. $m = 0.81$ entsprechen keinem der etablierten Modelle. Dies kann auch nicht erwartet werden, denn die tabellierten Werte werden nur selten bei realen Synthesen erreicht. Die Analyse der $t/t_{0.5}$ -Daten vs. α (Abbildung 7-153) deutet darauf hin, dass für $\alpha < 0.6$ die Kristallisation nukleationskontrolliert (A2/A3) verläuft, und oberhalb von $\alpha = 0.6$ die Diffusionskontrolle zu dominieren scheint. Bei der Auswertung der Kinetik werden parallel und/oder konsekutiv ablaufende Kristallisationsprozesse nicht

erfasst. Daher sollte die Interpretation der Ergebnisse mit der notwendigen Vorsicht betrachtet werden.

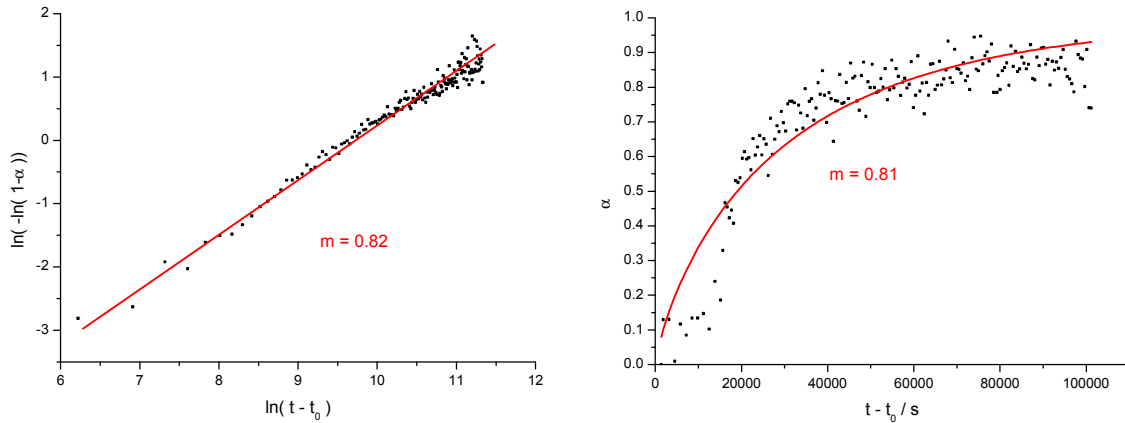


Abbildung 7-152
Sharp-Hancock-Plot (links) und Anpassung der Daten mit einer Avrami-Erofeev-Funktion (rechts) für die Kristallisation von Cr₂Te₃ (Film OR2).

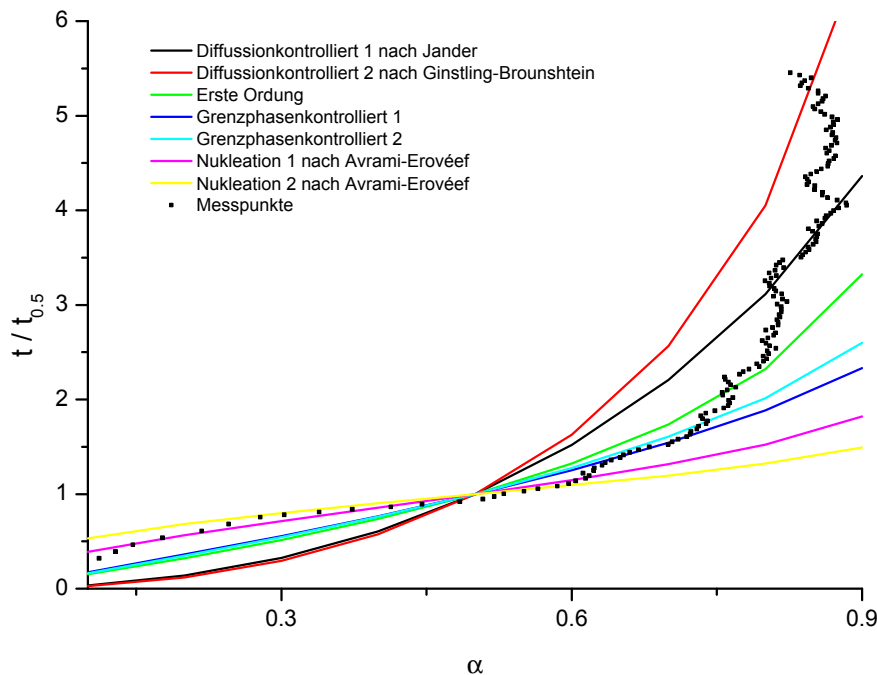


Abbildung 7-153
Vergleich des Verlaufs von $t/t_{0.5}$ vs. α für die Kristallisation von Cr₂Te₃ mit den etablierten kinetischen Modellen.

Bei der kinetischen Analyse des Wachstums von Cr₂Si₂Te₆ konnte keine Aktivierungsenergie bestimmt werden. Diese Phase bildet sich nur bei sehr langem isothermen Tempern. Die isochronen Messungen wurden zu schnell durchgeführt, so dass diese Phase in den Diffraktogrammen nicht erkannt werden konnte.

In Abbildung 7-154 ist die zeitliche Entwicklung der Reflexintensitäten dargestellt. Während des Aufheizens sind die beiden Reflexe von CrTe_3 ($28.5^\circ 2\theta$) und Cr_2Te_3 ($29.5^\circ 2\theta$) vorhanden. Ab 550°C tritt ein neuer Reflex bei $25.8^\circ 2\theta$ auf, der sich als (006)-Reflex von $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ indizieren lässt. Das Wachstum dieser Phase geht auf Kosten der beiden Chromtelluride.

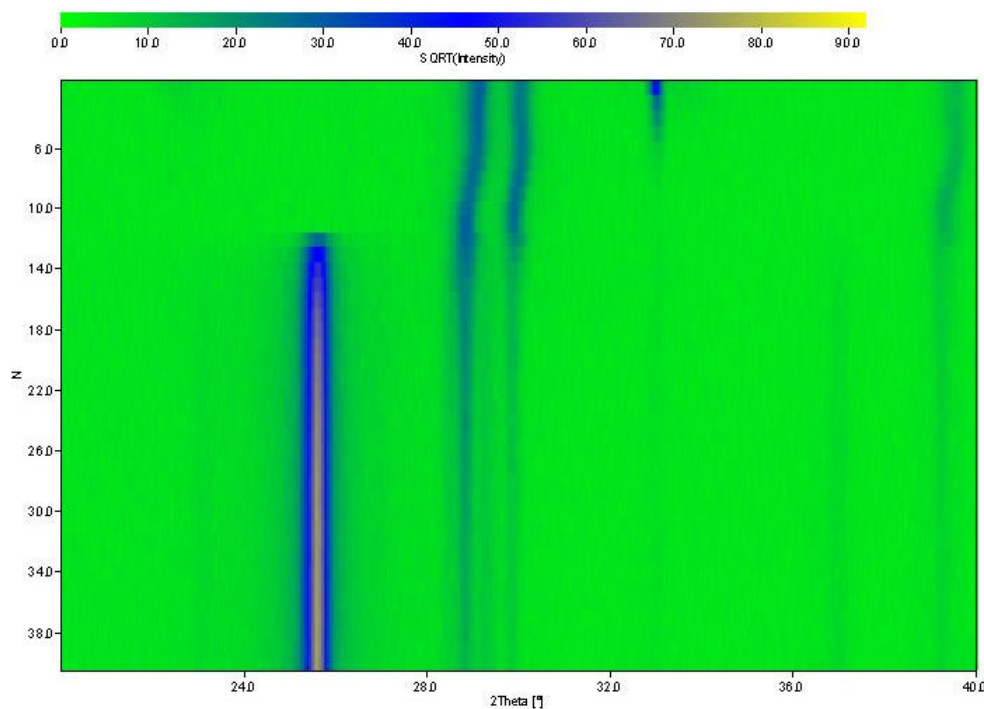


Abbildung 7-154

Intensitätsverlauf der Reflexe bei der isothermen Temperung des Films OR25. Der Index N bezeichnet die Nummer des Diffraktogramms. Die ersten 12 Diffraktogramme kennzeichnen die Aufheizphase von 300°C auf 600°C . Danach beträgt die Temperatur konstant 600°C .

Mit dieser isothermen Temperung konnte der Reaktionsmechanismus für die Kristallisation bestimmt werden. In Abbildung 7-155 sind der Sharp-Hancock-Plot sowie die Anpassung der Daten mit einer Avrami-Eroféev-Funktion dargestellt. Aus beiden ergibt sich ein Reaktionsexponent $m = 0.51$. Dieser lässt sich nicht eindeutig den Daten aus Tabelle 3.1 zuordnen. Aus der Tabelle ist aber ersichtlich, dass nur die diffusionskontrollierten Mechanismen einen Reaktionsexponent < 1 besitzen. Auch der Vergleich der Daten mit den Kurvenverläufen der etablierten Modelle (Abbildung 7-156) ergibt, dass der Mechanismus diffusionskontrolliert ist.

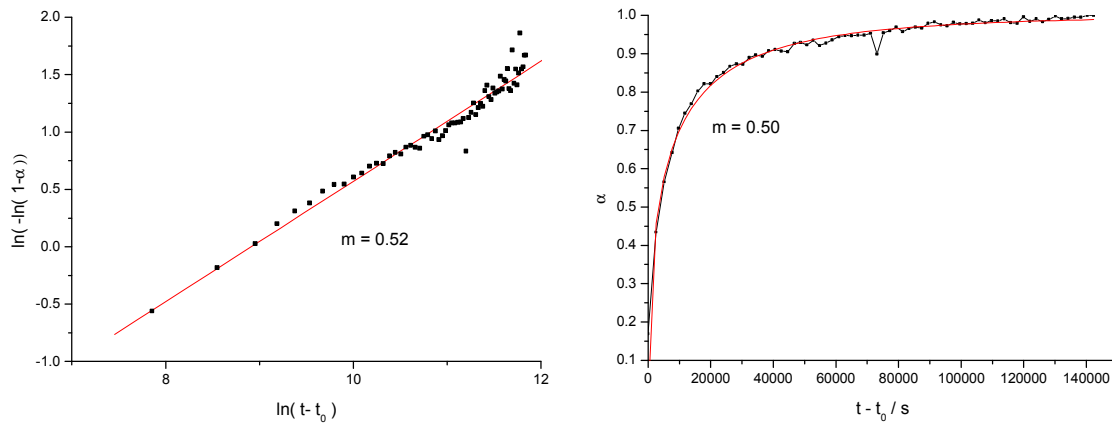


Abbildung 7-155

Sharp-Hancock-Plot (links) und Anpassung der Daten mit einer Avrami-Eroféev-Funktion (rechts) für die Kristallisation von $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (Film OR25).

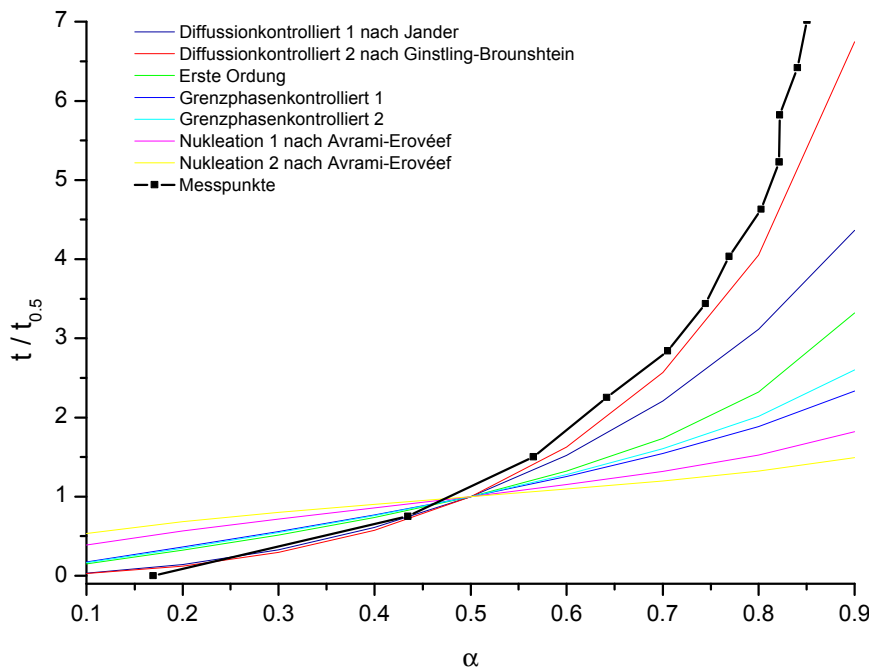


Abbildung 7-156

Vergleich des Verlaufs von $t/t_{0,5}$ vs. α für die Kristallisation von $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit den etablierten kinetischen Modellen.

Die Ergebnisse der kinetischen Auswertung sind im Einklang mit denen der in-situ Röntgenbeugungsexperimente während der Temperung und den REM- und AFM-Untersuchungen der Filme nach dem Tempern. Diese Untersuchungen belegen eine Abfolge bei der Entstehung der verschiedenen Phasen. Als erstes kristallisiert Tellur, wobei dieser Schritt nicht immer stattfindet. Durch die Reaktion aus amorphem oder kristallinem Tellur mit Chrom entsteht CrTe_3 , welches sich zu Cr_2Te_3 zersetzt. Bei Temperaturen oberhalb von 500°C bildet sich $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Die kinetische Analyse der isothermen Kristallisationen ergibt für CrTe_3 eine Phasengrenzkontrolle. Zu diesem Zeitpunkt besteht der Film primär aus Elementschichten. Die Grenzflächen zwischen den Schichten bilden die reaktive Zone für die Reaktion. Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf wird der Mechanismus durch die Diffusion der Reaktionspartner bestimmt. Die Zersetzung von CrTe_3 zu Cr_2Te_3 erfolgt durch Nukleation der neuen Phase in den CrTe_3 -Schichten. Der weitere Verlauf der Reaktion wird durch die Diffusion bestimmt. Für die Bildung der dritten Phase ist die Nukleation nicht geschwindigkeitsbestimmend. Vielmehr bestimmt die Diffusion des Siliziums in die Chromtelluride die Geschwindigkeit der Kristallisation. Daher findet sich auch nur ein diffusionskontrollierter Mechanismus.

8 Zusammenfassung

Aufgrund der verschiedenen Untersuchungen und Verbindungen unterteilt sich die Zusammenfassung in vier Teile. Im ersten Teil werden die Ergebnisse der experimentellen Entwicklungen beschrieben. Im zweiten Teil werden Ergebnisse der Interkalation von TMDC vorgestellt, im dritten die der Interkalation von Chromtelluriden. Die Untersuchung an dünnen Chrom-Tellur-Filmen wird im vierten Teil behandelt.

8.1 Experimenteller Teil

Die elektrochemische Interkalation wurde in selbst entworfenen und im Institut gefertigten Zellen durchgeführt. Diese Zellen wurden den Bedürfnissen von Einkristallen angepasst und haben sich in der Praxis erfolgreich einsetzen lassen. Für die Steuerung der elektrochemischen Interkalationen wurde eine Software entwickelt. Auch diese hat sich als praktikabel und vor allem stabil erwiesen.

Die in-situ Interkalationen waren ebenfalls erfolgreich, bei einem Betrieb von mehr als 14 Tagen an Luft traten jedoch Instabilitäten auf.

Bei den Hochtemperatursynthesen in Quarzampullen machte die Oxophilie Probleme, und zum Teil wurden geringe Verunreinigungen in den Produkten gefunden.

Mit dem chemischen Gasphasentransport lassen sich Kristalle in der Größenordnung von Millimetern darstellen, welche jedoch defektreich sind. Neben optisch perfekten hexagonalen Plättchen wurden auch zerklüftete, kantige Kristalle erhalten. Vermutlich sind bei diesen „schlechten“ Produkten die optimalen Bedingungen für den Transport nicht eingehalten bzw. erreicht worden.

Die Darstellung dünner Filme durch Verdampfung der Elemente im Vakuum konnte soweit optimiert werden, dass reproduzierbare Zusammensetzungen auf den Substraten erhalten wurden.

8.2 Interkalation von MX_2 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ti}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)

In der Literatur werden die Untersuchungen zur Interkalation von Dichalkogeniden überwiegend an polykristallinem Volumenmaterial vorgenommen. In dieser Arbeit wurde die Interkalation nur an Einkristallen durchgeführt. Mit diesen Experimenten sollten die Einflüsse von Defekten auf den Ablauf der Interkalation erfasst werden. Solche Untersuchungen sind von fundamentaler

Bedeutung, um einen exakten Einblick in den Ablauf der Interkalationsreaktion zu gewinnen.

Die genaue Analyse der Einkristalle hat ergeben, dass diese nicht so perfekt sind, wie sie für das bloße Auge oder unter dem Lichtmikroskop erscheinen. Bei den Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop traten zwei Arten von Defekten gehäuft auf.

Auf den Spaltflächen der Kristalle befinden sich Selenkugeln, welche an Oberflächendefekten angeordnet sind. Diese Oberflächendefekte können als Ankerpunkte für Selen aus der Gasphase angesehen werden. Beim chemischen Gasphasentransport sind verschiedene experimentelle Faktoren für die Perfektion der Produkte wichtig. Geringfügige Abweichungen der Bedingungen, z.B. an der Quarzoberfläche anhaftendes Wasser, beeinflussen den Transport selbst und damit die Produkte.

Die zweite Art von Defekten kann als Hohlraum beschrieben werden, welche allerdings erst nach dem Spalten der Kristalle sichtbar werden. Diese Hohlräume werden wahrscheinlich während der Transportreaktion unter thermodynamischen Ungleichgewichtsbedingungen gebildet. Es konnte gezeigt werden, dass beim Transport von Niobdichalkogeniden in der Wachstumszone erst Niobnadeln gebildet werden. Diese dienen im weiteren Verlauf des Wachstums als Niobquellen, wodurch sie abgebaut werden und Hohlräume hinterlassen.

Diese Defekte konnten auch in den Titanverbindungen nachgewiesen werden, wobei zwar die Hohlräume nachweisbar waren, aber keine Titanadeln.

Beide Defektarten führen während der elektrochemischen Interkalation zu einer Einlagerung des Elektrolyten in den Kristall. Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop machten auf Spaltflächen der interkalierten Kristalle LiClO_4 -Kristalle und Kontrastmuster sichtbar, und auf rückstandsfreien Flächen konnten Einlagerungen in tiefer liegenden Schichten beobachtet werden. Durch die Interkalation werden die Kristalle stark angegriffen und zum Teil zerstört.

Die Schichtchalkogenide können polytype Stapelvarianten aufweisen. Die Auswertung der (00l)-Reflexe der Einkristalle und der Pulverdiffraktogramme aus gemörserten Einkristallen desselben Ansatzes ergab, dass durch die Abfolge der Intensitäten eine Aussage über die Polytypie des vorliegenden Kristalls getroffen werden kann. Diese Abfolge entspricht derjenigen, welche man auch im Pulverdiffraktogramm findet. Diese Auswertung lässt sich nicht auf die interkalierten Produkte übertragen.

Die Interkalation der Verbindungen mit Lithium ist in der Vergangenheit intensiv untersucht worden. Die Arbeiten von S.N. Patel und A.A. Balchim¹⁴⁸ haben nachgewiesen, dass in interkaliertem $\text{Li}_{0.33}\text{TiSe}_2$ eine Weitung der leeren Schichtlücken stattfindet. Dieser Beobachtung liegt das *staging model* zugrunde. Interkalationsgrade $x < 1$ werden dadurch realisiert, dass leere und gefüllte bzw. teilweise gefüllte Van-der-Waals-Lücken alternierend vorhanden sind. Die unbesetzten Schichten werden gegenüber den besetzten Schichten geweitet, wobei Werte größer als 60% des ursprünglichen Schichtabstandes gefunden wurden.

Bei den elektrochemischen Interkationen dieser Verbindungen nach der *GIT-Technique* wurden Diffusionsmaxima für die Bewegung der Lithiumatome im Wirtsgitter gefunden. Zusätzlich wurden durch die elektrochemische Interkation nach der *constant-current-method* Zusammensetzungen mit einer hohen Ordnung im Gastionengitter erkannt. Beide Effekte, Diffusionsmaxima und hohe Ordnung der Gäste, lassen sich mit dem Interkalationsgrad korrelieren. Demnach tritt eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Gastionen nur dann auf, wenn das System eine hohe Ordnung im Gastionengitter aufweist. Ist der Wirt nicht voll mit Gastionen gefüllt, müssen nach dem *staging model* Schichten mit alternierenden unterschiedlichen Besetzungsgraden vorhanden sein.

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme führt zu Schichtabständen die größer sind, als die in den voll interkalierten Verbindungen. Dies kann nur damit erklärt werden, dass die leeren Schichten expandieren, ein Befund in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von S.N. Patel und A.A. Balchim. In einer schematischen Darstellung könnte dies folgendermaßen aussehen (Abbildung 8-1):

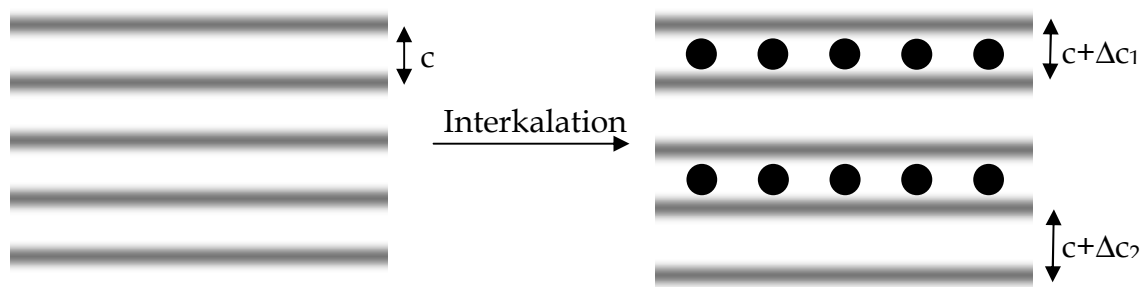


Abbildung 8-1
Schematische Darstellung der Schichtexpansion.

Die Expansion der nicht besetzten Schichten ermöglicht dann ein erhöhte Diffusions-geschwindigkeit der Gastionen. Eine solche Weitung ist gleichzeitig mit einer hohen Ordnung der Gastionen in den Schichten verbunden, wie es in Abbildung 8-2 schematisch dargestellt ist.

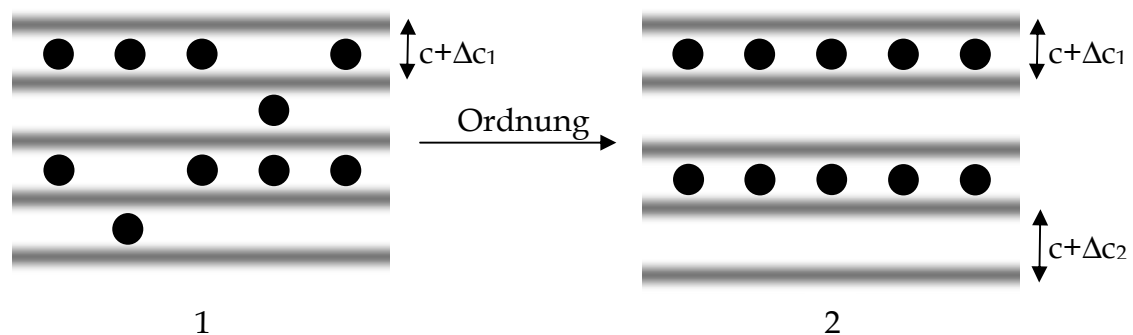


Abbildung 8-2
Ausordnung der Gastionen in den Schichten.

Durch die Ausordnung der Gäste werden für die nachkommenden Ionen freie Plätze geschaffen. Der gesamte Vorgang kann als kooperatives Phänomen angesehen werden. Bis zu einem gewissen Interkalationsgrad erfolgt die Interkalation wie in Abbildung 8-2-1 dargestellt, die Gastionen sind mehr oder minder regellos in den Schichtlücken angeordnet. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist klein, da die Diffusion behindert wird. Bei einer bestimmten Gastionenkonzentration tritt eine Ausordnung der Gäste auf, leere Schichten werden geweitet und es wird Platz für neue Ionen geschaffen, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit größer wird (Abbildung 8-2-2).

8.3 Interkalation von Chromtelluriden und -seleniden

Durch die Interkalation von Niob- bzw. Titanchalkogeniden konnten die Techniken und Aufbauten für die Interkalation getestet und optimiert werden. Die Interkalation der Chromchalkogenide stellte ein völlig unbearbeitetes Gebiet dar. Um Grundlagen für diese Verbindungsklasse zu erarbeiten, wurden die Interkalationen an polykristallinen Volumenmaterialien durchgeführt. Die Ergebnisse sind daher nicht direkt mit denen aus dem vorherigen Teil der Arbeit vergleichbar.

Drei Verbindungen wurden auf das Interkalationsverhalten mit Lithium hin untersucht. Dabei handelte es sich um CrTe_3 , Cr_2Te_3 und Cr_4TiSe_8 . Die Interkalation der ersten beiden Verbindungen sollten dabei Grundlagen für das Verständnis der Interkalation der ternären Verbindung bringen.

CrTe_3 wurde nasschemisch mit ${}^t\text{BuLi}$ in n-Hexan interkaliert. Die Pulverdiffraktogramme zeigten keine Veränderung der Elementarzelle durch die Interkalation. Das deutet darauf hin, dass zwischen den CrTe_3 -Schichtpaketen genügend Platz für die kleinen Lithiumionen vorhanden ist. Die Elementaranalyse mit AAS ergab jedoch, dass der Lithiumgehalt mit fortschreitender Interkalationsdauer ansteigt. Auch die elektrochemischen Interkalationen beweisen den kontinuierlichen Einbau von Lithium in das Wirtsgitter. Theoretische Berechnungen und die elektrochemischen Interkalationen ergeben, dass sich die Verbindung bis zu einem Interkalationsgrad von $x \approx 0.5$ mit Lithium interkalieren lässt.

Mit steigendem Interkalationsgrad setzt eine Redoxreaktion ein, bei der die Schichtverbindung exfoliert. Dabei entstehen Bruchstücke in der Größenordnung von Nanometern. Die Exfoliation ist ein Zeichen dafür, dass die Redoxreaktion in den Kristalliten und nicht zwischen Kristalliten und Lösung stattfindet. Durch die Redoxreaktion wird Tellur freigesetzt, was für den Abbau der Polyanionen im CrTe_3 spricht. Als Produkt bleibt eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cr}_{2+x}\text{Te}_3$ zurück. Daneben wird ein Abbauprodukt aus Lithium und Tellur gefunden, welches nicht identifiziert werden konnte.

Cr_2Te_3 wurde ebenfalls nasschemisch interkaliert. Durch den Lithiumeinbau ändern sich die Gitterparameter. Dabei expandiert die c-Achse fünfmal so stark

wie die a-Achse. Die Elementaranalyse ergibt, dass der maximale Interkalationsgrad bei $x \approx 1.0$ liegt. Allerdings findet eine Redoxreaktion statt, und es werden dieselben Abbauprodukte gefunden, wie bei der Redoxreaktion mit CrTe_3 . Die Redoxreaktion setzt für die nasschemische Interkalation bei einem Interkalationsgrad von $x \approx 0.5$ ein. Bei der elektrochemischen Interkalation setzt die Redoxreaktion erheblich später, bei einem Interkalationsgrad von $x \approx 0.8$, ein. Bei der elektrochemischen Interkalation lässt sich die Interkalationsgeschwindigkeit über den Stromfluss regulieren und begrenzen. Im Gegensatz zur nasschemischen Interkalation verläuft sie schonender und gleichmäßiger. Vermutlich ist bei der nasschemischen Interkalation die lokale Konzentration $x \approx 0.8$ in einigen Kristalliten bereits erreicht, obwohl für den Probandurchschnitt $x \approx 0.5$ bestimmt wird. Die nasschemische Interkalation führt zu einem Ungleichgewicht, wenn über die gesamte Probe gemittelt wird.

Ein analoges Ungleichgewicht wird auch bei der Interkalation von Cr_4TiSe_8 deutlich. Bei dieser Verbindung führt die Interkalation von geringen Mengen an Gastionen zu einer Symmetrieänderung. Dabei wird ein Wechsel aus der monoklinen in die trigonale Symmetrie beobachtet. Mit steigendem Interkalationsgrad nimmt der Anteil der trigonalen Phase zu und die monokline Phase verschwindet allmählich. Für Cr_4TiSe_8 wurde ein maximaler Interkalationsgrad von $x \approx 2.5$ ermittelt.

Für intermediäre Interkalationsgrade koexistieren die neue trigonale $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ Phase und die ursprüngliche monokline Phase. Lässt man diese Proben relaxieren, beobachtet man eine langsame Gleichgewichtseinstellung in der Form, dass die Intensitäten der Reflexe der monoklinen Phase zunehmen und die der trigonalen Phase abnehmen. Von der mechanistischen Seite könnte folgende Sequenz aufgebaut werden. Die Lithiumionen werden in monoklines Cr_4TiSe_8 interkaliert und oberhalb einer kritischen Konzentration kippt die Symmetrie in die trigonale Form um. Da ein Ensemble von Kristallen unterschiedlicher Größe interkaliert wird, erreichen einige Kristalle dieses Stadium bereits recht schnell. In anderen Kristallen ist die Konzentration zu niedrig für den Symmetriewechsel. Während der Relaxation findet ein Konzentrationsausgleich zwischen den Phasen statt. In den Pulverdiffraktogrammen werden Hinweise gefunden, dass dabei trigonale Phasen mit einem unterschiedlichen Interkalationsgrad gebildet werden. Bei einer Rietveld-Verfeinerung eines intermediären Gemisches der beiden Phasen direkt nach der Interkalation und nach einer Relaxationsphase werden keine Hinweise auf eine signifikante Änderung der Gitterparameter gefunden. Allerdings haben sich einige Atompositionen in der relaxierten Probe im Vergleich zur nicht relaxierten Probe verschoben. Dies könnte damit erklärt werden, dass beim Relaxationsprozess eine geringe Menge Lithium auf den freien oktaedrischen Plätzen eingebaut wird. Weitergehende Untersuchungen sind allerdings notwendig, um dieses komplexe System besser zu verstehen.

8.4 Dünne Chrom-Tellur-Filme

Alternierend abgeschiedene dünne Filme aus den Elementen wurden durch Tempern in Chromtelluride überführt, wobei die resultierenden Filme eine Dicke in der Größenordnung von Nanometern aufweisen. Die Reaktionen wurden mit in-situ Röntgenbeugung verfolgt. Die Eduktfilme variierten in der Zusammensetzung zwischen 50 at.% und 80 at.% Tellur.

Filme mit einem Telluranteil von 80 at.% zeigten während der Temperung bei 100 °C die Bildung von kristallinem Tellur, gefolgt von CrTe_3 bei 160 °C und schließlich von Cr_2Te_3 bei 300 °C. Bei höheren Temperaturen wurde nur noch eine Verschiebung der Reflexlagen mit steigender Temperatur gefunden. Diese können entweder auf thermische Effekte zurückzuführen sein oder auf eine kontinuierliche Änderung der Zusammensetzung.

Die Kristallisation von CrTe_3 verläuft dabei über zwei Stufen, wobei die erste phasengrenzkontrolliert und die zweite diffusionskontrolliert ist. Die Aktivierungsbarriere für diese Reaktion liegt bei ca. 5.5 eV.

Cr_2Te_3 kristallisiert aus dem bestehenden CrTe_3 . Der Mechanismus lässt sich nicht eindeutig festlegen, es gibt jedoch Anzeichen für einen ersten Schritt unter Nukleationskontrolle gefolgt von einem diffusionskontrollierten Schritt. Die benötigte Aktivierungsenergie für die Kristallisation beträgt ca. 2.5 eV.

Die Filme mit einem Tellurgehalt von 60 at.% zeigen neben diesen beiden Chromtelluriden Anzeichen für die Existenz von Cr_3Te_4 .

In den Filmen mit 50 at.% Tellur findet bereits während des Bedampfens oder kurz darauf eine Kristallisation statt. Die Reflexe in den Diffraktogrammen lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

Bei Temperaturen über 500 °C beginnt bei allen Zusammensetzungen eine Korrosion des Siliziumsubstrats, und es bilden sich siliziumhaltige Verbindungen. Dabei konnte die Bildung von $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ nachgewiesen und mit in-situ Röntgenbeugung verfolgt werden. Die Bildung erfolgt unter Diffusionskontrolle.

Die Filme erscheinen nach dem Tempern als farbige Ringe auf dem Substrat. Diese entstehen durch unterschiedliche Kristallitgrößen in den Ringen. Zum Teil löst sich der Film vom Substrat ab. Dies ist besonders bei den Filmen mit 60 at.% Tellur ausgeprägt, wobei fast der gesamte Film in einem Stück vom Substrat abgelöst wurde. Die Abrisskanten auf dem Substrat deuten darauf hin, dass die Filmteile durch mechanischen Einfluss entfernt wurden. Die Ursache könnte verdampfendes Tellur gewesen sein. Vereinzelt zurückgebliebene Inseln auf dem Substrat zeigen eine hohe Kristallinität, was zu einer besseren Haftung auf dem Untergrund führte. Der abgelöste Film und die Abrisskanten bestehen aus reinem Chrom.

Bei den auf dem Substrat haftenden Filmen bildete sich ein Schichtsystem aus. Im Film bilden sich poröse Schichten, welche eventuell durch verdampfendes Tellur gebildet wurden. Das Auftreten von Blasen an der Oberfläche bestätigt diese Annahme.

Bei allen Zusammensetzungen wurde die Kristallisation von Chromtelluriden durch die Korrosion des Siliziumsubstrates ab ca. 500 °C begleitet, wobei sich viereckige Korrosionspunkte in dem Substrat bildeten. Dabei diffundiert das Silizium in den Film und es konnte eine Anreicherung von Silizium in den Filmen nachgewiesen werden. Dort bilden sich Siliziumverbindungen, die unter Umständen über flüchtige Siliziumtelluride den Verlust von Tellur beschleunigten. Bei Temperaturen über 600 °C bleiben reine Chromfilme zurück.

9 Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse haben das enorme Potential der elektrochemischen Interkalation als analytische Methode bewiesen. Um die präparative Bedeutung der Interkalation mit Lithium für die untersuchten Verbindungsklassen zu erkennen, bedarf es noch weiterer Untersuchungen.

Der Ausblick gliedert sich entsprechend der Abfolge in der Arbeit.

9.1 Experimente und Entwicklungen

Die Interkalationsprodukte mit Lithium leiden naturgemäß unter der Oxidation bzw. Nitrierung von Lithium. Um dies zu verhindern, ist das Arbeiten unter einer Schutzatmosphäre zwingend notwendig. Allerdings können nicht alle Experimente in einer solchen Inertatmosphäre durchgeführt werden. Ein Transportsystem bzw. neue Probenträger, die einen Ausschluss von Sauerstoff und Stickstoff gewährleisten, würde die Analyse der Interkalationsprodukte erheblich verbessern. Dabei ist immer darauf zu achten, dass die Proben weiter verwendet werden können.

Die elektrochemische Interkalationszelle hat sich vom Aufbau her als praktikabel erwiesen. Eine Miniaturisierung würde die Einflüsse durch den Elektrolyten noch weiter verringern und somit die Drift im System minimieren. Für die in-situ Untersuchungen sollten weitere Zellen gebaut werden. Durch die Verwendung eines Deckels anstelle einer Folie kann die Alterung der Elektroden und des Elektrolyts verlangsamt werden. Dasselbe gilt für den äußeren Boden der Zelle, welcher ebenfalls durch einen luftdichten Deckel verschlossen werden sollte. Die Idee der Miniaturisierung sollte auch hier umgesetzt werden.

Die Steuerprogramme haben sich ebenfalls bewährt, vor allem durch ihre Stabilität. Für eine bessere Auflösung einzelner Stromimpulse bei Interkalation nach der *GIT-Technique* sollte ein schnellerer Computer für die Steuerung und Datenaufnahme verwendet werden.

9.2 Interkalationen

Die Interkalation der Übergangsmetalldichalkogenide MX_2 sollte der Vollständigkeit halber um das System Li_xTiS_2 ergänzt werden. Auch das Verhalten der Niob-

und Titanditelluride würde das Bild abrunden, da über deren Interkalationsverhalten nur sehr wenig bekannt ist.

Die beobachtete Expansion der leeren Schichten in teilweise interkalierten Systemen muss weiter untersucht werden. Wenn es gelingt, diese Zustände auch in polykristallinen Materialien gezielt darzustellen, besitzt man ein elektronisch einstellbares System. Über die Art und den Grad eines primären Gastions können die leeren Schichtlücken so verändert werden, dass sie die Interkalation einer zweiten Art von Gastionen fördern oder hemmen. Auf dieser Basis könnten z.B. elektronisch einstellbare Filtersysteme entstehen, oder auch intelligente Batterien mit schaltbaren Spannungen und Kapazitäten.

Die Interkalationen der Chromverbindungen stehen noch am Anfang. Sie sind bisher nur an polykristallinem Material durchgeführt worden. Die Interkalation von Einkristallen ist ideal erforderlich, um ein tieferes Verständnis der Interkalation zu erhalten. Die langen Relaxationszeiten bei $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ ermöglichen die Etablierung von metastabilen Zuständen. Eine Untersuchung an Einkristallen sowie Neutronenbeugung an interkalierten Proben würden Aufschluss über die Frage geben, ob die Symmetrieänderung von dem Auftreten einer Überstruktur begleitet wird. Auch für diese Materialien liegt die Anwendung in der elektronischen Beeinflussung der Eigenschaften. Bei den Chromverbindungen sind es besonders die magnetischen Phänomene. Durch die Interkalation kann eventuell zwischen magnetische Zuständen geschaltet werden. Der große Vorteil von Schaltern, die auf Interkalation und Deinterkalation beruhen, liegt in dem spannungslosen Halten beider Zustände. Dies unterscheidet sie von allen anderen elektronischen Schaltern, bei denen immer ein Zustand durch ein festes Potential gehalten werden muss.

9.3 Dünne Chrom-Tellur-Filme

Die Arbeit an den dünnen Filmen hat erst begonnen. Die gezielte Interkalation scheiterte an der Inhomogenität der Proben. Die Techniken für die Interkalation sind dabei soweit entwickelt, dass auch ein dünner Film interkaliert und in-situ untersucht werden kann. Die weiterführenden Anstrengungen müssen deshalb in der Optimierung der Darstellung der Filme liegen. Grundlage für diese Optimierung ist die Änderung der Bedampfungsgeometrie. Dafür wird ein neuer UHV-Rezipient gefertigt. In diesem lassen sich die Bedampfungskegel auf die Probe justieren und gleichzeitig die Abscheidungsrate durch bewegliche Quarzmonitore über dem gesamten Substrat kontrollieren. Die neue Anlage wird somit Proben liefern, die sehr viel homogener in der Zusammensetzung sind. Allerdings können auch gezielte Inhomogenitäten in den Proben erzeugt werden. Die Interkalation von dünnen Filmen ermöglicht eine noch bessere Korrelation von Defekten mit Effekten während der Interkalation oder Eigenschaften des

Produkts. Sie liefert damit Erkenntnisse, die über jene, die man aus den Interkalationen an Einkristallen gewinnt, hinausgehen.

10 Anhang Teil A

Präparationsparameter

Die eingesetzten Verbindungen MX_2 mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ti}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ wurden alle durch Hochtemperatursynthesen und Transportreaktionen in Quarzampullen dargestellt. Die Vorprodukte oder elementaren Edukte wurden in stöchiometrischen Verhältnissen eingewogen, ggf. Iod als Transportmittel hinzugefügt, die Ampulle auf $p < 5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert und mit einem Knallgasbrenner verschlossen.

Ansatz A**Produkt NbSe₂****Quarzampulle**

Länge 300 mm

Durchmesser 14 mm

Einwaage

Nb 1.1112 g

Se 1.8888 g

I₂ ~0.230 g

Gesamteinwaage 3.0 g + Iod

Transportreaktion

10-Zonen-Ofen mit drei getrennt regelbaren Zonen

Zoneneinteilung

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Art	A	H	H	H	H	K	K	K	K	A

A = Abschlusszone, H = heiße Zone, K = kalte Zone

Rate K/h	Ziel	A	H	C	Haltezeit
50		800	600	750	12 h
50		800	750	600	7 d
-3		400	350	200	
X	RT	X = -5	X = -5	X = -3	

Transportmenge: ~30%

Produkt aus der heißen Zone

polykristallines sw/ graues Pulver mit zum Teil silbrigen Plättchen

Produkt aus der kalten Zone

silbrige Plättchen

Ansatz B**Produkt NbSe₂****Quarzampulle**

Länge 300 mm

Durchmesser 14 mm

Einwaage

Nb 1.1123 g

Se 1.8965 g

I₂ ~0.250 g

Gesamteinwaage 3.0 g + Iod

Transportreaktion

10-Zonen-Ofen mit drei getrennt regelbaren Zonen

Zoneneinteilung

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Art	A	H	H	H	H	K	K	K	K	A

A = Abschlusszone, H = heiße Zone, K = kalte Zone

Rate K/h	Ziel	A	H	C	Haltezeit
50		850	600	800	12 h
50		850	800	600	14 d
-3		500	450	250	
X	RT	X = -5	X = -5	X = -3	

Transportmenge: ~30%

Produkt aus der heißen Zone

polykristallines sw/graues Pulver mit zum Teil silbrigen Plättchen

Produkt aus der kalten Zone

silbrige Plättchen

Ansatz C**Produkt NbSe₂****Quarzampulle**

Länge 300 mm

Durchmesser 14 mm

Einwaage

Nb 0.7395 g

Se 1.2596 g

I₂ ~0.300 g

Gesamteinwaage 2.0 g + Iod

Transportreaktion

10-Zonen-Ofen mit drei getrennt regelbaren Zonen

Zoneneinteilung

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Art	A	H	H	H	H	K	K	K	K	A

A = Abschlusszone, H = heiße Zone K = kalte Zone

Rate K/h	Ziel	A	H	C	Haltezeit
50		900	700	900	12 h
10		900	850	700	5 d
-15		450	350	400	24 h
15		450	400	300	18 h
X	RT	X = -20	X = -15	X = -15	

Transportmenge: ~60%

Produkt aus der heißen Zone

polykristallines graues Pulver mit zum Teil silbrigen Plättchen

Produkt aus der kalten Zone

silbrige Plättchen

Ansatz D**Produkt NbSe₂****Quarzampulle**

Länge 50 mm

Durchmesser 14 mm

Einwaage

Nb 0.3704 g

Se 0.6296 g

Vorreaktion

1-Zonen Rohrofen

Mit 25 K/h auf 600 °C → 2d halten

Mit 25 K/h auf 800 °C → 2d halten

Mit -5 K/h auf 500 °C

Mit -25 K/h auf RT

Produkt

sw/graues polykristallines Pulver

Quarzampulle

Länge 300 mm

Durchmesser 14 mm

EinwaageNbSe₂ 0.5233 gI₂ 0.330 g

Gesamteinwaage 0.5233 g + Iod

Transportreaktion

10-Zonen-Ofen mit drei getrennt regelbaren Zonen

Zoneneinteilung

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Art	A	H	H	H	H	H	K	K	K	A

A = Abschlusszone, H = heiße Zone, K = kalte Zone

Rate K/h	Ziel	A	H	C	Haltezeit
100		750	600	740	12 h
100		750	740	600	12 d
-1		410	400	260	
X	RT	X = -3	X = -3	X = -1	

Transportmenge: ~90%

Produkt aus der heißen Zone

polykristallines graues Pulver mit zum Teil silbrigen Plättchen

Produkt aus der kalten Zone

silbrige Plättchen

Ansatz T4**Produkt $TiSe_2$** **Quarzampulle**

Länge 50 mm
Durchmesser 14 mm

Einwaage

Ti 0.4652 g
Se 1.5348 g

Vorreaktion

1-Zonen Rohrofen

Mit 25 K/h auf 600 °C → 2d halten
Mit 25 K/h auf 900 °C → 2d halten
Mit -25 K/h auf RT

Produkt

sw/violettes polykristallines Pulver

Quarzampulle

Länge 230 mm
Durchmesser 18 mm

Einwaage

$TiSe_2$ 2.0 g
 I_2 ~0.220 g

Transportreaktion

1-Zonenofen mit bekanntem natürlichem Gradienten

Rate K/h	Heiße Zone	Kalte Zone	ΔT / K	Haltezeit
25	900	800	100	14 d
-1	200	90	110	

Ampulle wurde durch die heiße Zone geschoben.

Transportmenge: >90%

Produkt aus der heißen Zone

polykristallines rotbraunes Pulver mit zum Teil rotbraunen Plättchen

Produkt aus der kalten Zone

rotbraune Plättchen, stark verwachsen

Ansatz T7**Produkt $TiSe_2$** **Quarzampulle**

Länge 50 mm

Durchmesser 14 mm

Einwaage

Ti 0.4652 g

Se 1.5348 g

Vorreaktion

1-Zonen Rohrofen

Mit 25 K/h auf 600 °C → 2d halten

Mit 25 K/h auf 900 °C → 2d halten

Mit -25 K/h auf RT

Produkt

sw/violettes polykristallines Pulver

Quarzampulle

Länge 124 mm

Durchmesser 18 mm

Einwaage $TiSe_2$ 1.9 g I_2 ~0.109 g**Transportreaktion**

1-Zonenofen mit bekanntem natürlichem Gradienten

Rate K/h	Heiße Zone	Kalte Zone	ΔT / K	Haltezeit
25	755	650	105	14 d
-1	200	90	110	

Ampulle wurde durch die heiße Zone geschoben.

Transportmenge: >90%

Produkt aus der heißen Zone

polykristallines rotbraunes Pulver mit zum Teil rotbraunen Plättchen

Produkt aus der kalten Zone

rotbraune Plättchen, stark verwachsen

Ansatz T8**Produkt $TiSe_2$** **Quarzampulle**

Länge 50 mm

Durchmesser 14 mm

Einwaage

Ti 0.4652 g

Se 1.5348 g

Vorreaktion

1-Zonen Rohrofen

Mit 25 K/h auf 600 °C → 2d halten

Mit 25 K/h auf 900 °C → 2d halten

Mit -25 K/h auf RT

Produkt

sw/violettes polykristallines Pulver

Quarzampulle

Länge 128 mm

Durchmesser 18 mm

Einwaage $TiSe_2$ 2.0 g I_2 ~0.08 g**Transportreaktion**

1-Zonenofen mit bekanntem natürlichem Gradienten

Rate K/h	Heiße Zone	Kalte Zone	ΔT / K	Haltezeit
25	800	690	110	14 d
-1	200	90	110	

Ampulle wurde durch die heiße Zone geschoben.

Transportmenge: >90%

Produkt aus der heißen Zone

polykristallines rotbraunes Pulver mit zum Teil rotbraunen Plättchen

Produkt aus der kalten Zone

rotbraune Plättchen, stark verwachsen

Ansatz OG1**Produkt $TiSe_2$** **Quarzampulle**

Länge 150 mm

Durchmesser 6 mm

Einwaage

Ti 0.0603 g

Se 0.1928 g

I₂ ~0.04 g**Transportreaktion**

1-Zonenofen mit bekanntem natürlichem Gradienten

Rate K/h	Hieße Zone	Kalte Zone	ΔT / K	Haltezeit
25	800	640	160	14 d
-15	600	480	120	1 d
-25	400	310	90	

Ampulle wurde durch die heiße Zone geschoben.

Transportmenge: >90%

Produkt aus der heißen Zone

polykristallines rotbraunes Pulver mit zum Teil rotbraunen Plättchen

Produkt aus der kalten Zone

rotbraune Plättchen, kaum verwachsen

Ansatz OG2**Produkt NbS₂****Quarzampulle**

Länge 200 mm

Durchmesser 6 mm

Einwaage

Ti 0.1184 g

Se 0.0820 g

I₂ ~0.04 g**Transportreaktion**

1-Zonenofen mit bekanntem natürlichem Gradienten

Rate K/h	Heiße Zone	Kalte Zone	ΔT / K	Haltezeit
25	700	560	140	14 d
-15	500	390	110	1 d
-25	400	310	90	

Ampulle wurde durch heiße Zone geschoben.

Transportmenge: >90%

Produkt aus der heißen Zone

polykristallines goldgelbes Pulver

Produkt aus der kalten Zone

silbrige bis goldgelbe trigonale Bipyramiden

Die Volumenmaterialien der Chromtelluride und Cr_4TiSe_8 wurden durch Hochtemperatursynthesen in Quarzampullen hergestellt. Die elementaren Edukte wurden im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen, die Ampulle auf $p < 5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert und mit einem Knallgasbrenner verschlossen.

Produkt CrTe_3 **Quarzampulle**

Länge 60 mm

Durchmesser 14 mm

Einwaage

Cr 0.3578 g

Te 2.6417 g

Gesamteinwaage 3.0 g

Temperung

1-Zonen Rohrofen

Mit 50 K/h auf 300 °C → 1d halten

Mit 5 K/h auf 450 °C → 4d halten

Mit -5 K/h auf RT

Produkt

graues polykristallines Pulver

Produkt Cr_2Te_3 **Quarzampulle**

Länge 60 mm

Durchmesser 14 mm

Einwaage

Cr 0.6418 g

Te 2.3588 g

Gesamteinwaage 3.0 g

Temperung

1-Zonen Rohrofen

Mit 50 K/h auf 300 °C → 1d halten

Mit 5 K/h auf 450 °C → 4d halten

Mit -5 K/h auf RT

Produkt

graues polykristallines Pulver

Produkt Cr_4TiSe_8 **Quarzampulle**

Länge 60 mm

Durchmesser 14 mm

Einwaage

Cr 0.7030 g

Ti 0.1618 g

Se 2.1352 g

Gesamteinwaage 3.0 g

Temperung

1-Zonen Rohrofen

Mit 100 K/h auf 1000 °C → 10d halten

Mit -100 K/h auf RT

Produkt

graues polykristallines Pulver

Die Filme wurden in Form von alternierenden Schichten aus Chrom und Tellur abgeschieden. Das Chrom wurde aus einem Elektronenstrahlverdampfer *EFM3* der Firma *Omicron* verdampft, das Tellur aus einer Knudsenzelle der Firma *Oxford* bei 400°C. Als Substrat wurden Siliziumwafer verwendet, welche im ersten Schritt mit Chrom bedampft wurden, da der Haftkoeffizient von Tellur auf Silizium bei der Bedampfung zu gering ist. Es wurden danach 326 alternierende Schichten aus Tellur und Chrom für ein System aufgebracht. Ein Dünnschichtdiffusionspaar hat dabei eine Dicke von 20-40 Å.

Film	$p_{\text{Rezipient}} / \text{mbar}$	$\text{Flux}_{\text{E-beam}} / \mu\text{A}$	t_{Cr} / s	$T_{\text{Knudsenz.}} / ^\circ\text{C}$	t_{Te} / s
OR2	$2.3 \cdot 10^{-8}$	0.98	100	400	80
OR6	$1.1 \cdot 10^{-8}$	1.01	100	400	80
OR7	$1.1 \cdot 10^{-8}$	1.00	100	400	80
OR8	$6.2 \cdot 10^{-9}$	1.00	100	400	85
OR25	$1.8 \cdot 10^{-8}$	1.00	100	450	100
OR29	$6.2 \cdot 10^{-8}$	1.00	100	400	100
OR30	$1.8 \cdot 10^{-8}$	1.00	100	400	115
OR31	$1.2 \cdot 10^{-8}$	1.00	100	400	135
OR34	$3.9 \cdot 10^{-9}$	1.00	100	400	135

11 Anhang Teil B

Literaturliste

- ¹ F. R. Gamble, F. J. Di Salvo, R. A. Klemm, T. H. Geballe, *Science* (2), 168, 1970, 568-570.
- ² M. H. Maaren, G. M. Schaeffer, *Phys. Lett.*, 20, 1966, 131-131.
- ³ O. Pena, P. Rabu, A. Meerschaut, *J. Phys. Condens. Matter*, 3, 1991, 9929-9940.
- ⁴ C. S. McEwen, D. J. St. Julien, P. P. Edwards, M. J. Sienko, *Inorg. Chem.*, 24, 1985, 1656-1660.
- ⁵ W. G. Fisher, M. J. Sienko, *Inorg. Chem.*, 19, 1980, 39-43
- ⁶ K. Motizuki, Y. Nishio, M. Shirai, N. Suzuki, *Physica B*, 219/220, 1996, 83-85.
- ⁷ T. Schneider, Z. Gedik, S. Ciraci, *Z. Phys. B: Condens. Matter Quanta*, 83, 1991, 313-322.
- ⁸ W. Higemoto, I. Watanabe, K. Nagamine, S. Kuroda, K. Takita et al., *Physica B*, 289/290, 2000, 400-403.
- ⁹ P. K. Mishra, G. Ravikumar, T. V. Rao, V. C. Sahni, S. S. Banerjee et al., *Physica C*, 340, 2000, 65-70.
- ¹⁰ M. -O. Andre, M. Polichetti, H. Pastoriza, P. H. Kes, *Physica C*, 338, 2000, 179-188.
- ¹¹ Z. I. Xiao, E. Y. Andrei, P. Shuk, M. Greenblatt, *Physica C*, 341/348, 2000, 1163-1164.
- ¹² A. M. Troianovski, J. Aarts, P. H. Kes, *Physica B*, 280, 2000, 225-226.
- ¹³ S. V. Dordevic, D. N. Basov, R. C. Dynes, E. Bucher, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 64, 2001, 161103-17.
- ¹⁴ W. P. F. A. M. Omloo, F. Jellinek, *J. Less-common metals*, 20, 1970, 121-129.
- ¹⁵ S. F. Meyer, R. E. Howard, G. R. Stewart, J. V. Acrivos, T. H. Geballe, *J. Chem. Phys.*, 62, 11, 1975, 4411-4419.
- ¹⁶ J. M. Voorhoeve, N. Van den Berg, M. Robbins, *J. Solid State Chem.*, 1, 1970, 134-137.
- ¹⁷ P. R. Sarode, *Phys. Status Solidi (a)*, 98, 1986, 391-397.
- ¹⁸ D. C. Dahn, R. R. Haering, *Solid State Comm.*, 44, 1, 1982, 29-32.
- ¹⁹ F. W. Boswell, A. Prodan, J. M. Corbett, *Phys. Stat. Sol.*, 85, 1976, 591.
- ²⁰ K. Motizuki, N. Suzuki, *J. Phy. Chem. Solids*, 57/6-8, 1996, 1091-1096.
- ²¹ K. Miwa, H. Ikuta, H. Hinode, T. Uchida, M. Wakihara, *Soild State Chemistry*, 125, 1996, 178-181.
- ²² D. C. Dahn, J. F. Carolan, R. R. Haering, *Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 33(8), 1986, 5214-20.
- ²³ Y. Kanzaki, M. Konuma, O. Matsumoto, *Physica B+C*, 105(1-3), 191, 205-208.
- ²⁴ V. A. Kulbachinskii, *USSR. Fizika Tverdogo Tela*, 33(3), 1991, 698-701.
- ²⁵ R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, M. S. Whittingham, F. R. Gamble, *Inorg. Chem.*, 14, 1975, 1691-1696.
- ²⁶ R. R. Chianelli, M. B. Dines, *Inorg. Chem.*, 14, 10, 1975, 2417-2421.
- ²⁷ J. R. Dahn, R. R. Haering, *Solid State Comm.*, 40, 1981, 245-248.
- ²⁸ J. R. Dahn, D. C. Dahn, R. R. Haering, *Solid State Comm.*, 42, 3, 1982, 179-183.
- ²⁹ M. B. Dines, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, 287-292.
- ³⁰ F. J. DiSalvo, D. E. Moncton, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B*, 14, 1976, 4321-4328.
- ³¹ R. H. Friend, *Rev. Chim. Miner.*, 19, 1982, 467-484.
- ³² F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, *Science (NY)*, 174, 1971, 493-497.
- ³³ A. S. Golub, Yu. Novikov, M. E. Pin, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 36, 1987, 432-436.
- ³⁴ T. Hibma, *J. Solid State Chem.*, 34, 1980, 97-106.
- ³⁵ M. Inoue, H. P. Hughes, A. D. Yoffe, *Advances in Physics*, 38, 5, 1989, 565-604.
- ³⁶ W. B. Johnson, W. L. Worrel, *Synthetic Metals*, 4, 1982, 225-248.
- ³⁷ H. Martinez, C. Auriel, S. F. Matar, G. Pfister-Guillouzo, *J. Electron Spectrosc. & Relat. Phenom.*, 87, 1997, 19-30.
- ³⁸ C. S. McEwen, M. J. Sienko, *Ann. Chim. Fr.*, 7, 1982, 433-443.
- ³⁹ W. R. McKinnon, R. R. Haering, *Solid State Ionics*, 1, 1980, 111-120.
- ⁴⁰ W. R. McKinnon, *Solid State Chemistry*, 1, 1981, 181-194.

Literaturliste

- 41 D. W. Murphy, F. J. DiSalvo, G. W. Hull, J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.*, 15, 1, 1976, 17-21.
- 42 M. Molitor, W. Müller-Warmuth, H. W. Spieß, R. Schöllhorn, *Z. Naturforsch.*, 38a, 1983, 237-246.
- 43 A. S. Nagelberg, W. Worell, *J. Solid State Chem.*, 38, 1981, 321-334.
- 44 Y. Onuki, R. Inada, S. Tanuma, S. Yamanaka, H. Kamimura, *Physica B+C*, 108, 1981, 1037-1038.
- 45 Y. Onuki, R. Inada, S. Tanuma, S. Yamanaka, H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Japan*, 51, 3, 1982, 880-887.
- 46 B. M. L. Rao, R. W. Francis, *J. Phys. Chem. Solids*, 37, 1976, 345.
- 47 I. Samaras, S. I. Saikh, C. Julien, M. Balkanski, *Science and Engineering*, B3, 1989, 209-214.
- 48 R. Schöllhorn, E. Sick, A. Lerf, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, 1005-1012.
- 49 B. G. Silbernagel, M. S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, 29-36.
- 50 B. G. Silbernagel, M. S. Whittingham, *J. Chem. Phys.*, 64, 9, 1976, 3670-3673.
- 51 T. Uchida, K. Hohiro, H. Hinode, M. Wakihara, M. Taniguchi, *Mat. Res. Bull.*, 22, 1987, 935-942.
- 52 M. S. Whittingham, F. R. Gamble, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, 363-372.
- 53 M. S. Whittingham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1974, 328-329.
- 54 O. Zhou, J. E. Fischer, K. S. Liang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 44, 1991, 7243-7247.
- 55 M. S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, 1681-1690.
- 56 G. Taralunga, S. Fesnic, L. D. Bobos, Cs. Bolla, L. Oniciu, *Chemia*, 44(1-2), 1999, 287-294.
- 57 Y. -S. Kim, Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, *Jap. J. Appl. Phys. Part 1*, 37(12A), 1998, 6440-6445.
- 58 A. Schellenberger, W. Jägermann, C. Pettenkofer, Y. Tomm, *Ionics*, 1(2), 1995, 115-124.
- 59 F. Mendizabal, R. Contreras, A. Aizman, *J. Phys: Condensed Matter*, 9(14), 1997, 3011-3021.
- 60 R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, B. M. L. Rao, *J. Solid State Chem.*, 29, 1979, 323-337.
- 61 S. M. Clark, J. S. O. Evans, D. O'Hare, C. J. Nuttall, H. -V. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 809-810.
- 62 J. S. O. Evans, S. J. Price, H. -V. Wong, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1998, 10837-10846.
- 63 J. S. O. Evans, S. Barlow, H. -V. Wong, D. O'Hare, *Adv. Mater.*, 7, 2, 1995, 163-166.
- 64 A. Honders, J. M. der Kinderen, A. H. van Heeren, J. H. W. de Wit, G. H. J. Broers, *Solid State Ionics*, 15, 1985, 265-276.
- 65 R. L. Kleinberg, B. G. Silbernagel, *Solid State Comm.*, 36, 1980, 345-348.
- 66 Y. Kuroiwa, T. Tamura, K. Ohshima, *J. Appl. Cryst.*, 31, 1998, 91-93.
- 67 J. Rouxel, *J. de chimie physique*, 83, 1986, 841-849.
- 68 E. Sandré, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.*, 88, 1990, 269-277.
- 69 K. West, S. Atlung, T. Jacobsen, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1982, 2875-2878.
- 70 H. Katzke, *Z. Kristallogr.*, 217, 2002, 127-130.
- 71 H. Katzke, *Z. Kristallogr.*, 217, 2002, 149-154.
- 72 D. O'Hare, J. S. O. Evans, A. Fogg, S. O'Brien, *Polyhedron*, 19(3), 2000, 297-305.
- 73 D. O'Hare, J. S. O. Evans, S. Price, *J. Chinese Chem. Soc.*, 45(5), 1998, 591-596.
- 74 W. Paulus, H. Katzke, R. Schöllhorn, *J. Solid State Chem.*, 96(1), 1992, 162-168.
- 75 U. Roeder, W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn, *J. Chemical Phys.*, 75(1), 1981, 412-17.
- 76 G. Ouvrard, S. Lemaux, Z. Wu, P. Gressier, J. Luitz, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*, 311, 1998, 805-810.
- 77 Z. Y. Wu, S. Lemaux, P. Moreau, P. Gressier, F. Lemoigno, G. Ouvrard, *J. Physique IV*, 7(C2), 1997, 257-258.
- 78 C. Wang, M. McKelvy, W. Glaunsinger, *J. Physical Chem.*, 100(50), 1996, 19218-19222.
- 79 P. Bernusset, Y. Jeannin, *Compt. Rend.*, 255, 1962, 2973-2974.
- 80 M. Chevreton, F. Bertaut, *Compt. Rend.*, 255, 1962, 1275-1277.
- 81 S. Brunie, M. Chevreton, *C. R. Acad. Sci.*, 274, 1972, 278-281.
- 82 K. C. Woo, F. C. Brown, W. L. McMillan, R. J. Miller, M. J. Schaffman, M. P. Sears, *Phys. Rev. B*, 14(8), 1976, 3242-3247.
- 83 F. Levy, H. -P. Vaterlaus, *Rev. Chim. Miner.*, 19, 1982, 633-647.
- 84 A. V. Mishchenko, I. V. Yushina, V. E. Fedorva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 33(2), 1988, 244-247.
- 85 A. F. J. Ruysink, F. Kadijk, A. J. Wagner, F. Jelinek, *Acta Crystallogr. B*, 24, 1968, 1614-1619.

Literaturliste

- 86 F. Jellinek, G. Brauer, H. Müller, *Nature*, 185, 1960, 376-377.
- 87 O. S. Rajora, A. E. Curzon, *J. Less-Common Met.*, 118, 1986, 117-122.
- 88 K. O. Klepp, H. Ipsen, *Monatsh. Chem.*, 110, 1979, 499-501.
- 89 H. Ipsen, K. O. Klepp, K. L. Komarek, *Monatsh. Chem.*, 111, 1980, 760-770.
- 90 M. Chevreton, thesis, University of Lyon, 1964.
- 91 A. F. Andressen, *Acta Chem. Scand.*, 17(5), 1963, 1335-1342.
- 92 M. Chevreton, E. F. Bertaut, F. Jellinek, *Acta Crystallogr.*, 16, 1963, 431.
- 93 I. Oftedal, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 128, 1927, 135-153.
- 94 M. Chevreton, M. Murat, E. F. Bertaut, *Colloq. Int. Centre Nat. Rech. Sci.*, 157, 1967, 49-53.
- 95 A. Berg, thesis, University of Oslo, 1950.
- 96 L. D. Dudkin, V. I. Vaidanich, *Voprosy Metallurgii i Fiziki Poluprovodnikov*, Akad. Nauk SSSR, Moscow, 1961, 113 (Proc. 4th All Union Conf. on Semiconductor Materials, 1961, Consultants Bureau, New York, 1963, 80-82.)
- 97 P. Gunia, Diplomarbeit, Gesamthochschule Siegen, 1979.
- 98 R. Viswanathan, thesis, University of Madras, 1991.
- 99 L. M. Doronina, V. S. Filatkina, S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.*, 3, 1967, 1482.
- 100 M. Chevreton, M. Murat, C. Eyraud, E. F. Bertaut, *J. Physique*, 24, 1963, 443.
- 101 V. A. Ivanova, D. Sh. Abdinov, G. M. Aliev, *Phys. Stat. Sol.*, 24, 1967, K145.
- 102 F. H. Wehmeier, E. T. Kreve, S. C. Abrahams, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, 2125.
- 103 M. Chevreton, B. Dumont, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 267, 1968, 884.
- 104 S. Ohta, Y. Adachi, T. Kaneko, M. Yuzuri, H. Yoshida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63, 1994, 2225.
- 105 Y. Adachi, M. Yuzuri, T. Kaneko, S. Abe, *J. Magn. Magn. Mater.*, 104-7, 1992, 887.
- 106 Y. Adachi, M. Ohashi, T. Kaneko, M. Yuzuri, Y. Yamaguchi, S. Funahashi, Y. Morii, *J. Phys. Soc. Jpn.* 63, 1994, 1548.
- 107 D. Babot, M. Chevreton, *J. Solid State Chem.*, 8, 1973, 166.
- 108 A. Hayashi, Y. Ueda, K. Kosuge, H. Murata, A. Asano, N. Watanabe, F. Izumi, *Solid State Chem.*, 67, 1987, 346.
- 109 Y. Ueda, K. Kosuge, M. Urabayashi, A. Hayashi, S. Kachi, S. Kawano, *J. Solid State Chem.*, 56, 1985, 263.
- 110 A. Maurer, G. Collin, *J. Solid State Chem.*, 34, 1980, 23.
- 111 T. Ohtani, R. Fujimoto, H. Yoshinaga, M. Nakahira, Y. Ueda, *J. Solid State Chem.*, 48, 1983, 161.
- 112 M. Wintenberger, G. Andre, J. Hammann, *J. Magn. Magn. Mater.*, 147, 1995, 167.
- 113 A. W. Sleight, T. A. Bither, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, 566.
- 114 M. Yuzuri, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 35, 1973, 1252.
- 115 S. Ohta, Y. Narui, M. Ohwatari, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65, 1996, 3084.
- 116 B. Sander, Dissertation, CAU Kiel, 2000.
- 117 W. Bensch, B. Sander, C. Näther, R. K. Kremer, C. Ritter, *Solid State Sciences*, 3(5), 2001, 559-568.
- 118 R. Francis, S. O'Brien, A. Fogg, P. Halasymani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 1002.
- 119 J. Hancock, J. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, 55, 74.
- 120 M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 1103.
- 121 M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 1940, 8, 212.
- 122 M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 177.
- 123 R. Walton, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 320.
- 124 A. Fogg, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 1771.
- 125 R. Thompson, *Zeolites*, 1992, 12, 680.
- 126 W. R. McKimmon, *Chemical Physics of Intercalations*, NATO ASI, Serie B, 1987, 181-194.
- 127 C. Umrigar, D. Ellis, D. Wang, H. Krakauer, M. Posternak, *Phys. Rev. B*, 1982, 26, 4395-50.
- 128 C. Underhill, T. Krapchev, M. S. Dresselhaus, *Synthetic Metals*, 2, 1980, 47-55.
- 129 N. Daumas, A. Hérol, *C. R. Acad. Sc. Paris C*, 268, 1969, 273 f.
- 130 H. Wagner, *Hydrogen in Metals I*, Eds. G. Alefeld and J. Volkl, Springer-Verlag, Berlin, 1978, 5-51.

Literaturliste

- ¹³¹ Selwyn et al, *Phys. Rev. B*, 33, 1986, 6405-14.
- ¹³² A. Weppner, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc: Electrochem. Science and Technology*, 125, 1, 1978, 7-14.
- ¹³³ A. Weppner, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc: High Ion Oxide Conduction*, 124, 10, 1977, 1569-1578.
- ¹³⁴ A. Weppner, R. A. Huggins, *Z. Phys. Chem.: Neue Folge*, 108, 1977, 105-122.
- ¹³⁵ A. Weppner, R. A. Huggins, *Proc. Sympos. Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, Eds: J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan, F. G. Will, Princeton, N. J., 1977.
- ¹³⁶ R. Gruehn, H. J. Schweizer, *Angew. Chemie*, 1983, 95, 80.
- ¹³⁷ L. Fister, T. Novet, C. A. Grant, D. C. Johnson, *Controlling Solid State Reactions via Rational Design of Superlattice Reactants*, Vol 2: Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids, JAI Press Inc., 1994.
- ¹³⁸ T. Novet, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 3398.
- ¹³⁹ R. B. Schwarz, W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 51, 415.
- ¹⁴⁰ E. J. Cotts, W. J. Meng, W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 57, 2295.
- ¹⁴¹ K. Lukoschus, S. Kraschinski, S. Herzog, W. Bensch, *Rev. Sci. Inst.*, 72, 4297-4299, 200.
- ¹⁴² A. R. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 1995.
- ¹⁴³ S. Kikkawa, H. Ohkura, M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.*, 22, 1337-1340, 1986.
- ¹⁴⁴ I. Oftedal, *Z. phys. Ch.*, 134, 301-310, 1928.
- ¹⁴⁵ A. Borghesi, Chen Chen-jia, G. Guizzetti, L. Nosenzo, E. Reguzzoni et al., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 33, 2422-2428, 1986.
- ¹⁴⁶ D. Huntley, M. J. Sienko, K. Hiebl, *J. Solid State Chem.*, 52, 233-243, 1984.
- ¹⁴⁷ P. Ehrlich, *Z. Anorg. Chem.*, 260, 1-18, 1949.
- ¹⁴⁸ S. N. Patel, A. A. Balchin, *Z. Kristallogr.*, 164, 1983, 273-278.
- ¹⁴⁹ J. Molenda, T. Bak, J. Marzec, *Phys. Status Solidi A*, 156, 1996, 159-168.
- ¹⁵⁰ H. Mueller, Dissertation, Freiburg i. Br., 1958, 21.
- ¹⁵¹ O. S. Rajora, A. E. Curzon, *Phys. Status Solidi A*, 99, 1987, 65-72.
- ¹⁵² A. Meerschaut, C. Deudon, *Mater. Res. Bull.*, 36, 2001, 1721-1728.
- ¹⁵³ L. M. Kulikov, L. G. Akselrud, A. A. Semenov-Kobzar, M. M. Antonova, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 27, 1991, 997-999.
- ¹⁵⁴ L. M. Kulikov, M. M. Antonova, A. A. Semenov-Kobzar, L. G. Akselrud, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 27, 1991, 993-997.
- ¹⁵⁵ D. C. Dahn, R. R. Haering, *Solid State Commun.*, 44, 1982, 29-32.
- ¹⁵⁶ L. M. Kulikov, A. A. Semenov-Kobzar, L. G. Akselrud, O. S. Koshel, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 25, 1989, 321-324.
- ¹⁵⁷ J. R. Gavarri, R. Mokrani, G. Vacquier, C. Boulesteix, *Phys. Status Solidi A*, 109, 1988, 445-454.
- ¹⁵⁸ O. S. Rajora, A. E. Curzon, *Phys. Status Solidi A*, 97, 1986, 65-76.
- ¹⁵⁹ V. E. Fedorov, A. V. Mishchenko, Y. B. Ustimenko, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 20, 1984, 935-939.
- ¹⁶⁰ Y. Ohno, K. Hirama, S. Nakai, C. Sugiura, S. Okada, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 16, 1983, 6695-6702.
- ¹⁶¹ V. L. Kalikhman, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 19, 1983, 957-962.
- ¹⁶² V. N. Naumov, F. S. Rakhmenkulov, V. E. Fedorov, A. V. Mishchenko, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 57, 1983, 18-20.
- ¹⁶³ V. N. Baumer, Z. E. Sik, M. A. Obolenskii, K. B. Chashka, *Sov. Phys.-Crystallogr. (Engl. Transl.)*, 31, 1986, 347-348.
- ¹⁶⁴ L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, 257-26.
- ¹⁶⁵ K. Koerts, *Acta Crystallogr.*, 16, 1963, 432-433.
- ¹⁶⁶ F. Kadijk, R. Huisman, F. Jelinek, *Rec. Trav. Chim.*, 83, 1964, 768-775.
- ¹⁶⁷ R. Kershaw, M. Vlasse, A. Wold, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, 1599-1602.
- ¹⁶⁸ E. Revolinsky, B. E. Brown, D. J. Beerntsen, C. H. Armitage, *J. Less-Common Met.*, 8, 1965, 63-72.
- ¹⁶⁹ A. S. Bolgar, Z. A. Trofimova, A. A. Yanaki, L. I. Kopylova, L. S. Zaletilo, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 23, 1987, 798-801.
- ¹⁷⁰ B. E. Brown, D. J. Beerntsen, *Acta Crystallogr.*, 18, 1965, 31-36.
- ¹⁷¹ J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, *Advances in Physics*, 24(2), 1975, 117-210.
- ¹⁷² J. T. Folinsbee, A. M. Simpson, M. H. Jericho, *Can. Mat. Res. Bull.*, 21(8), 1986, 961-969.

Literaturliste

- ¹⁷³ H. Lüthmann, Diplomarbeit, Uni Kiel, 2002.
- ¹⁷⁴ W. Bensch, O. Helmer, C. Nähter, *Mat. Res. Bull.*, 32, 1997, 305-318.
- ¹⁷⁵ S. Herzog, Dissertation, 2002, Kiel
- ¹⁷⁶ B. A. Movchan, A. V. Demchishin, *The physica of metals and metallography*, 28, 1969, 83-90.
- ¹⁷⁷ J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, 1974, 666-670.
- ¹⁷⁸ J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4, 1986, 3059-3065.
- ¹⁷⁹ R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol.*, A2, 1984, 500-503.