Justus-Liebig-Universität Fachbereich 07 Institut für Angewandte Physik Heinrich-Buff-Ring 16 35392 Gießen



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

## Dr. rer. nat.

- • ----

Untersuchung elektromechanischer Oberflächeneigenschaften von Ionenleitern mittels einer neu entwickelten Methode der Rasterkraftmikroskopie

vorgelegt von:

M. Sc. Sebastian Badur

2021



### 1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden elektromechanische Oberflächenverformungen mit Hilfe einer für die elektrochemische Verformungsmikroskopie entwickelten neuen Methode der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Bei dieser im Kontaktmodus betriebenen Methode wird mittels Bandanregung eine elektromechanische Oberflächenverformung der Probe hervorgerufen, sodass die Schwingung der Oberfläche wiederum den Federbalken anregt. Die gleichzeitig auftretenden kapazitiven Kräfte zwischen Hebelarm und Probe verdecken dabei allerdings den wesentlich kleineren elektromechanischen Anteil zur Schwingungsamplitude. Die Beseitigung des elektrostatischen Anteils gilt daher als die bedeutendste Herausforderung in der quantitativen elektrochemischen Verformungsmikroskopie. Mittels der vorgestellten Methode gelingt schließlich die Überwindung dieser Herausforderung. Zur Anregung werden zwei verschiedene Frequenzregime getrennt genutzt: Erst wird die Kontaktresonanz direkt angeregt, dann folgt eine hochfrequente Anregung, die mit der Kontaktresonanzfrequenz amplitudenmoduliert ist. In beiden Fällen schwingt der Federbalken in Resonanz, um die nur wenige Pikometer kleine Oberflächenschwingung zu verstärken. Die so erhaltenen Resonanzamplituden bei zwei verschiedenen Anregungsfrequenzen können bei verschiedenen Gleichspannungen miteinander verglichen werden, um den elektrostatischen Anteil vollständig zu eliminieren und zusätzlich noch die Frequenz- und Spannungsabhängigkeit der auftretenden Oberflächenverformung zu charakterisieren. Beispielsweise nimmt die durch elektrochemische Diffusion begrenzte Vegard-Verformung reziprok proportional zur Wurzel der Anregungsfrequenz ab. Zusätzlich werden Simulationen zur Hebelarmschwingung aufgestellt und mit den Messwerten zu verglichen, um die Oberflächenverformung, von der Schwingungscharakteristik des Hebelarms befreit, quantifizieren zu können. Als Modellsysteme werden die piezoelektrischen Verformungen auf einem SiO<sub>2</sub>-Piezosimulator, auf periodisch polarisiertem LiNbO<sub>3</sub> und auf einer Lithium-Ionen leitenden Glaskeramik untersucht. Außerdem werden elektrochemisch verursachte Vegard-Verformungen auf den Kathodenmaterialien LiCoO2 und Cu2Mo6S8 untersucht. Auf der Glaskeramik und Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> werden zudem temperaturabhängige Messungen durchgeführt.

### 1 Abstract

In this work, surface strain caused by electromechanics is observed with a novel method of atomic force microscopy, that is developed for the electrochemical strain microscopy. Driven in contact mode, in this method an electromechanic surface strain is caused on the sample by band excitation, therefore the surface oscillation in turn excites the cantilever. At the same time, capacitive forces between cantilever and sample occur and thus conceal the significantly smaller electromechanical contribution to oscillation amplitude, though. Therefore, getting rid of the electrostatic contribution is considered to be the most important challenge in quantitative electrochemical strain microscopy. This challenge is successfully overcome via the method presented, ultimately. For excitation two different frequency regimes are used, separately: Firts, the contact resonance is excited directly, after that a high frequency excitation, that is amplitude modulated with the contact resonance frequency, follows. In both cases the cantilever oscillates in resonance in order to enhance the small surface oscillation, that is being just a few picometer. The resonance amplitudes obtained at two different excitation frequencies this way can be compared against each other at different DC voltages, in order to totally eliminate the electrostatic contribution and additionally characterize the frequency- and voltage-dependency of the occuring surface strain. For example, the Vegard-strain limited by electrochemical diffusion decreases reciprocal proportional to the square root of excitation frequency. Additionally, simulations regarding the cantilever oscillation are made, to be compared with the values from measurements, that enable the quantification of surface strain, relieved from the oscillation characteristics of the cantilever. As model systems the piezoelectric strain on a SiO<sub>2</sub>-piezo-simulator, a periodically poled LiNbO<sub>3</sub> and a lithium ion conducting glass ceramics are studied. Additionally, the electrochemical induced Vegard-strain on the cathode materials LiCoO<sub>2</sub>, NiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> are studied. Additionally, temperature dependent measurements are made on the glass ceramics and on Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>.

# Inhaltsverzeichnis

1	Zus	ammei	nfassung	2		
2	Syn	ıbolver	zeichnis	6		
3	Übe	rblick	der Thesis	8		
4	Selt	ostständ	digkeitserklärung	9		
5	Mikroskopische Prozesse im Ionen-Akkumulator					
	5.1	Aktue	lle Forschung an Batteriezellen	11		
	5.2	Ursac	he und Form des Ladungstransports	14		
	5.3	Vegar	d-Regel: Elektrochemische Oberflächenverformung	19		
6	Theorie der Rasterkraftmikroskopie					
	6.1	Funkt	ionsweise des Kontaktmodus	25		
		6.1.1	Bestimmung des Ausbreitungswiderstands	26		
		6.1.2	Die Bedeutung der Elektrostatik	28		
	6.2	Elektrostatische Messmethoden				
	6.3	Piezokraftmikroskopie				
	6.4	Elektrochemische Verformungsmikroskopie				
		6.4.1	Messprinzip Prävalenz	35		
		6.4.2	Messprinzip Remanenz	36		
	6.5	Verscl	niedene Anregungsarten	38		
		6.5.1	Einzelfrequenzanregung – Lock-In	38		
		6.5.2	Zweifrequenzanregung – DART	39		
		6.5.3	Bandanregung – BE	41		
7	Entwicklung einer neuen Differenzmessmethode – DBRE					
	7.1	Theoretisches Modell der Kompensation				
	7.2	Auswertung des Biegeresonanzverhaltens				
	7.3	Beschreibung der Simulationen zum Modell    4				
	7.4	Defini	tion und Bedeutung der beiden Differenzkanäle	50		

8	Anv	vendur	1g der neuen Messmethode	55
	8.1	Exper	imenteller Aufbau	55
	8.2	Verifiz	zierung mit dem Referenzmaterial SiO <sub>2</sub> $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	58
	8.3	Abgle	ich zur klassischen PFM auf PPLN	62
	8.4 Anwendung in der PFM auf Batteriematerial LICGC			64
		8.4.1	Beschreibung und Bedeutung von LICGC	64
		8.4.2	Experimente auf LICGC	65
	8.5	Anwe	ndung in der ESM auf Referenzmaterial $Cu_2Mo_6S_8$	74
		8.5.1	Anwendung der Differenzmethode	75
		8.5.2	Abschätzung des Ladungstransferwiderstandes	80
		8.5.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie	82
	8.6	Anwe	ndung in der ESM auf Batteriematerial $LiCoO_2$	91
		8.6.1	Beschreibung und Bedeutung von LiCoO <sub>2</sub>	91
		8.6.2	Anwendung der Differenzmethode auf $\text{LiCoO}_2\ \ldots\ \ldots\ \ldots$	92
9	Fazi	t zum	Erfolg der Differenzmethode	96
10	Dan	ksagui	ng	100
11	1 Technische Dokumentation			
12	Lite	ratur		109

2 S	ymbolverzeichnis	k	Steifigkeit des Federbalkens
		$k_{\mathrm{B}}$	Boltzmann-Konstante
$A_0$	Antriebsamplitude	H	Länge der Spitze
A <sub>elstat</sub>	elektrostatischer Anteil an der	h	Dicke der Probe
cistat	Schwingungsamplitude	$j_{ m e}$	elektrische Stromdichte
$A_{\rm HF}$	Antriebsamplitude bei HF-	$j_{ m i}$	ionische Stromdichte
	Anregung	l	Länge des Federbalkens
$A_{\rm NF}^+$	Antriebsamplitude bei NF-	$m_{ m H}$	Masse des Federbalkens
	Anregung mit positiver Gleich-	$m_{\rm S}$	Masse der Spitze
	spannung	$N_{\rm a}^-$	lokale Akzeptor-Konzentration
$A_{\rm NF}^{-}$	Antriebsamplitude bei NF-	$N_{\rm a0}^-$	Akzeptor-Konzentration im
	Anregung mit negativer Gleich-		Gleichgewicht
	spannung	$N_{\rm d}^+$	lokale Donator-Konzentration
$A(\omega)$	Schwingungsamplitude	$N_{\rm d0}^+$	Donator-Konzentration im
$a_{\mathrm{f}}$	frequenzbezogener Parameter		Gleichgewicht
$a_l$	mittl. Sprunglänge	n	lokale Elektronenkonzentration
$a_{\rm v}$	spannungsbezogener Parameter	$n_0$	Elektronenkonzentration im
C	Kapazität		Gleichgewicht
$c_{ijkl}$	Tensor der elastischen Steifigkeit	p	lokale Lochkonzentration
$D_{\rm a}$	ambipolarer Diffusionskoeffizi-	$p_0$	Lochkonzentration im Gleichge-
	ent		wicht
$D_{\rm e}$	elektrischer Diffusionskoeffizi-	$\tilde{q}_{ijkl}$	Tensor der Elektrostriktion
	ent	Q	Güte des harmonischen Oszilla-
$D_{\rm i}$	ionischer Diffusionskoeffizient		tors
$d_{kl}$	Verformungstensor	q	Last
$d_{11}$	Amplitude der lokalen vertikalen	r	Ortsvektor, Ursprung Spitze
	Oberflächenausdehnung	$r_1$	Richtung aufwärts
E	Elastizitätsmodul	$r_2$	Richtung Federbalken
$E_{\rm A}$	Aktivierungsenergie	$r_3$	Richtung orthogonal
e	Elementarladung	$r_{ m D}$	Debye-Abschirmradius
$F_{\rm N}$	Normalkraft auf Spitze		
f	Frequenz der Anregung		

6

$r_{\rm K}$	Radius der Kontaktfläche		
$r_{\rm S}$	Radius der Spitze		
$R_{\rm e}$	elektrischer Widerstand		
$R_{\rm i}$	ionischer Widerstand		
T	Temperatur		
t	Zeit		
$U_0$	effektiver Gleichspannungsan-		
	teil der Kontaktspannung		
$U_{\rm AC}$	Amplitude der Wechselspan-		
	nung		
$U_{\rm CPD}$	Kontaktpotentialdifferenz		
$U_{\rm DC}$	Gleichspannungsanteil der An-		
	regung		
$U_t$	zeitlicher Spannungsverlauf		
$u_{n\omega}$	n-te Spektralkomponente des		
	Spannungsquadrats		
w	Breite des Federbalkens		
z	Verbiegung des Federbalkens		
Z	Valenz des Ions		
$\tilde{Z}$	Impedanz des Kontakts		
$eta_{ij}^{\mathrm{a}}$	Vegard-Tensor für Akzeptoren		
$eta_{ij}^{\mathrm{d}}$	Vegard-Tensor für Donatoren		
$\gamma_{ijkl}$	Tensor der flexoelektrischen		
	Verspannung		
$\Delta U$	maximaler Spannungsbereich		
	Laser-Signalverstärker bei		
	Auslenkung		
$\epsilon$	Permittivität		
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante		

 $\eta$  Dämpfungsfaktor

- $\eta_{\rm e}$  Beweglichkeit der Elektronen
- $\eta_{\mathrm{i}}$  Beweglichkeit der Ionen
- $\lambda$  Wellenlänge des Lasers
- $\tilde{\mu}_{e}$  elektrochemisches Potential der Elektronen
- $\tilde{\mu}_{i}$  elektrochemisches Potential der Ionen
- $\nu^0$  Sprungfrequenz
- $\phi \qquad$ elektrisches Potential
- $\omega \qquad {\rm Kreisfrequenz} \ {\rm der} \ {\rm Anregung}$
- $\sigma_{\rm amb}$   $\,$  ambipolare Leitfähigkeit
- $\sigma_{\rm e}$ elektrische Leitfähigkeit
- $\sigma_{\rm i}$ ionische Leitfähigkeit
- $\sigma_{ij}$  lokaler Spannungstensor
- $\Theta \quad \mbox{Trägheit des Federbalkens in} \\ \mbox{Schwingrichtung}$
- $\theta_{\rm H}$  Neigung des Federbalkens
- $\theta_{\rm P}$  lokale Neigung der Probe
- $\Xi_{ij}^{\rm C} \quad \mbox{Deformationspotential-Tensor} \\ \mbox{der Elektronen im Leitungsband}$
- $\Xi_{ij}^{\rm V} \qquad {\rm Deformations potential-Tensor} \\ {\rm der \; Elektronen \; im \; Valenzband}$
- $\zeta$ flächennormierte Kontaktkapazität

## 3 Überblick der Thesis

Diese Arbeit findet ihre Motivation in der Forschung an Methoden zur Untersuchung von Batteriematerialien. Daher werden in Abschnitt 5 zunächst die für diese Arbeit relevanten aktuellen Forschungsgebiete skizziert. Anschließend findet sich eine theoretische Beschreibung des Ladungstransports in Gemischtleitern, um damit die Vegard-Verformung beschreiben zu können, welche als primäre Messgröße dienen soll.

In Abschnitt 6 wird dann zur Einordnung der präsentierten Forschungsergebnisse näher auf die Rasterkraftmikroskopie, die große Problematik des Einflusses elektrostatischer Kräfte, verschiedene Mikroskopiemethoden – darunter die elektrochemische Verformungsmikroskopie – und Anregungsarten eingegangen.

Die entwickelte Differenzmessmethode ist in Abschnitt 7 detailliert vorgestellt und untersucht. Deren Anwendung und Vergleich zur Literatur findet sich dann im Experimentalteil in Abschnitt 8.

## Literaturverweis in eigener Sache

Folgende der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen, sowie dazugehörige (teilweise veränderte) Abbildungen sind in meinen wissenschaftlichen Publikationen erschienen: Die Vorstellung der neuen Methode, sowie Messungen auf der ionenleitenden Glaskeramik und Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, in ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 8, 7397-7405 am 17.07.2020 ([BRG<sup>+</sup>20], https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00989), betrifft Abbildungen 8, 11, 16, 19, 24, 25, 27, 30, 31. Als Urheber dieser Werke räume ich ausschließlich dem Verlag vertraglich spezielle Nutzungs- und Verbreitungsrechte derselben ein. Außerdem die temperaturabhängigen Messungen auf Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, in Scientific Reports 11, 18133 (2021) am 13.09.2021 ([BRC<sup>+</sup>21], https://doi.org/10.1038/s41598-021-96602-2), betrifft Abbildungen 4, 13, 29, 33, 34, 38. Ich gestatte als Urheber dieser Werke dem Verlag die Veröffentlichung unter der Lizenz CC-BY-4.0.

## 4 Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der "Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis" niedergelegt sind, eingehalten.

## 5 Mikroskopische Prozesse im Ionen-Akkumulator

Der Nobelpreis für Chemie 2019 würdigt die Verdienste von John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham und Akira Yoshino für deren Forschung, die schließlich zur Realisierung der bedeutenden Lithium-Ionen-Batterien geführt hat, welche heutzutage in vielen Einsatzbereichen etabliert sind [Fer19]. Die immer weiter steigende Anzahl an mobilen Elektrogeräten, allen voran Mobiltelefone und Elektrofahrzeuge und auch Pufferspeicher zur Sektorenkopplung für regenerative Energie haben in den vergangen Jahren die Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie enorm beschleunigt. Dabei wird der Bedarf an Akkus voraussichtlich sogar noch weiter steigen, um beispielsweise den zukünftigen Anforderungen an Nachhaltigkeit in Energieerzeugung und -verbrauch gerecht zu werden. Der enorme Leistungssprung, den die Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie im Vergleich zur Vorgängertechnologie gebracht hat, hat die Entstehung einiger moderner Anwendungen, die als Schlüsseltechnologien für nachhaltige Energiewirtschaft angesehen werden können, sogar überhaupt erst möglich gemacht [WBX18].

Der wiederaufladbare Ionen-Akkumulator ist prinzipiell aus zwei Elektroden und einem Elektrolyten aufgebaut (Abbildung 1). Um Kurzschlüsse zu vermeiden wird zur physischen Trennung der beiden Elektroden häufig ein poröser Elektrolyt-getränkter Separator eingesetzt. Die Zellspannung ist vom chemischen Potentialunterschied bei Reduktion der ionischen Spezies in beiden Elektroden bestimmt [Ram19]. Beim Entladen fließen die Elektronen von der negativen Anode über den Verbraucher zur positiven Kathode. Gleichzeitig wird das Ladungsgleichgewicht durch die von der Anode durch den Elektrolyten zur Kathode bewegenden Ionen eingehalten. Zum Laden wird bei umgedrehter Spannung unter Energiezufuhr der Ladungstransport umgekehrt. Lithium ist, als das leichteste Metall mit geringer Massendichte und hohem Drang zur Oxidation, zur vorherrschenden ionischen Spezies befunden. In Kathode und Anode müssen die Lithium-Ionen reversibel interkalierbar sein.

Im modernen Lithium-Ionen-Akkumulator liegen die Ladungsträger überall als Ionen vor. Das bedeutet es findet Interkalation und keine chemischen Reaktionen statt, sodass der Ein- und Ausbau der Ionen wesentlich schneller ist und auch eine besse-





Abbildung 1: Entladevorgang eines Lithium-Ionen-Akkumulators. Die Lithium-Ionen wandern aus der Anode durch den Elektrolyten in die Kathode. Dabei fließen die Elektronen über die Stromableiter durch den Verbraucher von der Anode zur Kathode. Kathode und Anode sind durch einen Separator voneinander getrennt.

re Zyklenstabilität erreicht wird. Das derzeit häufig verwendete Kathodenmaterial  $\text{LiNi}_w \text{Mn}_x \text{Co}_y \text{O}_z$  hat eine Schichtenstruktur, die auch bei Inter- und Dekalation der Lithium-Ionen stabil ist [NWLY15]. Als Anodenmaterial wird typischerweise Graphit (anstatt metallischem Lithium, aus Sicherheitsgründen) verwendet, zwischen dessen Schichten die Lithium-Ionen eingelagert werden.

### 5.1 Aktuelle Forschung an Batteriezellen

Bei der Entwicklung neuartiger Batteriezellen gilt es, in Anbetracht des Einsatzzwecks die verschiedenen Leistungsparameter gegeneinander abzuwägen [EME<sup>+</sup>11, Tar10]. Nicht alle Leistungsparameter lassen sich gleichzeitig optimieren, da sie teilweise gegenläufig sind. Abbildung 2 skizziert eine solche Multiparameteroptimierung, welche die in der aktuellen Entwicklung besonderen Schwerpunkte der Kostenreduktion und Energiedichte, ohne in anderen Bereichen Einbußen in Kauf nehmen zu müssen, zeigt. Die Kosten pro gespeicherter Energie gelten als der wichtigste Pa-



JLU Gießen

**Abbildung 2:** Aus [FT19]. Multiparameteroptimierung einer Batterie. Die Parameter der aktuellen Technologie ist in rot dargestellt, eine mögliche Weiterentwicklung gestrichelt. Ideal wäre die gleichzeitige Optimierung aller Leistungsparameter, in blau.

rameter für die wirtschaftliche Entwicklung neuer Weiterentwicklungen. Aber für die mobilen Anwendungsbereiche sind auch möglichst hohe Energiedichten bezüglich Volumen oder Gewicht relevant. Aktuelle Forschungsschwerpunkte sind nach [FT19] im Folgenden dargestellt:

Von der *theoretischen Beschreibung* der Parameter einer Batterie, insbesondere bezüglich mikroskopischem Aufbau und nanoskopischer Attribute, erhofft man sich ein besseres Verständnis über makroskopische Auswirkungen vom Zusammenspiel der grundlegenden Prozesse [XTSS18, OSW<sup>+</sup>04b], auch um genaue Vorhersagen über neue Materialien oder Strukturen treffen zu können. Außerdem sind die Ursachen von Degradation und deren Zusammenhang zur Lebensdauer ein aktuelles Forschungsgebiet.

Der *Ersatz von Kobalt in der Kathode* ist aufgrund dessen problematischer Verfügbarkeit ein besonders stark gefördertes Forschungsgebiet, sowohl an den Instituten, wie auch in der Industrie. Als Ersatz für das bisher etablierte Kathodenmaterial LiCoO<sub>2</sub> [Oza94, ATK96, SOH96, CZW<sup>+</sup>07] werden zahlreiche Alternativen untersucht, von denen trotz gewisser Kompromisse aus finanziellen Gründen bereits einige in Anwendung sind. Wichtigste Alternativmaterialien sind LiNi<sub>w</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>z</sub> [LFC<sup>+</sup>16, JSG19, KRC<sup>+</sup>17, LP15b] mit unterschiedlichem Kobaltgehalt, oder die Kobalt-freien LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> [GGZ<sup>+</sup>14, AIL<sup>+</sup>16] und LiFePO<sub>4</sub> [YWZ<sup>+</sup>11, WS12, FI08, SRB<sup>+</sup>09].

12

Der *Ersatz von Lithium*, ebenfalls aufgrund der schlechten Verfügbarkeit in Anbetracht des hohen Bedarfs, ist für Spezialanwendungen interessant. Die Ionen sollten aber ein möglichst niedriges Gewicht und nach Reduktion eine große Differenz im elektrochemischen Potential zwischen Kathode und Anode haben und gleichzeitig innerhalb der Zelle chemisch stabil sein. Als Kandidat wird Fluor betrachtet, in dieser Arbeit wird zudem (aus anderen Gründen) das Kathodenmaterial Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> für Magnesium oder Kupfer untersucht.

Die *Steigerung der Kapazität der Anode* stellt eine besonders wichtige Herausforderung dar, da sich die Anode bei Interkalation um bis zu 200 % ausdehnen kann, was wesentlich zur Degradation beiträgt und schließlich zum Versagen der Batterie führt.

Der *Einsatz von Festelektrolyten* sorgt für erhöhte Gerätesicherheit, sodass der Aufbau für noch höhere Energiedichten weiter optimiert werden kann [TA01]. Mit den noch gängigen Flüssigelektrolyten drohen bei zu kleinen Strukturen Kurzschlüsse oder zumindest Verlust der Energiedichte wegen mechanischer oder chemischer Instabilität des Elektrolyten, oder wegen der Ausbildung (Dentrite) von metallischem Lithium bei kleinsten Überspannungen. Bei Festelektrolyt-Materialien müssen derzeit besonders noch die Leitfähigkeiten gesteigert werden, außerdem ergibt sich die neue Herausforderung der Grenzflächenoptimierung.

Die elektrochemische Verformungsmikroskopie – als Gegenstand dieser Dissertation – ermöglicht den Einblick in Diffusionskoeffizienten und -zeiten in nanoskopischer Auflösung. Außerdem können die Auswirkungen von Alterungsprozessen durch Zyklisierung auf die elektrochemischen Eigenschaften auf der Nanoskala untersucht werden [LRIK15]. Auch bei der Suche nach Akkumulatormaterialien können deren unterschiedlichen makroskopischen Eigenschaften zu Unterschieden auf der Nanoskala korreliert werden, um ein fundiertes Verständnis für weitere Entwicklungen zu schaffen.

#### 5.2 Ursache und Form des Ladungstransports

Im Gemischtleiter können sich die Elektronen und Ionen (mit Valenz Z) durch elektrochemische Diffusion mit deren jeweiligen Diffusionskoeffizient  $D_e$ , bzw.  $D_i$  entlang dem jeweiligen Konzentrationsgradienten (Ficksches Gesetz) und durch Migration im elektrischen Feld  $\phi$  bewegen, was die Teilchenstromdichten

$$-\boldsymbol{j}_{e} = D_{e}\boldsymbol{\nabla}n(\boldsymbol{r}) - e\eta_{e}n\boldsymbol{\nabla}\phi(\boldsymbol{r})$$
(1)

$$-j_{i} = D_{i} \nabla N_{d}^{+}(\boldsymbol{r}) + Z e \eta_{i} N_{d}^{+} \nabla \phi(\boldsymbol{r})$$
(2)

mit der Beweglichkeit der Elektronen  $\eta_e$  und Ionen  $\eta_i$  am Ort r bewirkt [PZC<sup>+</sup>10, TMU<sup>+</sup>14]. Im Gleichgewicht sind die Konzentrationen für Donatoren  $N_{d0}^+$ , für Akzeptoren  $N_{a0}^-$ , für Elektronen  $n_0$  und Löcher  $p_0$ . Die Konzentrationsgradienten werden durch den Abfall eines elektrischen Potentials innerhalb des Gemischtleiters hervorgerufen (z.B. an einer Seite  $U_{DC}$ , gegenüberliegende Seite Masse), sodass sich die lokalen Konzentrationen für Donatoren  $N_d^+$ , Akzeptoren  $N_a^-$ , Elektronen n und Löcher p ergeben. Durch den Ladungstransport wird der Konzentrationsgradient entsprechend der jeweiligen Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}_{\mathbf{e}} = 0 \tag{3}$$

$$\frac{\partial N_{\rm d}^+}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}_{\rm i} = 0 \tag{4}$$

mit der Zeit t ausgeglichen.

Häufig werden die Betrachtungen zum Ladungstransport in Gemischtleitern analog zu Halbleitern beschreiben. Die Ionen kann man sich dafür bildlich als bewegliche Donatoren im Kristall vorstellen, die aufgrund ihrer Ladung Drift-Bewegungen entsprechend dem elektrischen Potential ausführen. Dabei sollte man beachten, dass hier die Atome der beweglichen Spezies einfach als Ionen bezeichnet werden und auch wenn in modernen Kathodenmaterialien die Atome der beweglichen Spezies stets in ionisierter Form vorliegen, ist (im Gleichgewicht) deren Ladung lokal durch Valenzelektronen ausgeglichen und das Kathodenmaterial insgesamt ladungsneutral. In diesem Bild wird der ionische Ladungstransport vom ionischen Konzentrationsgradienten bestimmt, denn die Änderung der Ionenkonzentration lautet somit:

$$\frac{\partial N_{\rm d}^+}{\partial t} = \boldsymbol{\nabla} \cdot \left( D_{\rm i} \boldsymbol{\nabla} N_{\rm d}^+(\boldsymbol{r}) - Z e \eta_{\rm i} N_{\rm d}^+(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{\nabla} \phi(\boldsymbol{r}) \right)$$
(5)

Tatsächlich ist der Ladungstransport im Gemischtleiter komplexer und noch nicht vollständig verstanden [LRIK15], setzt sich aber aus Diffusion und Migration zusammen [Dar49, Har31]. Durch elektrische und ionische Konzentrationen verursachte Potentialverschiebungen und Gitterparameteränderungen modifizieren die Energiebarrieren für ambipolare Diffusion, wodurch die ambipolare Diffusion auch stark von der Kristallstruktur abhängt.

Der Zusammenhang zwischen Beweglichkeit der Ladungsträger und Diffusionskoeffizient ist durch die Nernst-Einstein-Beziehung gegeben:

$$D_{\rm e} e = \eta_{\rm e} k_{\rm B} T , \qquad D_{\rm i} Z e = \eta_{\rm i} k_{\rm B} T$$
(6)

Man beschreibt die ionische Diffusion als thermisch aktivierte Sprünge (Temperatur T, Aktivierungsenergie  $E_A$ ) über die Entfernung  $a_l$  der Störstellen zueinander, unter Berücksichtigung der Sprungfrequenz  $\nu^0$  [Meh07]:

$$D_{\rm i} = a_l^2 \nu^0 \exp(\frac{-E_{\rm A}}{k_{\rm B}T}) \tag{7}$$

In der Zeit zwischen den Sprüngen befinden sich die Ionen in den Störstellen, da diese lokale Potentialminima darstellen. »Störstellen« können Punktdefekte und Zwischengitteratome, Gitterversetzungen, oder auch Korngrenzen sein, wie sie in polykristallinen und vor allem in amorphen Materialien definitionsgemäß besonders häufig vorkommen. Manche perfekte Einkristalle sind somit erst nach der Einbringung von Störstellen für den ambipolaren Transport geeignet. Aber auch bei den gängigen polykristallinen Kathodenmaterialien wird die Veränderung der Diffusionseigenschaften bei Dotierung untersucht [LSQ<sup>+</sup>17, HWJ<sup>+</sup>16, OSW<sup>+</sup>04a].

Durch die thermisch aktivierte ionische Diffusion können die Ionen geringe Energiebarrieren überwinden, um zufällig in benachbarte Einheitszellen oder andere Potentialminima zu diffundieren. Die Valenzelektronen folgen dieser Diffusionsbewegung zwecks Einhaltung der Ladungsneutralität. Existiert ein elektrochemisches Potentialgefälle, dann besitzt die ambipolare Diffusion bis zum Potentialausgleich eine Vorzugsrichtung, was einen *gleichgerichteten* Ladungstransport beider Ladungsträger bedeutet. So kann auch ohne vollständige galvanische Zelle ein ambipolarer Ladungstransport in Kathodenmaterialien stattfinden. Das elektrochemische Potential ist allerdings auch durch die Ladungsträger selbst beeinflusst, sodass beispielsweise die Sättigung erreicht werden oder ein Elektronenstrom Ionenbewegungen begünstigen kann. Die Elektronen können entweder zwecks Ladungsausgleich der ionischen Diffusion folgen, oder sich als Quasiteilchen, der Fermi-Verteilung entsprechend aktiviert, unter Einhaltung der Ladungsneutralität im Kristall bewegen.

Auf der Nanoskala sind die Diffusionspfade von der Kristallstruktur vorgegeben [HI03, SSS<sup>+</sup>18]. Ist die ionische Spezies wesentlich kleiner als die Gitteratome, so können nicht nur Leerstellen und Defekte, sondern auch Zwischengitterplätze durch ionische Diffusion eingenommen werden [IF14, PZC<sup>+</sup>10]. Aufgrund der polykristallinen Struktur makroskopischer Kathoden sind deren Transportpfade inhomogen verteilt und der ambipolare Ladungstransport wird in diesen Materialien von Grenzflächen-effekten dominiert.

In den polykristallinen bis amorphen Festelektrolyten ist der Ionentransport ebenfalls defektgetrieben [ZTY<sup>+</sup>18], die elektrische Leitfähigkeit hingegen möglichst niedrig. Deren Einsatzzweck entsprechend wandern die Ionen im Festelektrolyten zur Herstellung eines Gleichgewichts des chemischen Potentials zu einer der Elektroden.

Ein in dieser Arbeit wichtiger Fall ist der Metall-Gemischtleiter-Übergang, der im Folgenden näher betrachtet werden soll. Die Kontaktierung der gemischtleitenden Kathode mit einer metallischen Elektrode (oder später der Spitze) bewirkt analog zu Halbleitern bei ausreichender Schichtdicke auch eine Bandverbiegung im Kathodenmaterial (Abbildung 3b). Neben den chemischen Potentialen der beweglichen Spezies in beiden Materialien bestimmt die angelegte elektrische Spannung die Größe



**Abbildung 3:** Aus [MEB<sup>+</sup>12]. **(a)** Raumladungszone im Halbleiter unterhalb der metallischen Spitze und einer dielektrischen Zwischenschicht. **(b)** Bandverbiegung im Halbleiter mit Donator- und Akzeptorniveaus nach Angleichen der chemischen Potentiale.

der Raumladungszone und darüber die Anzahl der Ladungsträger an der Grenzfläche. Für ein Gleichgewicht muss das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}_{e}$  der Elektronen als durchtretende Spezies im Gemischtleiter und Metall identisch sein. Das elektrochemische Potential ist im Metall aufgrund der im Vergleich zum Gemischtleiter ungleich größeren Anzahl mobiler Ladungsträger als konstant anzusehen. Weil die am Metall angelegte Spannung das elektrochemische Potential verschiebt, kann mit ihr Einfluss auf den ambipolaren Ladungstransport genommen werden. Die Metall-Gemischtleiter-Grenzfläche ist elektronenleitend und ionenblockierend, weshalb das elektrochemische Potential im Gemischtleiter durch Elektronenfluss dem im Metall angepasst wird [MEB<sup>+</sup>12]. Wie bei Halbleitern muss dafür an der Grenzfläche eine Raumladungszone entstehen (Abbildung 3a) und eine Bandverbiegung bewirken. Der Gemischtleiter strebt aber die Ladungsneutralität an: Die Diffusion der Ionen in Richtung der mit Elektronen angereicherten Zone ist durch das Energiepotential bevorzugt [RAS<sup>+</sup>20, SHFH19]. Es sind also immer beide Spezies zusammen unterhalb der Grenzfläche entweder angereichert oder verarmt. Während der Annäherung ans Gleichgewicht tritt die gleichgerichtete ambipolare Diffusion in der Strombilanz auf [Mai13], anschließend ist aber der Ionenstrom gestoppt und es tragen nur noch Tunnelprozesse der Elektronen zum Ladungstransport bei. Dem Ausgleich kann mit dem

Debye-Abschirmradius  $r_{\rm D}$  eine typische Zeitkonstante

$$\tau = \frac{r_{\rm D}^2 Z e}{\eta_{\rm e} k_{\rm B} T} \tag{8}$$

zugewiesen werden, die häufig durch die Diffusionsbewegung der Ionen als langsamere Spezies bestimmt ist. Dann ist der ambipolare Ladungstransport diffusionsbegrenzt und von der Frequenz der angelegten elektrischen Spannung abhängig.

Die elektrische Stromdichte

JLU Gießen

$$\boldsymbol{j}_{\mathbf{e}} = \frac{\sigma_{\mathrm{e}}}{e} \boldsymbol{\nabla} \tilde{\mu}_{\mathrm{e}}$$
(9)

und die (gleichgerichtete) ionische Stromdichte (mit dem elektrochemischen Potential der Ionen  $\tilde{\mu}_i$ )

$$\boldsymbol{j}_{\mathbf{i}} = -\frac{\sigma_{\mathbf{i}}}{eZ} \boldsymbol{\nabla} \tilde{\mu}_{\mathbf{i}}$$
(10)

sind über die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_e$  bzw. ionische Leitfähigkeit  $\sigma_i$  gegeben [Rie03] (elektrischer Widerstand  $R_e$ , ionischer Widerstand  $R_i$ ). Damit lässt sich die ambipolare Leitfähigkeit [WL96]

$$\sigma_{\rm amb} = \frac{\sigma_{\rm e}\sigma_{\rm i}}{\sigma_{\rm e} + \sigma_{\rm i}} \tag{11}$$

eines Gemischtleiters bestimmen, die entsprechend vom langsameren Transportprozess begrenzt wird (ambipolarer Diffusionskoeffizient  $D_{\rm a}$ ).

Befinden sich Metall und Gemischtleiter aber nicht direkt im Kontakt, beziehungsweise wenn keine elektrische Leitfähigkeit gegeben ist, dann können die Elektronen die Grenzfläche nicht überqueren und deren Anreicherung führt stattdessen zur Bildung einer Doppelschicht. Auch bei reinen (elektrisch isolierenden) Ionenleitern wie Separatoren oder (Fest-)Elektrolyten, wird das Potential durch Bildung einer Doppelschicht ausgeglichen (Helmholtzschicht im Elektrolyten) [KMSR10].

### 5.3 Vegard-Regel: Elektrochemische Oberflächenverformung

Als Vegard-Ausdehnung wird die Verformung des Gemischtleiters beschrieben, die durch die Änderung der Gitterparameter hervorgerufen wird, welche vom stöchiometrischen Anteil der ionischen Spezies bestimmt sind (Abbildung 4). Ein lokales Ungleichgewicht in der Ionenkonzentration verursacht durch die geänderten Gitterparameter eine lokale mechanische Verspannung im Kristall, zu dessen Entspannung die Verformung auftritt. Unterhalb einer metallischen Spitze dehnt/zieht sich ein im Kontakt stehender Gemischtleiter (seinem Vegard-Tensor entsprechend) im Bezug zur angelegten Spannung lokal aus/zusammen [MET<sup>+</sup>11].

Unter Vernachlässigung der Beziehung von Diffusion zu Verspannung geben Morozovska et al. [MEBK10] eine theoretische Beschreibung der elektrochemischen Oberflächenverformung, inklusive frequenzabhängiger Betrachtung. Sie beschreiben den Verspannungstensor als [MEB<sup>+</sup>12]

$$\sigma_{ij}(\boldsymbol{r}) = c_{ijkl}d_{kl}(\boldsymbol{r}) + \left(\Xi_{ij}^{C}\left(n(\boldsymbol{r}) - n_{0}\right) + \Xi_{ij}^{V}\left(p(\boldsymbol{r}) - p_{0}\right) - \beta_{ij}^{a}\left(N_{a}^{-}(\boldsymbol{r}) - N_{a0}^{-}\right) - \beta_{ij}^{d}\left(N_{d}^{+}(\boldsymbol{r}) - N_{d0}^{+}\right)\right) - \gamma_{ijkl}\frac{\partial^{2}\phi}{\partial r_{k}\partial r_{l}} + \tilde{q}_{ijkl}\frac{\partial\phi}{\partial r_{k}}\frac{\partial\phi}{\partial r_{l}}$$
(12)

mit dem Tensor der elastischen Steifigkeit  $c_{ijkl}$ , dem Verformungstensor  $d_{kl}$ , dem Deformationspotential-Tensor der Elektronen im Leitungsband  $\Xi_{ij}^{C}$  und Valenzband  $\Xi_{ij}^{V}$ , dem Vegard-Tensor für Donatoren  $\beta_{ij}^{d}$  und Akzeptoren  $\beta_{ij}^{a}$ , dem Tensor der flexoelektrischen Verspannung  $\gamma_{ijkl}$  und dem Tensor der Elektrostriktion  $\tilde{q}_{ijkl}$ . Die Verspannung verursacht eine Verformung gemäß dem Tensor  $d_{kl}(\mathbf{r})$ , die später als Messgröße dient. Dabei ist das kristallographische Referenzgitter die Gleichgewichtsbedingung, bei Abwesenheit des elektrischen Feldes, sodass keine Verformung auftritt:  $n(\mathbf{r}) = n_0$ ,  $p(\mathbf{r}) = p_0$ ,  $N_a^-(\mathbf{r}) = N_{a0}^-$ ,  $N_d^+(\mathbf{r}) = N_{d0}^+$ .

Die resultierende elektrochemische Verformung gleicht dabei die mechanische Verspannung aus, sodass  $\partial \sigma_{ij}(\mathbf{r})/\partial r_i = 0$ . Außerdem gelten die Randbedingungen  $\sigma_{1i}(r_1 = 0, r_2, r_3) = 0$  am Spitze-Probe-Kontakt und  $d_{1i}(r_1 = h, r_2, r_3) = 0$  am Probe-Gegenelektrode-Kontakt. Beide Elektroden sind Elektronen-leitend und ionenblockierend.

19



Abbildung **4:** Vegard-Verformung am Beispiel von Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Durch ambipolaren Transport (braune Pfeile) zum Ausgleich des elektrochemischen Potentials wird **Cu-Ionenkonzentration** die bestimmt. Je nach Stöchiometrie wird der Kristall dann unterschiedlich verspannt (orange Pfeile). Das Messen der Verformung ermöglicht Rückschlüsse auf den ambipolaren Transport.

Zur Näherung wird die sogenannte Entkopplungsnäherung verwendet, in der zunächst das elektrische Potential und die Verteilung der mobilen Ladungsträger von allen elastischen Verformungsbeiträgen entkoppelt berechnet werden, inklusive Vegard-Verspannung, Elektrostriktion, Flexoelektrik oder Piezoelektrik. Die resultierende Verformung wird dann anhand des entkoppelten Potentials mit überraschender Genauigkeit bestimmt [BB12]. Mit den Abkürzungen

$$\xi^{\rm C} = \left(\Xi_{11}^{\rm C} - \frac{\gamma_{1111}e}{\epsilon\epsilon_0}\right), \quad \xi^{\rm V} = \left(\Xi_{11}^{\rm V} + \frac{\gamma_{1111}e}{\epsilon\epsilon_0}\right) \tag{13}$$

$$\mu^{a} = \left(\beta_{11}^{a} + \frac{\gamma_{1111}Ze}{\epsilon\epsilon_{0}}\right), \quad \mu^{d} = \left(-\beta_{11}^{d} + \frac{\gamma_{1111}Ze}{\epsilon\epsilon_{0}}\right)$$
(14)

und der Permittivitä<br/>t $\epsilon$ ergibt sich daraus unterhalb der Spitze die Oberflächen<br/>ausdehnung

$$d_{11}(r_1 = 0) \approx \int_0^h \frac{\mathrm{d}r_1}{c_{1111}} \left( \xi^{\mathrm{C}} \left( n(r_1) - n_0 \right) + \xi^{\mathrm{V}} \left( p(r_1) - p_0 \right) \right)$$

20

$$\rangle\rangle - \mu^{a} \left( N_{a}^{-}(r_{1}) - N_{a0}^{-} \right) + \mu^{d} \left( N_{d}^{+}(r_{1}) - N_{d0}^{+} \right) + \tilde{q}_{1111} \left( \frac{\partial \phi(r_{1})}{\partial r_{1}} \right)^{2} \right).$$
(15)

Die Gesamtverformung ist also das Integral über die Summe aus den Produkten der Verformungskonstanten des Deformationspotentials, der Vegard-Ausdehnung und der Flexoelektrik mit deren jeweiligen Änderung in den Ladungsträgerkonzentrationen, sowie der quadratisch auf das elektrische Feld reagierenden Elektrostriktion.

Wir betrachten wieder den Fall, dass der Gemischtleiter auf einer Metall-Elektrode aufgebracht ist und mit einer metallischen Spitze sondiert wird. Da beide Elektroden ionenblockierend sind, ist die Gesamtladung der Donatoren im Gemischtleiter konstant:  $\int_0^h (N_d^+(r_1) - N_{d0}^+) dr_1 = 0$ . Folgerichtig bestimmt die Beweglichkeit der Ionen, ob sie über Vegard-Verformung zur Oberflächenausdehnung beitragen können. Sonst würden die Vegard-Terme aus Gleichung 15 herausfallen und übrig blieben nur die Verformung über das Deformationspotential der Elektronen im Valenzband, weil sich deren Gesamtladung über Stromfluss in die Elektroden ändern kann.

Bei periodischen elektrischen Potentialen sind zusätzlich die Relaxationszeiten zu beachten [ZLCS20]. Die dynamische Verformung hängt von der Mobilität der Ionen und Elektronen ab, und die Diffusionstiefe in das effektiv vom Spannungsabfall betroffene Volumen der Tiefe  $h/r_{\rm D}$  ist frequenzabhängig. Damit ist die frequenzabhängige Ausdehnung

$$d_{11}(r_{1}=0) \approx \frac{1}{2} \int_{0}^{\frac{h}{r_{D}}} \frac{dr_{1}}{c_{1111}} \left( \xi^{C} \left( \frac{n(r_{1}) - n_{0}}{n_{0}} \right) + \mu^{d} \left( \frac{N_{d}^{+}(r_{1}) - N_{d0}^{+}}{n_{0}} \right) + \frac{\tilde{q}_{1111} k_{B} T}{\epsilon \epsilon_{0}} \left( \frac{\partial \phi(r_{1})}{\partial r_{1}} \right)^{2} \right).$$
(16)

Die effektive Diffusionstiefe wird von der Diffusionsrate  $\eta_i r_D^2/\eta_e D_i$  bestimmt [MEB<sup>+</sup>12], was bedeutet, dass die Vegard-Verformung maßgeblich vom *ionischen Diffusionsko*-

effizienten und der Anregungsfrequenz abhängt, sofern  $D_i \ll D_e$ . Anschaulicher als Gleichung 16 ist die Abhängigkeitsnäherung [BJM<sup>+</sup>10]

$$d_{11}(r_1 = 0) \propto U_{\rm AC} \sqrt{\frac{D_{\rm i}}{\omega}} \tag{17}$$

nach welcher mit zunehmender Diffusionsgeschwindigkeit und höherer Diffusionszeit (was der inversen Frequenz entspricht) die Vegard-Verformung zunimmt, weil ein größeres Volumen von der Verspannung betroffen ist, und umgekehrt. Diese Näherung gilt für den Fall, dass der Ladungstransport durch Diffusion begrenzt ist, ansonsten entfällt die Wurzel [MEBK10] und zusätzlich muss der Ladungstransferwiderstand als limitierender Faktor berücksichtigt werden. Die Verformung steigt zudem (auf flachen Oberflächen) selbst bei höheren Spannungen linear mit der Amplitude der angelegten Wechselspannung  $U_{AC}$ , weil die elektrische gegenüber der ionischen Leitfähigkeit keinen signifikanten Einfluss nimmt [TMU<sup>+</sup>14].

Da die Diffusion gemäß Gleichung 7 thermisch aktiviert ist, muss die Vegard-Verformung temperaturabhängig sein. Dies berücksichtigt, erhält man durch Ableiten der Gleichung 17 nach der inversen Temperatur den Ausdruck

$$E_{\rm A} = -2k_{\rm B}\frac{\partial\ln d_{11}(T)}{\partial\left(1/T\right)} \tag{18}$$

zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die ionische Diffusion aus der linearen Steigung der Vegard-Verformung im Arrheniusgraph. Dabei ist aus praktischen Gründen nicht der Diffusionskoeffizient, sondern die Messgröße Vegard-Verformung im Arrheniusgraphen aufgetragen, woraus der unübliche Faktor 2 in der Arrheniusgleichung 18 resultiert.

Die Lösung der Gleichung 16 beinhaltet gekoppelte partielle Differentialgleichungen, außerdem liegt eine weitere Entkopplungsnäherung zur Auflösung der rekursiven Abhängigkeit der Kontinuitätsgleichung von der Verformung nahe. Entsprechend setzt die Forschungsgruppe um Morozovska an diesem Punkt mit Finite-Elemente-Methoden zur Simulation der Oberflächenverformung an. Zwar sind nicht alle Materialparameter der hier eingesetzten Proben bekannt, qualitativ können aber dennoch



**Abbildung 5:** Aus [VSK<sup>+</sup>15]. Für eine  $U_{AC}$ -Anregung berechnete (a) Elektronenkonzentration und (b) Ionenkonzentration aufgetragen gegenüber dem Abstand zur Spitze (dimensionslose Einheiten). Die Kurven 1 bis 5 sind für aufeinander folgende Zeitpunkte berechnet. Die Ionenkonzentration an der Spitze oszilliert zwischen Anreicherung und Verarmung. Die Elektronenkonzentration folgt antizyklisch.

wichtige Erkenntnisse aus diesen Simulationen gewonnen werden:

Entscheidender Parameter ist die zeitlich und örtlich aufgelöste Ladungsträgerkonzentration im untersuchten Material. Abbildung 5 zeigt qualitativ den von Varenyk et al. simulierten Verlauf der Elektronen- und Ionenkonzentration [VSK<sup>+</sup>15]. An der Grenzfläche (in diesem Fall nicht leitfähig) ist eine Raumladungszone charakteristischer Tiefe ausgeprägt, darunter liegt eine doppelschichtähnliche Ladungsausgleichzone. Dort, wo die intrinsische Ionenkonzentration gesenkt ist, häufen sich bewegliche Elektronen zum Potentialausgleich an. In der Raumladungszone wechseln sich Verarmung und Anreicherung von Ionen zeitlich ab, wobei die beweglichen Ionen bei Anreicherung (bzw. Verarmung) in der Raumladungszone die darunterliegende Schicht verarmen (bzw. anreichern). Da die Materialverformung direkt durch die Ladungsträgerkonzentration bestimmt ist, ist gemäß dieser Simulation eine oszillierende Oberflächenverformung zu erwarten. Es gilt zu beachten, dass die Verformung sich durch die Doppelschicht teilweise selbst kompensiert, da die Ionen aufgrund der bei den eingesetzten Frequenzen eher geringen Diffusionstiefe die Potentialdifferenz nicht schnell genug ausgleichen können.



Abbildung 6: Aus [TMU<sup>+</sup>14]. Berechnete Oberflächenverformung gegenüber der (a) Anregungsfrequenz für verschiedene ionische Diffusionskoeffizienten und (b) zeitlich aufgelösten Anregungsspannung (nicht Amplitude) für verschiedene Anregungsfrequenzen.

Mit der Ladungsträgerkonzentration kann letztlich auch die Oberflächenverformung bestimmt werden. Tselev et al. haben unter anderem die Frequenz- und Spannungsabhängigkeit der lokalen Ausdehnung simuliert, siehe Abbildung 6 [TMU<sup>+</sup>14]. Die maximale Ausdehnung sinkt bei ansteigender Anregungsfrequenz schnell ab, was durch die abnehmende Diffusionstiefe der Ionen zu erklären ist. Entsprechend können bei höheren Diffusionsgeschwindigkeiten zur Beobachtung der Ausdehnung auch höhere Frequenzen verwendet werden, wobei die Verformung aber nie größer als im statischen Fall werden kann. Mit steigender Frequenz tritt wegen der Relaxationprozesse auch vermehrt Hysterese in der zeitlich aufgelösten Ausdehnung auf. Die maximale Ausdehnung ist im Gleichgewichtsfall zudem linear gegenüber der Anregungsspannung.

Weitergehende dynamische Betrachtungen der Diffusionspfade zeigen auf, dass die elektrochemische Verformung zur Korngröße korreliert und in hohem Maße von der kristallographischen Orientierung abhängt [CBKG11].

### 6 Theorie der Rasterkraftmikroskopie

Mit dem Rasterkraftmikroskop können Kräfte von  $10^{-12} - 10^{-8}$  N zwischen einer scharfen, an einem Federbalken (Cantilever) befestigten Spitze und einer Probenoberfläche gemessen werden [BQG86, MEC87].

### 6.1 Funktionsweise des Kontaktmodus

Im Kontaktmodus wird die Spitze in das Minimum des Oberflächenpotentials einer Probenstelle gebracht. Im Idealbild eines Atom-Atom-Kontakts beschreibt das Lennard-Jones-Potential die Abstandsabhängigkeit vom Potential [Cap16]. In größeren Abständen überwiegt die Anziehungskraft der Van-der-Waals-Kraft, während bei kleineren Abständen die Abstoßung durch Paulirepulsion dominiert. Änderungen im Abstand des Kontakts, wie sie bei Bewegung der Spitze über die Topographie der Probe auftreten können, machen sich durch eine Verschiebung des Potentialminimums bemerkbar.

Die Auslenkung oder Verbiegung des Federbalkens werden über einen Laser mit der Wellenlänge  $\lambda$  erfasst, während die Spitze das Oberflächenpotential der Probe abfährt. Im Kontaktmodus wird die Federbalkenaufhängung durch Piezomotoren über einen Regelkreis nachgeführt, sodass die statische Auslenkung oder Verbiegung den Sollwert beibehält. Üblich ist ein Vier-Segment-Dioden-System, bei dem ein Laserstrahl von der beschichteten Rückseite des Federbalkens auf eine aus vier Segmenten bestehende Fotodiode reflektiert wird. Dort kann über Bestimmung der Fotospannung der einzelnen Segmente die normale und laterale Verbiegung des Federbalkens errechnet werden. Ein Großteil der folgenden Messungen wurde hingegen mit einem Laser-Interferometer-System durchgeführt. Dabei befindet sich das Ende der Ferule einer Glasfaser wenige Vielfache der Wellenlänge mittig oberhalb des Federbalkens. Ein kleiner Anteil des Laserlichts wird dabei am Ende der Glasfaser aus und wird vom Federbalken zurück in die Glasfaser reflektiert, wo er dort mit dem direkt reflek-

tierten Laserlicht interferiert. In der Glasfaser ist die Intensität in Rückstreurichtung von der Interferenz der zwei unterschiedlich zurück gestreuten Strahlen, und damit von der (doppelten) Weglänge zwischen Ende der Ferule und Federbalkenoberseite abhängig. Mit dem Laser-Interferometer der Wellenlänge  $\lambda$  kann somit die Auslenkung des Federbalkens gemessen werden:

$$A = \frac{\lambda}{2\pi\Delta U} \tag{19}$$

Wobei  $\Delta U$  der maximalen Spannungshub ist, der (abhängig vom Ferule-Balken-Abstand) bei Auslenkung des Federbalkens nach dem Signalverstärker gemessen wird.

#### 6.1.1 Bestimmung des Ausbreitungswiderstands

JLU Gießen

Der Kontaktradius einer hemisphärischen Spitze mit dem Radius  $r_{\rm S}$  hängt von der Eindringtiefe der Spitze in die Probe ab und ist nach dem Hertz-Modell eine Funktion von Auflagekraft  $F_{\rm N}$  und Kontaktelastizität E [LOWJ97]:

$$r_{\rm K} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{r_{\rm S} F_{\rm N}}{E}} \tag{20}$$

Der Debye-Abschirmradius (für Gemischtleiter) [MEB+12]

$$r_{\rm D} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_{\rm B}T}{e^2 n_0}} \tag{21}$$

bestimmt die charakteristische Eindringtiefe des Potentials, das durch Ladungsabschirmung in der Probe abfällt. Das elektrische Potential ist nach der Poisson-Gleichung [TMU<sup>+</sup>14]:

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon \left(N_{\rm d}^+(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})\right)}$$
(22)

Das elektrische Feld ist unterhalb der Spitze hochgradig lokalisiert und erreicht dort Feldstärken von  $10^8 - 10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ . Entsprechend ist im Fall von Gemischtleitern er-

26



**Abbildung 7:** Verlauf und Reichweite des Kontaktwiderstands im Vergleich zum Spitzenradius. (a) Seitlicher Schnitt, Stärke von  $R_0$  als Farbhelligkeit, (b)  $R_0$  gegen den Abstand zur Spitze. Über den zweifachen Spitzenradius (orange eingefärbter Bereich) fällt 75 % des Widerstands ab.

wartungsgemäß der Gradient der Elektronen- und Ionenkonzentration direkt an der Grenzfläche unterhalb der Spitze am größten (vergleiche Abschnitt 5.3, Abbildung 5b).

Der Widerstand der Kontaktfläche ist [FM96, NBBR09, AHF<sup>+</sup>03]

$$R = \frac{1}{2\pi r_{\rm K}\sigma} \,. \tag{23}$$

JLU Gießen

Der Kontaktwiderstand nimmt rasch mit zunehmendem Abstand ab und erreicht in einer einfachen Betrachtung bei dem doppelten Spitzenradius bereits 25 % (Abbildung 7). Weil das angelegte Potential über den Kontaktwiderstand abfällt, werden elektromechanische Verformungen im betroffenen Bereich induziert. Bei einer Spitze mit 10 nm Radius betrifft dies am Beispiel von Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (Gitterparameter  $\approx 10$  Å [LGV<sup>+</sup>02]) in etwa lediglich eine Tiefe von 20 Einheitszellen.

Die Kontaktkapazität [MKS<sup>+</sup>14]

$$C = \pi r_{\rm K}^2 \cdot \zeta \tag{24}$$

ist das Produkt aus Kontaktfläche und der flächennormierten Kontaktkapazität  $\zeta$  (auch für eine eventuelle Doppelschicht).

#### 6.1.2 Die Bedeutung der Elektrostatik

Der Cantilever besitzt gegenüber der Probe die Kapazität C (siehe Abbildung 8). Zur Betrachtung von lokalen Probeneffekten wird daran die (zeitlich abhängige) Spannung  $U_t$  angelegt, welche über den lokalen Ausbreitungswiderstand unterhalb der Spitze abfällt. Der effektive Gleichspannungsanteil  $U_0 = U_{\rm DC} + U_{\rm CPD}$  ist aus Gleichspannung  $U_{\rm DC}$  und der Kontaktpotentialdifferenz  $U_{\rm CPD}$  zusammengesetzt. Es treten sowohl globale, als auch lokale elektrostatische Kräfte auf [JHS10], beide jeweils

$$F_{\text{elstat}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U_t^2$$
(25)

mit dem Kapazitätsgradienten  $\partial C/\partial z$ . Bei den vorgestellten Methoden werden einfache periodische Spannungen benutzt, wodurch die elektrostatische Kraft drei Spektralkomponenten erhält:

$$F_{\text{elstat}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left( u_{0\omega} + u_{1\omega} + u_{2\omega} \right)$$
(26)

Die  $n\omega$  stehen hier jeweils für den *n*-ten Teil der Anregungsfrequenz. Es ist  $0\omega$  die statische Komponente, die abhängig von  $u_{0\omega} = U_0^2$  zu einer statischen Verbiegung des Cantilevers führt und folglich nicht mit einem Resonanzverfahren gemessen wird. Dann ist  $1\omega$  die Kraftkomponente, welche mit der Anregungsfrequenz selbst auf den Cantilever wirkt. Liegt das Anregungssignal bei der Resonanzfrequenz, dann trägt die  $1\omega$ -Komponente als elektrostatischer Beitrag zur Cantilever-Schwingung in Resonanz bei. Zuletzt ist  $2\omega$  eine Kraftkomponente, die mit der doppelten Anregungsfrequenz wirkt. Um  $2\omega$  in Resonanz zu messen, wird daher bei halber Resonanzfrequenz angeregt, aber die Schwingung bei der Resonanzfrequenz selbst beobachtet.

Bei den einfachen periodischen Spannungen treten zwar immer alle drei Spektralkomponenten auf, sie sind im Frequenzspektrum aber getrennt [HAHP03, HPAH06]. Deshalb wird im folgenden nur noch jeweils die relevante Komponente betrachtet. Die Schwingungsamplitude in Resonanz steigt linear mit den jeweiligen Spannungen



**Abbildung 8:** Elektromechanisches Modell eines Federbalkens im Kontaktmodus. Eine Wechselspannung U liegt an der Kapazität C (global zwischen Federbalken und Probe, lokal zwischen Spitze und Probe) an. Die Probe reagiert mit dynamischer lokaler Oberflächenausdehnung  $a_{\text{ESM}}$  auf die angelegte Spannung (ionische Diffusion ist mit Pfeilen angedeutet). Elektrostatik und Probenschwingung versetzen den Federbalken in Schwingung z. Der Auflagepunkt der Spitze ist über ein mehrdimensionales Kelvin-Voigt-Modell beschrieben.

(bei sinusoider Anregung):

$$A_{\rm elstat} \propto U_0 U_{\rm AC}$$
 (27)

JLU Gießen

Die fundamentale Herausforderung: Die globale Elektrostatik dominiert das Resonanzverhalten des Cantilevers, ohne dabei sensitiv auf lokale Probeneigenschaften zu sein, weswegen sie die größte Herausforderung bei der Beobachtung lokaler elektromechanischer Effekte mit dem Kraftmikroskop ist [KDB<sup>+</sup>19]. In mittlerweile überholten Studien ist es sogar auch bereits zu Fehleinschätzungen bezüglich solcher Effekte gekommen.

Einige Ansätze wurden bereits entwickelt, um lokale elektromechanische Kräfte bei möglichst geringer Überlagerung durch Elektrostatik zu messen: Ein Ansatz ist es, den Cantilever möglichst weit von der Gegenelektrode entfernen, indem man beispielsweise am Rand der Probe misst [Lus15]. Damit kann der Anteil globaler Elektrostatik an der Resonanz grob halbiert werden. Das reicht zwar nicht zur Auflösung von Vegard-Effekten, lässt sich aber häufig mit anderen Ansätzen kombinieren. Ein anderer Ansatz ist es, ohne Gleichspannungsanteil messen, sodass die elektrostatische Amplitude auf Null fällt. Bisher genügt jedoch die Auflösung der kleinen Resonanzamplituden noch nicht aus, sodass bei diesem Ansatz üblicherweise kurz vor der Messung ein Spannungspuls angelegt wird (Abschnitt 6.4.2) – aber die auftretenden Relaxationseffekte machen die Interpretation solcher Messungen schwierig. In einem jüngeren Ansatz wird die Laserposition auf dem Cantilever exakt oberhalb des Auflagepunktes der Spitze platziert, sodass nicht die Cantilever-Verbiegung, sondern nur die Oberflächenverformung gemessen wird [LP15a, CLOP19]. Bei diesem Ansatz verhindert aber das Fehlen der Resonanzverstärkung neben anderen technischen Schwierigkeiten derzeit die Auflösung der winzigen Oberflächenverformung.

In Abschnitt 7 ist meine neue Messmethode beschrieben, mit welcher globale und lokale elektrostatische Beiträge auch mit einem konventionellem Messaufbau vollständig aus der Resonanzamplitude extrahiert werden können.

### 6.2 Elektrostatische Messmethoden

Im Kelvinsondenkraftmikroskop (KPFM) wird die leitfähige Spitze eines AFM als Kelvin-Sonde verwendet, um die Austrittsarbeit einer Probe oder die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und Probe auf der Nanoskala zu bestimmen. Die Spitze steht beim KPFM zwar nicht im Kontakt zur Probe, davon unabhängig treten aber die elektrostatischen Kräfte auf. Bei festem  $U_{AC}$  wird das  $U_{DC}$  gesucht, bei dem die Resonanzschwingung verschwindet, somit ist dann das  $U_{CPD}$  des jeweiligen Ortes bekannt (Gleichung 27). Dabei kann auch die Stärke der elektrostatischen Kräfte bestimmt werden, um deren Beitrag bei anschließenden Kontakt-Messungen abschätzen zu können [BJY<sup>+</sup>16].

Bereits bei KPFM treten in Abhängigkeit von Resonanzfrequenz und lokalem Oberflächenwinkel Cross-Talk-Effekte in der Amplitude auf [BPD<sup>+</sup>14]. Diese Effekte sind bei den im Kontakt betriebenen Messungen noch verstärkt und können so beispielsweise zur Abflachung der eigentlich linearen elektrostatischen  $A-U_{DC}$ -Abhängigkeit im Nulldurchgang führen (wie in Abbildung 23).

Bei der zeitaufgelösten elektrostatischen Spannungsspektroskopie (TDEFS) wird die Spitze einige Nanometer oberhalb der Probe in Schwingung versetzt, um Resonanzverschiebungen aufgrund Änderungen der wirkenden Kräfte zu beobachten [STF<sup>+</sup>04, SR09]. Diese Methode zeichnet sich durch die höchste bekannte Sensitivität auf eine lokale Kraftänderung aus und entspricht dem Vorgehen zum Erreichen atomarer Auflösung mit dem AFM im Nicht-Kontakt [HS05]. Bei der TDEFS wird zuvor noch ein Spannungspuls an die Spitze gelegt, um aus der zeitlichen Änderungscharakteristik der kapazitiven Kräfte Aussagen über die elektrochemischen Vorgänge (z.B. Diffusionskoeffizienten bei der Relaxation einer Doppelschicht) zu gewinnen.

### 6.3 Piezokraftmikroskopie

In der Piezokraftmikroskopie (PFM) wird an eine im Kontakt zu einer piezoelektrisch aktiven Probe stehende leitfähige AFM-Spitze eine Wechselspannung angelegt, um die Cantilever-Schwingung zu messen, die als Folge der Anregung durch die zur Spannung korrelierte piezoelektrische Oberflächenschwingung entsteht [Soe11, BSSG19, SBKJ15].

Die Piezokraftmikroskopie wird in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie häufig für Betrachtungen herangezogen, da bei beiden sehr ähnliche Messmethoden eingesetzt werden. Insbesondere die Federbalken-Mechanik und elektrostatischen Kraftbeiträge können aus der PFM in die ESM übernommen werden. Wichtige Beiträge stammen von Jesse et al., welche die verschieden Kraftbeiträge zur PFM, die Schwingungsdynamik des Federbalkens und die Frequenz- und Spannungsabhängigkeit der gemessenen Amplitude theoretisch beschrieben haben [JBK06a, BKSR16]. Im Fall von PFM treten nicht nur lokale und globale Elektrostatik auf, sondern auch der piezoelektrische Effekt als lokaler Kraftbeitrag [KGH<sup>+</sup>95, JS06], welcher in der Betrachtung von ESM durch die elektrochemischen Verformung ersetzt wird. Dabei wurde auch eine starke Abhängigkeit der Kontaktresonanzfrequenz von der Kontaktsteifigkeit festgestellt [JMK06], die wiederum durch morphologische und mechanische Eigenschaften bestimmt wird [KB02]. Selbst kleinste Änderungen in der Kontaktmechanik verursachen einen signifikanten Cross-Talk in der Schwingungsamplitude.

Kalinin et al. beschreiben die größten Kraftbeiträge, sowie deren Frequenzabhängigkeit detailliert anhand der PFM [KRJ06]. Dabei betrachten sie die lokale Mechanik unter Berücksichtigung von Normalkraft, Geometrie und Materialeigenschaften, sowie eine dreidimensionale Oberflächenverformung. Außerdem sind lokale und globale Elektrostatik und die frequenzabhängige Cantilever-Dynamik mit der Euler-Bernoulli-Gleichung zu berücksichtigen. Die Frequenzabhängigkeit des Piezoeffekts ist bei den hier betrachteten Fällen nicht signifikant [GA96, Dam97a, Dam97b]. Auch elektrostriktive Verformung kann (quadratisch zur Feldstärke) auftreten, sie schwingt allerdings mit dem doppelten der Anregungsfrequenz [NSY<sup>+</sup>97, COML14, CBX<sup>+</sup>01] und ist in Resonanz somit leicht von den anderen Beiträgen zu trennen. 32



Abbildung 9: Aus [LBRS17]. Prinzip der ESM: Die an der Spitze gegenüber der Probenunterseite angelegte Spannung ändert die lokale Konzentration der Ionen (grüne Punkte) im Gemischtleiter. Die nach der Vegard-Regel resultierende Oberflächenverformung wird über die Auslenkung des Hebelarms gemessen.

JLU Gießen

### 6.4 Elektrochemische Verformungsmikroskopie

Die elektrochemische Verformungsmikroskopie (ESM) ist die Anwendung der Rasterkraftmikroskopie auf elektrochemisch aktiven Proben, unter Ausnutzung der elektrochemisch hervorgerufenen Verformung der Oberfläche (Abbildung 8, 9) [SYJ<sup>+</sup>16].

Die ESM gilt als der vielversprechendste Ansatz zur nanoskopischen Auflösung von Ionendiffusion oder Prozessen, die damit in direktem Zusammenhang stehen. Erstmals im Jahre 2010 von Balke et al. vorgeschlagen [BJM<sup>+</sup>10, BJK<sup>+</sup>10], wurden mit dieser Methode in kurzer Zeit große Fortschritte auf dem Forschungsgebiet erzielt, die einen besseren Einblick in Ionendiffusion und Elektrochemie auf der Nanoskala ermöglichten. Die Forschergruppe zeigte, dass die Kopplung zwischen Li-Ionen-Konzentration und Gitterparameter mithilfe einer AFM-Spitze ausgenutzt werden kann, um Diffusionsprozesse zu beobachten. Dazu legten Sie ein Potential an die Spitze, um die Ionen reversibel unterhalb der Spitze im Material inter- und dekalieren zu lassen. Diese ersten Versuche wurden noch mit der Lock-In-Technik durchgeführt, bei der eine feste Anregungsfrequenz den Cantilever in Schwingung versetzt. Zwar führt das (wie in Abschnitt 6.5.1 detailliert ausgeführt) zu enormen Fehlern, die dort beobachteten Schwingungsamplituden suggerieren aber zumindest qualitativ, dass die Diffusion entlang verschiedener kristallographischer Orientierungen unterschiedliche Eigenschaften hat.

Die elektrochemische Verformungsmikroskopie hat sich schnell in der Anwendung auf Batteriematerialien etabliert [CBKG11, BKD<sup>+</sup>12, AIL<sup>+</sup>16]. Die elektrochemische Diffusion in den gemischtleitenden Kathodenmaterialien verursacht eine Vegard-Verformung unterhalb der AFM-Spitze [KBJ<sup>+</sup>11, ARS<sup>+</sup>18]. Neben der antreibenden Wechselspannung werden noch Gleichspannungspulse angelegt, um die Ionenkonzentration unterhalb der Spitze zu manipulieren. Die Schwingungsamplitude wird dann üblicherweise in Remanenz aufgenommen, um Elektrostatik zu vermeiden (siehe Abschnitt 6.4.2) [KKB<sup>+</sup>11].

Bei der ursprünglichen Form der ESM wird an die im Kontakt zur Probe stehende Spitze ein periodisches Potential angelegt, um die resultierende Vegard-Verformung als Messgröße zu detektieren [AGE<sup>+</sup>17]. Damit kann dann auch der ionische Diffusionskoeffizient mit hoher räumlicher Auflösung quantifiziert werden. Die ESM ist aber nicht nur auf Kathodenmaterialien beschränkt, denn es können auch andere Messgrößen herangezogen werden [JKA<sup>+</sup>12]:

Beim *Partikelwachstum* auf Festelektrolyten werden irreversibel unterhalb einer negativ geladenen Spitze Metallpartikel aufgetragen, um den Wachstumsprozess in zeitlicher Abhängigkeit zu Spannung, Strom, Topographie und Temperatur zu beobachten [KRY<sup>+</sup>13, AKKJ11, KCA<sup>+</sup>13]. Die Grenzspannung zur Erzeugung eines metallischen Partikels liegt nahe dem Reduktionspotential von der ionischen Spezies im Festelektrolyten zu Metall. Abhängig von der chemischen Stabilität des Festelektrolyten gegenüber dem Metall kann sich (z.B. bei LICGC) auch eine resistive Zwischenschicht ausbilden. Solche Untersuchungen gewähren Einblick in die nanoskopische Elektrochemie auf Festelektrolyten und fördern das Verständnis zur Verhinderung von Dentritenwachstum.

Die *Relaxationszeiten* von diffusionsbegrenzten elektrochemischen Phänomenen [Pro14], wie der Ausbildung von Doppelschichten in Festelektrolyten oder Vegard-Verformung in Kathodenmaterialien geben direkten Aufschluss über den Diffusionskoeffizient. Weil die nanoskalige Auflösung des Diffusionskoeffizienten die Korrelation zur Morphologie und Materialzusammensetzung ermöglicht, sind solche Untersuchungen für das Verständnis und die Entwicklung von Batteriematerialien interessant.

Weitere Techniken wurden entwickelt, um eine dreidimensionale Auflösung (vertikal, longitudinal, torsional) von Zeit- und Spannungsspektroskopie elektrochemischer Prozesse auf der Nanoskala zu ermöglichen [PBJK11], um Abhängigkeiten oder Begrenzungen der Prozesse vom elektrischen Potential zu erfassen, und um die Korrelation zwischen lokaler Energiedissipation der Schwingung zur elektrochemischen Migration zu beobachten [NLL<sup>+</sup>12]. Auch elektrische und ionische Ströme können in der ESM mit hoher lateraler Auflösung gemessen werden.

Zudem gibt es Anwendungsbeispiele von ESM auf vollständigen Batteriezellen, um die Elektrochemie in-situ bei Zyklisierung der Batterie zu beobachten [KB10, ZLZ13]. Dabei lässt sich beobachten, dass Vegard-Verformung, Materialsteifigkeit und maximale Entladekapazität der Zelle mit zunehmender Zyklisierung abnehmen.

Davon abgesehen sind grundsätzlich für ESM zwei etablierte Messprinzipien zu unterscheiden, wie nachfolgend beschrieben.

#### 6.4.1 Messprinzip Prävalenz

Beim Messen in Prävalenz erfolgt die Beobachtung der dynamischen elektrochemischen Oberflächenverformung insofern *direkt*, als die Cantilever-Verbiegung gleichzeitig mit den angelegten Spannungen aufgezeichnet wird. Die Vegard-Verformung resultiert aus den bereits diskutierten Zusammenhängen zwischen elektrischem Feld, Ionendiffusion und Vegard-Parameter. Beim Messen in Prävalenz sind die Zeitkonstanten für messtechnische Abläufe (meistens) irrelevant und der Diffusionskoeffizient der Probe hat nur Einfluss auf die Vegard-Verformung. Praktisch sind Diffusionskoeffizienten und Vegard-Parameter der Gemischtleiter aber zu klein, als dass ohne Gleichspannung noch eine Cantilever-Schwingung messbar wäre. Üblicherweise wird deswegen für ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis eine Gleichspannung angelegt, durch die sowohl ein (höherer) ionischer Konzentrationsgradient eingestellt wird, was die Vegard-Verformung verstärkt, als auch (höhere) elektrostatische JLU Gießen

Kräfte erzeugt, welche den Cantilever in eine unterstützende Schwingung versetzen. Die Beiträge der Kräfte aus lokaler Verformung und Elektrostatik überlagern sich schließlich in der Schwingungsamplitude des Cantilevers. Nachteil dieses Prinzips sind die in der elektrochemischen Verformungsmikroskopie unerwünschten Beiträge der Elektrostatik.

Mit der in dieser Dissertation vorgestellten Differenzmessmethode (Abschnitt 7) werden elektrostatische Anteile aus dem Messsignal kompensiert. Da somit der einzige Nachteil des Messprinzip Prävalenz aufgehoben ist, sind alle Messungen im Experimentalteil sind in Prävalenz gemessen.

#### 6.4.2 Messprinzip Remanenz

Der Ansatz, Elektrostatik zu vermeiden, liegt dem Prinzip des Messens in Remanenz zugrunde [EELL17]. Dabei wird ein Gleichspannungspuls vor der eigentlichen Messung angelegt, der einen Gradienten im chemischen Potential und so letztlich auch einen Konzentrationsgradienten in der Probe erzeugt. Während der Messung ist der Gleichspannungsanteil auf null gesetzt. Der zuvor erzeugte Konzentrationsgradient wird sich deswegen zwar abbauen, aber mit der charakteristischen Diffusionszeit als Zeitkonstante. Erfolgt die Messung der dynamischen Oberflächenverformung schnell genug und direkt nach Anlegen des Pulses, kann so die Vegard-Verformung gemessen werden (Abbildung 10). Weil der Konzentrationsgradient somit während der Messung aber nicht konstant ist, ändert sich auch der Messparameter Schwingungsamplitude noch während der Messung, sodass weitere Modelle zur Quantifizierung der Oberflächenverformung und des Diffusionskoeffizienten aufgestellt werden müssen. Solche Modelle hängen allerdings zwangsläufig a priori von den gesuchten Parametern (zum Beispiel dem chemischen Diffusionskoeffizienten) ab, wodurch unbemerkt falsche Aussagen getroffen werden können. Außerdem können auch hier selbst kleine Kontaktpotentialdifferenzen oder Restspannungen zu verbleibenden elektrostatischen Kräften führen. Und auch die Messdurchführung muss möglichst exakt immer dem gleichen, definierten Zeitverlauf folgen, was große technische Herausforderungen bedeutet. Bei idealer Ausführung hat das Messen


Abbildung 10: Aus [LRIK15]. Spannungsprofil einer Remanenz-Messung. Die erwartete ESM-Amplitude steigt in den Phasen angelegter Gleichspannung und fällt in den anschließenden Messphasen ohne Gleichspannung wieder ab.

in Remanenz den Vorteil, frei von Elektrostatik zu sein, praktisch ist dieser Zustand aber nur mit hohem Aufwand zu erreichen oder zu überprüfen. Nachteilig ist dann aber noch die zusätzliche Abhängigkeit der Sensitivität von der Messgröße selbst.

#### 6.5 Verschiedene Anregungsarten

Zur Erzeugung der dynamischen Vegard-Verformung muss eine elektrische Wechselspannung zwischen Spitze und Probe angelegt werden. Um die sehr kleinen Oberflächenauslenkungen überhaupt messen zu können, wird der Cantilever in Kontaktresonanz angeregt, sodass die Schwingungsgüte als Verstärkungsfaktor dient.

Denkbar, aber unüblich sind auch die Anregung höherer Schwingungsmoden oder das Messen höherer spektraler Komponenten ( $n\omega$ ) der Schwingung [EBGS<sup>+</sup>09]. Dies bietet jeweils den Vorteil, dass kapazitive Schwingungsbeiträge schwächer, bzw. gar nicht vorhanden sind. Zwecks Quantifizierung sind für solche Anregungsformen allerdings noch zusätzliche Modelle zum dynamischen Verhalten der Vegard-Verformung aufzustellen.

Die drei wichtigsten Anregungsarten werden im folgenden präsentiert und zueinander verglichen.

#### 6.5.1 Einzelfrequenzanregung – Lock-In

Die ersten Messungen auf dem Gebiet der elektrochemischen Verformungsmikroskopie wurden noch mit einfachen Lock-In-Verstärkern durchgeführt. Außerdem sind die theoretischen Betrachtungen in Abschnitt 7.1 aus Gründen der Einfachheit für die Anregung mit Lock-In verfasst, weil dort nur eine einzelne Anregungsfrequenz betrachtet wird. Bei dieser Anregungsart wird die Anregungsfrequenz konstant gehalten und die Cantilever-Schwingung bei dieser Frequenz über einen vergleichsweise langen Zeitraum integriert. Mit dem Lock-In bekommt man deswegen das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis der drei Anregungsarten [RLI<sup>+</sup>15]. Allerdings hängt die Resonanzfrequenz des Cantilevers nicht nur von seiner Geometrie ab, sondern mit steigender Kontaktsteifigkeit steigt auch die Resonanzfrequenz [RJA96]. Weil beim Bewegen der Spitze über die Probe verschiedene morphologische Strukturen mit unterschiedlichen Kontaktsteifigkeiten vermessen werden, hängt die Resonanzfrequenz schließlich vom Ort auf der Probe ab. Vom Frequenzabstand zwischen Anregungsfrequenz und Resonanzfrequenz wiederum ist die gemessene Schwingungsamplitude abhängig. Mit der Lock-In-Technik wird die Resonanzfrequenz aber nicht erfasst, weshalb die Messungen von verschiedenen Orten selbst qualitativ nicht miteinander verglichen werden können.

#### 6.5.2 Zweifrequenzanregung – DART

Um Topographie-Cross-Talk zu vermeiden wurde die auf der Lock-In-Technik aufbauende Zweifrequenz-Resonanzverfolgung (DART) [RCKP07] als Methode zur Resonanzverfolgung entwickelt. Bei DART werden zwei Lock-In-Verstärker mit verschiedenen Anregungsfrequenzen  $\omega_1 < \omega_0$  und  $\omega_2 > \omega_0$  verwendet. Die beiden Frequenzen werden außerdem mit der Differenz der jeweils gemessenen Schwingungsamplituden als Regelparameter  $A_2 - A_1 = 0$  über einen Regelkreis gesteuert, wobei der Frequenzabstand  $\omega_2 - \omega_1$  konstant gehalten wird. Damit wird für die beiden Frequenzen immer die gleiche Resonanzverstärkung erreicht. Durch den Regelkreis ist die effektive Integrationszeit zwar etwas geringer, aber das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist bei DART noch immer hoch ( $\approx 1$ % Fehler der Resonanzfrequenz).

Zur Bestimmung der Antriebsparameter benötigt errechnet man mit den Hilfsgrößen

$$X_{i} = \left(1 \mp \frac{\omega_{i} A_{i}}{\omega_{j} A_{j}} \sqrt{1 + \tan(\phi_{2} - \phi_{1})^{2}}\right) / \tan(\phi_{2} - \phi_{1})$$
(28)

mit dem Minuszeichen für i = 1, j = 2 und dem Pluszeichen für i = 2, j = 1 zunächst die Resonanzfrequenz

$$\omega_0 = \sqrt{\omega_1 \, \omega_2 \frac{\omega_2 \, X_1 - \omega_1 \, X_2}{\omega_1 \, X_1 - \omega_2 \, X_2}} \tag{29}$$

und Güte

$$Q = \frac{\sqrt{\omega_1 \,\omega_2 (\omega_2 \,X_1 - \omega_1 \,X_2)(\omega_1 \,X_1 - \omega_2 \,X_2)}}{\omega_2^2 - \omega_1^2} \tag{30}$$

39

der Schwingung. Daraus kann man dann die gesuchte Antriebsamplitude

$$A_0 = A_1 \frac{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_1^2) + (\omega_0 \,\omega_1/Q)}}{\omega_0^2} \tag{31}$$

und Phase

$$\varphi_0 = \varphi_1 - \arctan\left(\frac{\omega_0 \,\omega_1}{Q(\omega_0^2 - \omega_1^2)}\right) \tag{32}$$

bestimmen [GYTP11].

Mit DART konnte zunächst eine Auflösung von grob 2 – 5 pm erzielt werden [LLY<sup>+</sup>15]. Weil diese kleine Skala leicht zu Fehlinterpretationen von Elektrostatik als Oberflächenausdehnung führt, müssen zur Zuordnung der Amplitudenbeiträge zusätzliche Schritte unternommen werden [BJC<sup>+</sup>17]. Bei besonders kleinen Nutzsignalen hat sich DART aber aus zwei Gründen als nicht zuverlässig genug erwiesen:

Erstens muss bei DART bereits vorab ein Schwingungsmodell angenommen werden, aber das verwendete Modell des einfachen harmonischen Oszillators (Abschnitt 7.2) allein gilt mittlerweile nicht mehr als ausreichend zur korrekten Bestimmung der Antriebsamplitude, weil es die Kontaktdynamik zwischen Spitze und Probe nicht abbildet oder wenn die Signalamplituden zu verrauscht sind.

Zweitens kann es gelegentlich bei den technisch relevanten, rauen Proben zu großen Sprüngen in der Resonanzfrequenz kommen, bei denen der Regelkreis versagt (Topographie-Cross-Talk [LBRS17, BSR18]). Beide Fehlverhalten sind nur schwer zu erkennen, treten aber insbesondere bei den interessanten Korngrenzen auf. Die Auswertung von DART-Messungen sollte sich daher trotz der hohen Auflösung auf qualitative Aussagen beschränken.

#### 6.5.3 Bandanregung – BE

Als Alternative zu DART wird bei der Bandanregung (BE) [JKP<sup>+</sup>07, JK11] durch schnelles ( $\approx 10 \text{ ms}$ ) Erhöhen der Anregungsfrequenz von  $\omega_{\min}$  bis  $\omega_{\max}$  ein ganzes Frequenzband angeregt (siehe Abbildung 11b). Die resultierende Schwingung wird dann in den Frequenzraum fouriertransformiert, sodass der Verlauf der Resonanzkurve in diesem Frequenzband bekannt ist. Das Resonanzmodell muss also nicht zuvor als Annahme in die Messmethode eingegeben werden. Erst nach der Messung wird das Schwingungsmodell an die Resonanz angefittet, um die Antriebsamplitude zu bestimmen. Diese Anregungsart ist bei einem ausreichend großem Frequenzband außerdem tolerant gegenüber Sprüngen der Resonanzfrequenz. Wegen dieser Punkte gelten mit der Bandanregung bestimmte Antriebsamplituden als quantitativ aussagekräftig. Weil jedoch jede einzelne Frequenz im Band im Vergleich zu DART nur sehr kurz angeregt wird, leidet die Bandanregung unter einem viel schlechterem Signal-zu-Rausch-Verhältnis; die Empfindlichkeit ist durch thermisches Rauschen beschränkt.

Eine einhüllende Fensterfunktion wird über jedes einzelne Anregungspaket gelegt, welche die äußeren 10 % des Signals abschwächt, damit nicht durch den ansonsten abrupten Anfang und Ende der Anregung ungewollte Hochfrequenzen angeregt werden [KS11]. In der Auswertung sind diese Randbereiche immer ausgeblendet, weil dort die Anregungsamplitude entsprechend kleiner als die Vorgabe ist.

Auch wenn mithilfe der Bandanregung die über die Schwingungsdämpfung bestehende Topographie-Korrelation der Bestimmung der Antriebsamplitude beseitigt wird [YMO<sup>+</sup>16], müssen zusätzliche Betrachtungen angestellt werden (in Abschnitt 7.3), um die antreibende Kraft letztlich quantifizieren zu können, da die Antriebsamplitude intrinsisch von der Kontaktsteifigkeit abhängt, welche ebenfalls mit der Topographie korreliert. In der Literatur ist die Vernachlässigung dieses Schrittes jedoch leider gängige Praxis.

# 7 Entwicklung einer neuen Differenzmessmethode – DBRE

Globale und lokale elektrostatische Kräfte sind der dominierende Beitrag zur Cantilever-Oszillation und gelten als die entscheidende Hürde zur Realisierung der ESM [CLOP19]. Verschiedene Methoden den Einfluss der Elektrostatik zu umgehen wurden bereits in Abschnitt 6.1.2 besprochen. Diese Dissertation befasst sich im Kern mit der Entwicklung einer neuen Messmethode, die es ermöglicht, globale und lokale Elektrostatik vollständig zu eliminieren, um quantitative Aussagen zur Vegard-Auslenkung in Prävalenz zu treffen. Der bedeutende Vorteil gegenüber Messungen in Remanenz stellt die Unabhängigkeit von elektrochemischen Relaxationszeiten von Leitungsphänomenen und Doppelschichtbildungen dar, welche die Cantilever-Oszillation zusätzlich beeinflussen. Die korrekte Quantifizierung ist bei solchen Methoden nur mit Vorkenntnis über die auftretenden Phänomene möglich (siehe Abschnitt 6.4.2).

Die in dieser Arbeit entwickelte Messmethode "Dual Band Resonance Excitation (DBRE)" sieht eine elektrische Anregung entsprechend zu BE, aber in zwei verschiedenen Frequenzregimen vor (Abbildung 11c,d). Im niederfrequenten Regime (NF) wird wie gewöhnlich die Kontaktresonanz des Cantilevers angeregt, lediglich jeweils bei zwei gegenpoligen Gleichspannungen. Außerdem wird davon getrennt aber noch eine zusätzliche, hochfrequente (HF), amplitudenmodulierte (MF) Anregung durchgeführt. Mit diesen drei ermittelten Resonanzamplituden pro Ort wird die Spannungs- und Frequenzabhängigkeit der lokalen elektromechanischen Kraft charakterisiert (genauer in Abschnitt 7.1).

Besondere Aufmerksamkeit wurde darauf verwendet, dass die Spitze für die Dauer der Aufnahme dieser drei Resonanzspektren unabhängig vom eigentlichen Messmodus (entgegen der geläufigen Praxis) ortsfest ist, um Vergleichbarkeit der Einzelspektren zu gewährleisten. Dazu können auch kurze Phasen zum Ausdriften nach jeder Bewegung benutzt werden. Technisch relevante Proben zeigen auch aufgrund ihrer Rauigkeit nämlich bereits Inhomogenitäten bezüglich der Resonanzamplitude und -frequenz innerhalb weniger 10 nm. Deswegen muss laterale Drift ausgeschlossen



Abbildung 11: Skizze der Differenzmessmethode DBRE. (a) Erzeugung der beiden Anregungssignale (c) niederfrequenter Bandanregung, mit Gleichspannungsanteil und (d) hochfrequenter Sinusanregung, die mit der niederfrequenten Anregung amplitudenmoduliert ist. Die Signale werden abwechselnd auf den Cantilever angelegt, zur Gegenelektrode unterhalb der Probe. Die Cantilever-Auslenkung wird für die Regeleinheit gemessen, die Cantilever-Schwingung wird zur späteren (b) Auswertung der Antriebsamplituden zu jeder Anregung gemessen.

sein, um die drei aufgezeichneten Amplituden miteinander vergleichen zu können. Die Topographie wird gleichzeitig als Referenzbild aufgezeichnet. Im Anhang finden sich technische Details zur Implementierung (Abbildung 45).

# 7.1 Theoretisches Modell der Kompensation

Für die NF-Anregung wird das Anregungssignal

$$U_t^{\rm NF} = U_{\rm NF} \sin(\omega_{\rm NF} t) + U_{\rm DC}$$
(33)

an den Cantilever und damit die elektrisch leitfähige Spitze gelegt. Vorrangig führt das in Resonanz zur elektrostatischen Anregung

$$u_{1\omega} = 2U_0 U_{\rm NF} \sin(\omega_{\rm NF} t) . \tag{34}$$

Zur HF-Anregung wird eine Sinusschwingung mit konstanter Hochfrequenz  $\omega_{\rm HF} = 10 \text{ MHz}$  mit  $\omega_{\rm MF} = \omega_{\rm NF}$  amplitudenmoduliert, wobei die Frequenz der Amplitudenmodulation analog zur NF-Bandanregung durch das zu messende Frequenzspektrum verfahren wird. Die Cantilever-Schwingung wird genau wie im NF-Fall in Resonanz über den identischen Frequenzbereich aufgezeichnet. Die Anregung in Kontaktresonanz wird also über die Amplitudenmodulation erreicht, während das elektrische Feld unterhalb der Spitze hochfrequent ist. Das Anregungssignal hat die Form [UKMY12]

$$U_t^{\rm HF} = (U_{\rm HF} + U_{\rm MF} \sin(\omega_{\rm MF} t)) \sin(\omega_{\rm HF} t) + U_0$$
(35)

$$\Rightarrow \left(U_t^{\rm HF}\right)^2 = U_0^2 + 2U_{\rm HF}U_0\sin(\omega_{\rm HF}t) + U_{\rm HF}^2\sin(\omega_{\rm HF}t)^2 + 2U_{\rm MF}U_0\sin(\omega_{\rm HF}t)\sin(\omega_{\rm MF}t) + 2U_{\rm HF}U_{\rm MF}\sin(\omega_{\rm HF}t)^2\sin(\omega_{\rm MF}t) + U_{\rm MF}^2\sin(\omega_{\rm HF}t)^2\sin(\omega_{\rm MF}t)^2$$
(36)

und mit allen Termen linear in  $\sin(\omega_{\rm MF} t)$  ist die elektrostatische Kraft in Kontaktresonanz

$$u_{1\omega}^{\rm HF} = \sin(\omega_{\rm MF} t) \left[ 2U_{\rm MF} U_0 \sin(\omega_{\rm HF} t) + 2U_{\rm HF} U_{\rm MF} \sin(\omega_{\rm HF} t)^2 \right] . \tag{37}$$

In der niederfrequenten Resonanz wird zeitlich gemittelt über

44

$$\sin(\omega_{\rm HF} t) \xrightarrow{\omega_{\rm NF}} 0 \text{ und } \sin(\omega_{\rm HF} t)^2 \xrightarrow{\omega_{\rm NF}} \sqrt{\frac{1}{2}}$$
 (38)

zu der elektrostatischen Kraftkomponente

$$u_{1\omega}^{\rm HF} \xrightarrow{\omega_{\rm NF}} \sqrt{2} U_{\rm MF} U_{\rm HF} \sin(\omega_{\rm MF} t) = \frac{1}{\sqrt{2}} U_{\rm HF}^2 \sin(\omega_{\rm MF} t)$$
(39)

mit der Konvention größtmöglicher Amplitudenmodulation

$$U_{\rm MF} \equiv \frac{1}{2} U_{\rm HF} , \qquad (40)$$

JLU Gießen

um die Resonanzschwingung zu maximieren. Wie man an Gleichung 38 erkennt, ist die hochfrequente elektrostatische Kraft von Gleichspannungsanteilen und damit auch der Kontaktpotentialdifferenz unabhängig.

Ziel der Differenzmessmethode DBRE ist es, die Kräfte der elektrostatischen HF- und NF-Anregung gleich groß zu wählen:

$$u_{1\omega}^{\rm NF} = u_{1\omega}^{\rm HF} \tag{41}$$

$$2U_0 U_{\rm NF} \sin(\omega_{\rm NF} t) = \frac{1}{\sqrt{2}} U_{\rm HF}^2 \sin(\omega_{\rm MF} t)$$
(42)

Das führt zu der Abgleichbedingung

$$\Rightarrow U_{\rm HF}^2 = 2\sqrt{2}U_{\rm NF}U_0 , \qquad (43)$$

die experimentell eingestellt wird. Damit sind dann auch die Anteile der Resonanzamplitude bei NF- und HF-Anregung gleich groß, die aus lokaler und globaler Elektrostatik resultieren.

Die drei gemessenen Resonanzamplituden  $A_{\rm NF}^+$  (bei  $U_0 > 0$ ),  $A_{\rm NF}^-$  (bei  $U_0 < 0$ ) und  $A_{\rm HF}$  haben aber nicht zwingend die gleichen Beiträge aus anderen Kräften (PFM, ESM). Das ermöglicht eine quantitative Charakterisierung dieser zusätzlichen Beiträge, wie es nachfolgend in Abschnitt 7.4 besprochen wird.

#### 7.2 Auswertung des Biegeresonanzverhaltens

JLU Gießen

Durch die Bandanregung gewonnene Resonanzspektren können gut mit dem einfachen harmonischen Oszillator beschrieben (SHO) werden, der den Frequenzgang der Schwingungsamplitude  $A(\omega)$  mit der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  und Güte (Energiedissipation) Q in Beziehung setzt [AGHR91, SS14]:

$$A(\omega) = \frac{\omega_0^2 A_0 / Q}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\frac{\omega\omega_0}{Q})^2}}$$
(44)

Hier ist  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz, Q der Gütefaktor und  $A_d = A_0/Q$  die Antriebsamplitude, welche wiederum aus den zuvor beschriebenen Kräften zusammengesetzt sein kann.

Mittels der Euler-Bernoulli-Gleichung kann die Biegeauslenkung z bei der Cantilever-Position  $r_2$  bestimmt werden:

$$\frac{\partial^4 z}{\partial r_2^4} = \alpha^4 z(r_2) + \frac{q(r_2)}{E\Theta}$$
(45)

Wobei Elastizitätsmodul E und Trägheitsmoment  $\Theta$  des Cantilevers

$$E\Theta = \frac{kl^3}{3} \tag{46}$$

sind, sowie die Eigenschaften des Cantilevers: Steifigkeit k, Länge l, Masse  $m_{\rm H}$  und Dämpfungskoeffizient  $\eta$ . Zudem tragen die Belastung q und Anregungsfrequenz  $\omega$  zum Schwingungsverhalten bei. Unter Belastung sind alle auf Cantilever und Spitze wirkenden Kräfte zu verstehen. Die Randbedingungen müssen entsprechend der Angriffspunkte der einzelnen Kräfte eingesetzt werden. Daraus folgt dann das bekannte Resonanzverhalten  $A = z(r_2)$ .

# 7.3 Beschreibung der Simulationen zum Modell

Numerische Simulationen wurden durch Lösen der Gleichung 45 mit den von Bradler et al. [BKSR16, BSR17] verwendeten Randbedingungen durchgeführt. Mit der Neigung des Federbalkens  $\theta_{\rm H}$  und der Probe  $\theta_{\rm P}$  ist der Gesamtwinkel

$$\theta = \theta_{\rm H} + \theta_{\rm P} \,. \tag{47}$$

In die zeitunabhängige Differentialgleichung 45 wird die Wellenzahl

$$\alpha = \sqrt[4]{\frac{m_{\rm H}}{E\Theta l} \left(\omega^2 - i\eta\omega\right)} \tag{48}$$

und die Last

$$q(r_2) = -\cos(\theta) \frac{\epsilon \epsilon_0 U_{\rm AC} U_0 w}{\left(H\cos\theta + (l - r_2)\sin(\theta)\right)^2}$$
(49)

eingesetzt, wobei hier  $\epsilon$  die Permittivität des Mediums zwischen Spitze und Probe, w die Breite des Federbalkens und H die Länge der Spitze ist.

Der Cantilever ist an der Basis befestigt und hat dort einen Schwingungsknoten, auch wenn über den z-Piezo eine Schwingung durch mechanische Anregung  $F_{me}$  erzwungen werden kann. Daraus folgen die Randbedingungen

$$z(0) = F_{\rm me}, \qquad z'(0) = 0$$
 (50)

Mit den Kontaktsteifigkeiten

$$\tilde{k}_1 = k_1 + i\omega\gamma_1, \qquad \tilde{k}_2 = k_2 + i\omega\gamma_2$$
(51)

und der Masse  $m_{\rm S}$  der Spitze sind die Hilfsfunktionen [RRHA07]

$$V = \frac{H^2}{E\Theta} \left( \tilde{k}_1 \sin(\theta)^2 + \tilde{k}_2 \cos(\theta)^2 \right) - \frac{H^2}{16} \frac{m_{\rm S}}{m_{\rm H}} \alpha^4 l$$
(52)

$$W = \frac{1}{E\Theta} \left( \tilde{k}_1 \cos(\theta)^2 + \tilde{k}_2 \sin(\theta)^2 \right) - \frac{m_{\rm S}}{m_{\rm H}} \alpha^4 l$$
(53)

47



Abbildung 12: Eine simulierte Verbiegung des Hebelarms. Das rechte Ende ist durch die Probenverformung ausgelenkt. Die Resonanzschwingung führt zu einem Schwingungsbogen mit maximaler Auslenkung etwa in der Mitte des Hebelarms. Am linken Ende ist der Hebelarm fest an der Basis montiert.

$$X = \frac{h}{E\Theta}\sin(\theta)\cos(\theta)\left(\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2\right).$$
(54)

Die lokale Schwingung der Oberflächenverformung fließt vektoriell in die Randbedingungen ein, da sie nicht zwingend vertikal zur Oberfläche ausgerichtet sein muss. Neben der Oberflächenverformung können noch lokale elektrische Kräfte auftreten. Es werden die Kräfte

$$F_{\text{vert}} = \tilde{k}_1 d_{11} + F_{\text{el}} , \qquad F_{\text{lon}} = \tilde{k}_2 d_{11}$$
 (55)

betrachtet. Damit erhält man an der Spitze die zusätzlichen Randbedingungen

$$z''(l) = -Vz'(l) - Xz(l) + \frac{H}{E\Theta}\cos(\theta)F_{\rm lon} - \frac{H}{E\Theta}\sin(\theta)F_{\rm vert}$$
(56)

$$z'''(l) = Wz(l) - Xz'(l) - \frac{1}{E\Theta}\cos(\theta)F_{\text{vert}} - \frac{1}{E\Theta}\sin(\theta)F_{\text{lon}}.$$
 (57)

Die Differentialgleichung wird mit diesen Randbedingungen numerisch in  $r_2 \in [0, l]$ zur Auslenkung  $A(r_2, \omega) = |z(r_2, \omega)|$  gelöst. Experimentell wird die Auslenkung am Ort  $r_2^{\rm L}$  detektiert, wo der Laser auf den Cantilever trifft.

Die Antriebsamplitude wird dann über Frequenzvariation aus dem resultierenden

Resonanzverlauf gewonnen:

$$A_0 = \frac{A(r_2^{\mathrm{L}}, \omega_0)}{Q} \tag{58}$$

JLU Gießen

mit

$$Q = \frac{\omega_0}{2\omega_{\sqrt{2}}} \tag{59}$$

und

$$\sqrt{2}A(r_2^{\rm L},\omega_{\sqrt{2}}) = A(r_2^{\rm L},\omega_0) .$$
(60)

Zu jedem Parametersatz werden die Resonanzfrequenz in einem Maximierungsverfahren, sowie die zugehörige Antriebsamplitude und Güte bestimmt. Abbildung 12 zeigt eine simulierte Cantilever-Verbiegung. Als Funktion der Anregungsfrequenz wird die Cantilever-Verbiegung anschließend mit dem SHO-Modell (Gleichung 44) gefittet.

Im Allgemeinen zeigen die Simulationen eine  $A_0$ -zu- $\omega_0$ -Korrelation (Frequenzgang der Antriebsamplitude) bei Variation der Kontaktsteifigkeit. Die Antriebsamplitude ist daher nur ein Effektivwert, lokale Anregungsamplituden lassen sich aber durch Fitten der Messwerte an den Korrelationsverlauf herleiten. Der Verlauf ist besonders stark von den experimentellen Parametern abhängig: Die mechanischen Eigenschaften von Hebelarm und Spitze, sowie die Laserposition sind die wichtigsten Einflussgrößen zur Sensitivität von  $A_0$  gegenüber der lokalen Schwingungsamplitude. Es kann nicht einmal eine allgemeine Vorhersage über das Vorzeichen von  $A_0/\omega_0$  bezüglich dieser Parameter gegeben werden, sondern für jeden Einzelfall wird der Frequenzgang der Antriebsamplitude mittels einer Simulation bestimmt.

Die einzelnen Kraftbeiträge können in der Simulation ohne weiteres durch entsprechende Anpassungen in der Belastung eingestellt werden.

Die Simulationen sind hauptsächlich auf der Grundlage des im Anhang in Abbildung 47 gezeigten Mathematica-Programms berechnet.



Abbildung 13: Beispiel zur Bildung der Differenzparameter aus den Resonanzen bei niederfrequenter Anregung mit positiver und negativer und Gleichspannung bei hochfrequenter Anregung. An die Messpunkte wird das SHO-Modell gefittet, um die Differenz der Antriebsamplituden (normiert auf die Güte) zu erhalten.

#### 7.4 Definition und Bedeutung der beiden Differenzkanäle

Grundlegender Gedanke der Differenzmethode DBRE ist, den elektrostatischen Beitrag aus der gemessenen Amplitude zu eliminieren, indem die Differenz zu einer Referenzamplitude mit dem gleichen elektrostatischen Anteil, aber verschiedenem Anteil der lokalen Oberflächenverformung, gebildet wird. Die einfache Annahme, dass sich die jeweiligen Anteile zur Antriebsamplitude linear überlagern (und somit durch Subtraktion voneinander getrennt werden können), ist für alle in Simulationen nach Abschnitt 7.3 betrachteten Fallbeispiele und nachfolgenden Messungen bestätigt.

Um Elektrostatik vollständig zu eliminieren bietet sich einerseits der spannungsbezogene Parameter

$$a_{\rm v} := A_{\rm NF}^- - A_{\rm NF}^+ \tag{61}$$

an, welcher der Differenz der Schwingungsamplituden beim Wechsel der Gleichspannung von  $U_{\rm DC}^-$  zu  $U_{\rm DC}^+$  entspricht. Nach Gleichung 27 ist die Elektrostatik genau dann nicht in  $a_{\rm v}$  enthalten, wenn die beiden Gleichspannungen  $U_{\rm DC}^{\pm}$  symmetrisch um  $U_{\rm CPD}$  herum angelegt sind, weil dann  $A_{\rm elstat} = A_{\rm elstat}^+ = A_{\rm elstat}^-$ . Dafür muss allerdings  $U_{\rm CPD}$  genau bekannt sein und darf sich während der Messung nicht ändern, wodurch  $a_v$  fehleranfällig ist. Der spannungsbezogene Parameter erhält seinen Namen, weil er die Abhängigkeit der lokalen Oberflächenverformung von der Änderung des Gleichspannungsanteils angibt.

Andererseits entspricht der frequenzbezogene Parameter

$$a_{\rm f} := (A_{\rm NF}^- + A_{\rm NF}^+)/2 - A_{\rm HF}$$
(62)

dem Mittelwert der Schwingungsamplitude bei beiden niederfrequenten Anregungen abzüglich der Schwingungsamplitude bei hochfrequenter Anregung. Wie  $a_v$  beinhaltet auch  $a_f$  keine Elektrostatik mehr. Auch hier werden für den benötigten Phasensprung  $U_{\rm DC}^{\pm}$  symmetrisch um  $U_{\rm CPD}$  herum angelegt, aber mit dem entscheidenden Vorteil, dass wie bereits in Gleichung 39 festgestellt, die HF-Amplitude vom Gleichspannungsanteil unabhängig ist. Denn zwar würden Änderungen in  $U_{\rm CPD}$  auch die Abgleichbedingung in Gleichung 43 kompromittieren, aber weil die Elektrostatik linear in  $U_0$  ist, ändern sich in solchen Fällen eben auch die niederfrequenten Beiträge linear zu  $A_{\rm NF}^{\pm} \rightarrow A_{\rm NF}^{\pm} \pm \delta$ , sodass

$$a_{\rm f} \rightarrow (A_{\rm NF}^- - \delta + A_{\rm NF}^+ + \delta)/2 - A_{\rm HF} = a_{\rm f} \tag{63}$$

unverändert von Elektrostatik befreit bleibt. Der frequenzbezogene Parameter erhält seinen Namen, weil er die Frequenzabhängigkeit der lokalen dynamischen Oberflächenverformung ausnutzt.

Treten nur globale und lokale elektrostatische Kräfte auf, so sind  $A_{\rm NF}^{\pm} = A_{\rm HF}$  und damit auch  $a_{\rm v} = a_{\rm f} = 0$  (vergleiche Tabelle 1a).

Auf piezoelektrischen Materialien ist die dynamische Oberflächenverformung  $d_{11}$  bei  $U_{AC}$  und unabhängig von der Gleichspannung. Da die Amplituden  $A_{NF}^{\pm}$  einen Phasensprung von  $\pi$  gegeneinander aufweisen, ist die piezoelektrische Verformung auf der einen Seite vom Nulldurchgang additiv und auf der anderen subtraktiv. Dann

ist

$$a_{\rm v}^{\rm PFM} = [A_{\rm elstat} - d_{11}] - [A_{\rm elstat} + d_{11}]$$
  
= -2d\_{11} (64)

unabhängig von der elektrostatischen Kraft (vergleiche Tabelle 1b). Gemäß der Frequenzabhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten zwischen NF und HF schwingt die Oberfläche bei hochfrequenter Anregung mit  $d_{11}^{\rm HF}$ . Der zur (niederfrequenten) Resonanzfrequenz antreibende Beitrag der Piezoschwingung ergibt sich aus der Amplitudenmodulation der hochfrequenten Schwingung und somit

$$a_{\rm f}^{\rm PFM} = \left( \left[ A_{\rm elstat} - d_{11} \right] + \left[ A_{\rm elstat} + d_{11} \right] \right) / 2 - \left[ A_{\rm elstat} + d_{11}^{\rm HF} \right] \\ = d_{11}^{\rm HF} .$$
(65)

In PFM quantifiziert also  $a_v$  die niederfrequente Piezoschwingung und  $a_f$  die hochfrequente Piezoschwingung. Damit kann auch die Frequenzabhängigkeit der piezoelektrischen Kraft untersucht werden.

Auf elektrochemisch aktiven Materialien sei eine Vegard-Verformung  $d_{11}(U_{\rm DC}^{\pm})$  bei niederfrequentem  $U_{\rm AC}$  und keine Verformung bei HF-Anregung. Die Vegard-Verformung hängt über die Ionenkonzentration von der Gleichspannung ab und auch hier tritt ein Phasensprung von  $\pi$  beim Nulldurchgang der Schwingungsamplitude auf. Dann ist

$$a_{\rm v}^{\rm ESM} = [A_{\rm elstat} - d_{11}(U_{\rm DC}^{-})] - [A_{\rm elstat} + d_{11}(U_{\rm DC}^{+})] = -(d_{11}(U_{\rm DC}^{+}) + d_{11}(U_{\rm DC}^{-}))$$
(66)

der doppelte Mittelwert der Vegard-Amplitude und

$$a_{\rm f}^{\rm ESM} = \left( \left[ A_{\rm elstat} - d_{11}(U_{\rm DC}^{-}) \right] + \left[ A_{\rm elstat} + d_{11}(U_{\rm DC}^{+}) \right] \right) / 2 - \left[ A_{\rm elstat} \right] \\ = \left( d_{11}(U_{\rm DC}^{+}) - d_{11}(U_{\rm DC}^{-}) \right) / 2$$
(67)

die Suszeptiblität der Vegard-Amplitude auf die Änderung der Gleichspannung (vergleiche Tabelle 1c). Abbildung 14 zeigt die Überlagerung von  $d_{11}$  und die Bedeutung

52



Abbildung 14: (a) Resonanzamplituden für rein elektrostatische Anregung in schwarz, rein mechanische (elektrochemische) Anregung in gelb, Überlagerung in rot gegenüber dem angelegten Spannungsmaximum, bei konstantem  $U_{AC} \neq 0$ . Der Verlauf von  $d_{11}$  ist nur skizziert. Experimentell misst man auf der roten Kurve. (b) Der spannungsbezogene Parameter entspricht (hier) der Stärke von  $d_{11}$  bei 0 V. Der frequenzbezogene Parameter entspricht der Änderung von  $d_{11}$  zwischen der positiven und negativen angelegten Spannung.

der Differenzparameter. Die zwei symmetrisch um Null herum gemessenen Resonanzamplituden sind von der Elektrostatik überlagert. Mit HF-Anregung misst man allerdings nur die elektrostatisch angeregte Amplitude, bei der das Vorzeichen der Spannung irrelevant ist. Durch die Abgleichbedingung können die drei Amplitudenwerte verrechnet werden, um  $d_{11}$  zu charakterisieren. Wenn auch ohne Gleichspannungsanteil eine Vegard-Verformung auftritt, dann ist  $a_v \neq 0$  deren Stärke (für ein  $d_{11}$  wie in Abbildung 14). Wenn die Vegard-Verformung wegen der eingestellten Ionenkonzentration von der Gleichspannung abhängt, dann ist  $a_f \neq 0$  deren Abhängigkeit.

	<sup>(a)</sup> F <sub>elstat</sub>	<sup>(b)</sup> PFM	<sup>(c)</sup> ESM	
$d_{11} =$	0	$d_{11}$	$d_{11}^{\pm}$	} NF Anregung
	0	$d_{11}^{ m HF}$	0	} HF Anregung
$A_{\rm NF}^{\pm} =$	A <sub>elstat</sub>	$A_{\mathrm{elstat}} \pm d_{11}^{\mathrm{NF}}$	$A_{ m elstat} \pm d_{11}^{\pm}$	
$A_{\rm HF} =$	A <sub>elstat</sub>	$A_{\text{elstat}} + d_{11}^{\text{HF}}$	$A_{elstat}$	
$a_{\rm v} =$	0	$-2d_{11}^{\rm NF}$	$-d_{11}^ d_{11}^+$	
$a_{\rm f} =$	0	$-d_{11}^{\mathrm{HF}}$	$(-d_{11}^- + d_{11}^+)/2$	

**Tabelle 1:** Die Amplitudenwerte der einzelnen Komponenten bei (a) rein elektrostatischer Anregung, (b) piezoelektrischer Anregung zusammen mit Elektrostatik, (c) elektrochemischer Anregung zusammen mit Elektrostatik. Das  $\pm$  steht für das Vorzeichen der Gleichspannung.

# 8 Anwendung der neuen Messmethode

### 8.1 Experimenteller Aufbau

Die Messungen in Vakuum bei Raumtemperatur entstanden an einem Eigenbau-AFM (*das Krokodil*), das mit einem Laser-Interferometer arbeitet. Zur Ansteuerung und Datenerfassung dient eine für den Messmodus modifizierte Version von GXSM 2. Auch die für den FPGA [Pai06] vorgesehene Software SignalRanger MK2-A810 spmcontrol ist zur Realisierung von DBRE modifiziert (Anhang, Abbildung 45).<sup>1</sup>

Zur Erzeugung der Anregungssignale wird ein Agilent 33500B Arbitrary Waveform Generator [Agi12] verwendet. Die Datenerfassung findet für zeitkritische Signale mit einer PCI-DAS4020/12 [Mon09, Mea04] und sonst mit einem NI USB-6211 statt. Die Ansteuerung aller Geräte, sowie zusätzliche Datenerfassung wird auf einem zusätzlichen System mit einem neu entwickeltem LabVIEW-Programm durchgeführt.

Für Spannungsmanipulationen und das schnellere Umschalten der verschiedenen Anregungssignale wird ein spezieller Aufbau verwendet (Anhang, Abbildung 46).

Die Messungen in Vakuum bei im Temperaturbereich von 100 K bis 400 K entstanden an einem Omicron VT-AFM mit 4-Segment-Diode. Damit auf diesem System ein elektrisches Anregungssignal direkt auf die Spitze gegeben werden kann, wird der externe Teil des SPM-Vorverstärkers ausgebaut und durch einen speziellen Aufbau ersetzt (Anhang, Abbildung 43). Damit das Auslenkungssignal nicht von hochfrequenten Störfeldern betroffen ist, wie sie bei der HF-Anregung auftreten, wird außerdem der Adapter zum Vorverstärker durch einen speziellen Aufbau ersetzt (Anhang, Abbildung 44).

Messungen in Luft bei Temperaturen von 300 K bis 400 K wurden an einem Asylum Research Cypher mit 4-Segment-Diode der Gruppe von Prof. Roling an der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

Bei der Wahl des Cantilevers ist ein langzeitstabiler elektrischer Kontakt zur Pro-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>https://github.com/sebadur/sranger-mk2

be vorrangig. Hier wird der Typ AD-l-0.5-AS von Adama Innovations verwendet  $(k = 0.5 \pm 3 \text{ N/m}, l = 225 \pm 10 \,\mu\text{m}, w = 48 \pm 5 \,\mu\text{m}, H = 15 \pm 2 \,\mu\text{m}, r_{\text{S}} < 10 \,\text{nm})$ [McM]. Die Oberseite dieser Cantilever ist für die Reflexion des Laserpunktes und elektrische Kontaktierung der Spitze metallisch beschichtet. Auf der Siliziumspitze ist noch eine kleinere, mit Bor dotierte einkristalline Diamantspitze aufgebracht [HNTV00]. Die Leitfähigkeit der Spitze liegt bei etwa  $0,004 \,\Omega$ cm. Die Aufnahmen vom Cantilever mit dem Elektronenmikroskop in Abbildung 15 zeigen das Größenverhältnis der einzelnen Teile. Die für die vorletzte Vergrößerung verwendete Spitze ist für diesen Typ bereits unüblich stark abgenutzt. Schließlich hat sie vermutlich 70 mm Kontaktweg und teilweise bis zu einigen mA Stromfluss standgehalten. Für alle in dieser Dissertation gezeigten Messungen ist jedoch ein Auflösungsvermögen von unter 10 nm sichergestellt. Im Vergleich zu anderen Arten von Spitzen, welche erhebliche Schwierigkeiten verursacht haben, sind die einkristallinen Diamantspitzen extrem stabil. Dadurch ist die elektrische Leitfähigkeit zwischen Spitze und Probe sichergestellt und innerhalb einzelner Messungen keine Änderungen der Kontaktfläche durch Abrieb zu befürchten.

Zur Auswertung der Daten dient ein neu entwickeltes Gwyddion-Plugin.<sup>2</sup> Auf der zentralen Fit-Routine in Abbildung 42) bauen alle weitergehenden Werkzeuge zur Auswertung auf. Die Gwyddion-Messdaten liegen in kalibrierter Form vor, falls der Wert /0/sq existiert, wobei dies dann der Skalierungsfaktor ist.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>https://github.com/sebadur/SpeckView/tree/neu



**Abbildung 15:** Kollage aus [McM] und eigenen Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop, Farben invertiert. Abgebildet ist der für alle Messungen verwendete leitfähige Typ Federbalken mit Silizium-Rumpfspitze und Einkristall-Volldiamant-Spitzenende.

# 8.2 Verifizierung mit dem Referenzmaterial SiO<sub>2</sub>

Die Oberfläche von Silizium-Wafern ist wohl strukturierbar und durch rasche Oxidation isolierend. SiO<sub>2</sub> dient hier (wie auch in meiner Veröffentlichung [BRG<sup>+</sup>20]) als gut bekanntes Testmaterial, um die Quantifizierung elektrostatischer Kräfte bei verschiedener Morphologie und erzwungenen Probenschwingungen mit DBRE zu verifizieren. In die Oberfläche ist ein wiederkehrendes Lochmuster eingebracht (Abbildung 16a). Die Antriebsamplitude  $A_{\rm NF}$  (Abbildung 16e) ist das Ergebnis einer konventionellen ESM-Messung mit den hohen Spannungen  $U_{\rm AC} = 3$  V und  $U_{\rm DC} = 7$  V, bei homogener Schwingungsgüte (Abbildung 16d). Deutlich erkennbar ist die Korrelation zur Topographie und Resonanzfrequenz (Abbildung 16b): In den Löchern ist  $A_{\rm NF}$  generell niedriger, als daneben. Auf SiO<sub>2</sub> ist die Elektrostatik die einzige antreibende Kraft für die Cantilever-Oszillation. Die bestimmte Antriebsamplitude ist virtuell, weil die Oberfläche keine Schwingung ausführt.

Die Modulationsamplitude der HF-Anregung wird mit der Abgleichbedingung nach Gleichung 43 ermittelt, sodass auf den Cantilever bei HF-Anregung die gleiche elektrostatische Kraft wirkt, wie bei NF-Anregung. Entsprechend zeigt  $A_{\rm HF}$  (Abbildung 16f) das gleiche Verhalten. Beachte: Überall in dieser Arbeit, wenn die HF-Anregung im Bezug zu einem  $U_{\rm DC}$  dargestellt wird, dann wurde die Modulationsamplitude nach der Abgleichbedingung bestimmt, um die entsprechende Abhängigkeit bei NF-Anregung nachzubilden. Die elektrostatische Kraft bei HF-Anregung ist nicht abhängig von  $U_{\rm DC}$ .

Der Differenzparameter  $a_{\rm f}$  (Abbildung 16c) ist von Elektrostatik bereinigt und homogen gleich null. Lediglich an besonders steilen Kanten ist ein erhöhter Rauschanteil festzustellen, der vermutlich aus einer sich rasch ändernden Kontaktgeometrie resultiert. Darauf deuten auch die niedrigeren Resonanzfrequenzen an den Kanten hin, die senkrecht zur Scanrichtung liegen.

Der Frequenzgang der Antriebsamplitude zu dieser Messung (in Abbildung 17) zeigt für  $A_{\rm NF}$  (und identisch für  $A_{\rm HF}$ ) eine deutliche Korrelation, während das Differenzsignal null ist. Die Simulation mit den Parametern  $l = 225 \,\mu$ m,  $H = 15 \,\mu$ m,



Abbildung 16: Auf einer SiO<sub>2</sub>-Teststruktur: (a) Topographie, (b) Resonanzfrequenz. (c) Die über den Differenzparameter  $a_f$  bestimmte Oberflächenauslenkung ist homogen gleich null. (d) Schwingungsgüte. (e)  $A_{\rm NF}$  Antriebsamplitude bei niederfrequenter Anregung, (f)  $A_{\rm HF}$  Antriebsamplitude bei hochfrequenter Anregung, jeweils mit Topographie-Cross-Talk.

 $W = 48 \,\mu$ m,  $k = 0.63 \,\frac{\text{N}}{\text{m}}$ ,  $m_{\text{L}} = 38 \,\text{ng}$  und  $m_{\text{t}} = 4 \,\text{ng}$ ,  $\theta = 0$  und Dämpfungskonstante entsprechend zu den Gütefaktoren aus der Messung stimmt mit den Messwerten überein. Erst bei kleinen Amplituden und hohen Resonanzfrequenzen weicht aufgrund der vereinfachten, aber in der Literatur aktuellen Annahmen [BKSR16] des einfachen harmonischen Oszillators und des Euler-Bernoulli-Modells die Simulation leicht vom Experiment ab.

Um lokale, dynamische Verformungen zu simulieren, wie sie später auf piezoelektrischen oder elektrochemischen Materialien zu erwarten sind, ist die Siliziumprobe auf einem in z-Richtung schwingenden Piezo angebracht. Die Nahtstelle zwischen Probe und Piezo ist elektrisch als Gegenelektrode für den Cantilever kontaktiert und



0

U<sub>DC</sub> [V]

JLU Gießen

**Abbildung 17:** Korrelationsanalyse von Resonanzamplitude zu Resonanzfrequenz auf  $SiO_2$  zur Messung von Abbildung 16. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Resonanzen bei niederfrequenter Anregung, die blauen Punkte stammen von  $a_f$ . Die roten Linien entstammen zugehörigen Simulationen.

Abbildung 18: Antriebsamplitude gegen Gleichspannung auf SiO<sub>2</sub>, das durch einen Piezo bei der Resonanzfrequenz in Schwingung versetzt wird, für drei verschiedenen Anregungsstärken. Die Piezoanregung ist unabhängig von der Gleichspannung.

muss deshalb auf Nullpotential liegen. Die Unterseite des Piezo ist für dessen Anregung kontaktiert. Für den Piezo wird das Anregungssignal für den Cantilever mit angepasster Amplitude verwendet. Dadurch besteht eine konstante Phasenlage zwischen elektrostatischer und mechanischer Anregung. Der Piezokoeffizient beträgt 10 pm/V, womit die eingestellte Antriebsamplitude bekannt ist. Bei der Messung zu Abbildung 18 wird eine lokale piezoelektrische Probenantwort simuliert. Bei  $U_{\rm DC} = -U_{\rm CPD}$  ist der elektrostatische Kraftbeitrag gleich null, sodass nur die jeweils eingestellte Piezoamplitude gemessen wird. Die dort bestimmten Messwerte stimmen mit den jeweils verwendeten Anregungsamplituden überein. Mit zusätz-

2

0

-3

-2

lichem Gleichspannungsanteil ist die Antriebsamplitude mit dem (in  $U_{\rm DC}$  linearen) elektrostatischen Beitrag überlagert. Der resultierende Amplitudenverlauf wird im Diagramm bei steigender Piezoamplitude in Phase nach oben (entspricht links) oder gegen Phase nach unten (entspricht rechts) verschoben. In dieser Messung schwingt der Piezo demnach gegenphasig zum Cantilever. Unter Berücksichtigung der kleinen Kontaktpotentialdifferenz  $U_{\rm CPD} = -0.2 \,\rm V$  stimmen die nach Gleichung 64 bestimmten  $a_{\rm v}$  für alle drei Piezoamplituden jeweils mit der eingestellten Piezoamplitude überein.

### 8.3 Abgleich zur klassischen PFM auf PPLN

Das periodisch polarisierte Lithiumniobat (PPLN) LiNbO<sub>3</sub> besteht aus abwechselnd polarisierten ferroelektrischen Streifendomänen. Bei Anlegen einer Wechselspannung kann die Schwingungsamplitude der Oberflächenausdehnung aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts mit dem AFM vermessen werden [WCR<sup>+</sup>02, BJY<sup>+</sup>16, JBK06b, HWS<sup>+</sup>01]. Der piezoelektrische Koeffizient von  $\approx 10 \text{ pm/V}$  verspricht sehr große Schwingungsamplituden. Mit PPLN als Beispielmaterial für besonders große Verformungen soll hier (wie auch in meiner Veröffentlichung [BRG<sup>+</sup>20]) das Verhalten von DBRE gegenüber mechanischen Amplituden, die in der Größenordnung der elektrostatisch angeregten Amplituden liegen, überprüft werden.

Die Messung zu Abbildung 19 ist mit den Parametern  $U_{AC} = 5 \text{ V}, U_{DC} = -7 \text{ V}$ aufgenommen. Die Topographie von PPLN ist sehr flach, lediglich in den ersten Bildzeilen wird eine Verunreinigung zwischen Spitze und Probe mitgezogen, jedoch mit nur geringen Auswirkungen auf die restlichen Bildkanäle. Dadurch entstandene Änderungen der Kontaktkapazität sind nämlich weiterhin kompensiert und nur die geänderte Kontaktsteifigkeit wirkt sich leicht über eine geänderte Schwingungsparameter aus (vergleiche Abbildung 17 bei SiO<sub>2</sub>).

Deutlich sichtbar sind die gegensätzlich polarisierten Streifendomänen in  $A_{\rm NF}^-$  (Abbildung 19c) und  $A_{\rm HF}$  (Abbildung 19d). Die Schwingungsamplituden sind um ein bis zwei Dekaden größer als bei typischen elektrochemischen Proben.  $U_{\rm DC}$  ist hier so gewählt, dass die linke Streifendomäne in  $A_{\rm NF}^-$  keinen Amplitudenkontrast aufweist und in der rechten Domäne die Amplitude maximal wird. Weil  $A_{\rm HF}$  von  $U_{\rm DC}$ unabhängig ist, ist  $A_{\rm HF}$  gegenüber  $A_{\rm NF}^-$  um eine Konstante verschoben. In beiden Kanälen ist die piezoelektrische Schwingung in der linken Domäne gegenphasig und in der rechten Domäne in Phase. Aus der Hälfte der Differenz zwischen linker und rechter Streifendomäne lässt sich eine Amplitude der piezoelektrische Schwingung von etwa 100 pm bestimmen. Außerdem ist die piezoelektrische Verformung von PPLN zwischen 200 kHz und 10 MHz offenbar frequenzunabhängig. Ansonsten wäre in Abbildung 19b auch ein Amplitudenkontrast zwischen den beiden Domänen sichtbar. Auch die Schnittkante zwischen den Streifendomänen ist klar und ohne



**Abbildung 19:** DBRE auf PPLN. (a) Die Topographie ist flach bis auf einige Verunreinigungen. Zwei Streifendomänen sind in den Antriebsamplituden (c)  $A_{\rm NF}^$ und (d)  $A_{\rm HF}$  sichtbar. (b) Deren Differenz zeigt die Domänen nicht.

Übergangsgradienten aufgelöst.

Wegen der speziellen Wahl von  $U_{\rm DC}$  quantifiziert hier die Differenz von  $A_{\rm HF}$  und  $A_{\rm NF}^-$  die virtuelle elektrostatische Antriebsamplitude zu etwa 200 pm. Das verdeutlicht den gewaltige Einfluss der kapazitiven Kräfte auf PFM und ESM.

# 8.4 Anwendung in der PFM auf Batteriematerial LICGC

#### 8.4.1 Beschreibung und Bedeutung von LICGC

Die Lithium-Ionen-leitende Glaskeramik LICGC der Ohara Inc. wurde als chemisch stabiler und nicht entzündbarer Festelektrolyt oder Separatormaterial für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien entwickelt [NKIH10]. LICGC ist elektrisch isolierend, während die Leitfähigkeit für Lithium-Ionen bei Raumtemperatur  $\sigma_i = 10^{-4} \frac{S}{cm}$  beträgt. Obwohl bei LICGC keine Vegard-Verformung auftritt, ist es aufgrund seiner folgenden interessanten Eigenschaften ein viel beachtetes Material in dem Bereich der ESM [Fu97, HCC<sup>+</sup>06, MYS<sup>+</sup>17, SSJK15]:

*Erstens* ist LICGC aufgrund der hohen ionischen Leitfähigkeit ein vielversprechender Kandidat für den praktischen Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien und auch dank häufiger Untersuchungen in der ESM bekannt [AKKJ11]. Die ionische Leitfähigkeit führt zudem bei Anlegen einer elektrischen Spannung zur Ausbildung einer Doppelschicht zwischen dem elektrisch isolierendem LICGC und der elektrisch leitenden, aber ionisch isolierenden Spitze, um das elektrische Feld zu kompensieren. Der Aufund Abbauprozess der Doppelschicht kann dabei für Rückschlüsse auf die lokale ionische Leitfähigkeit als Funktion der Zeit, Spannung oder Temperatur betrachtet werden, wobei bisher die saubere Trennung zu elektrostatischen oder ferroelektrischen Eigenschaften problematisch war [Pro14].

Zweitens ist die Glaskeramik ein Kompositmaterial aus drei Phasen mit verschiedenen Eigenschaften [KAT<sup>+</sup>13]. Die dominante Phase  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ist ionisch leitfähig und steht deswegen häufig im Fokus. Untergeordnet tritt noch die ionisch leitfähige Phase  $\text{Li}_{1+x+3z}\text{Al}_x(\text{Ge},\text{Ti})_{2-x}(\text{Si}_z\text{PO}_4)_3$  auf, welche hier nicht weiter gesondert angesprochen wird. Außerdem gibt es die völlig isolierende, aber piezoelektrische Phase  $\text{AlPO}_4$ , die schon in der Topographie leicht von der ionischen Phase unterscheidbar ist, da sie meistens in 2 – 3 nm tiefere Gräben geformt ist. Die einzelnen Phasen nehmen aufgrund unterschiedlicher Dielektrizität auch Einfluss auf das Tiefenprofil des elektrischen Feldes.



**Abbildung 20:** Einzelnes Spektrum der Antriebsamplitude gegen  $U_{DC}$  bei NF-Anregung auf LICGC. Auszug aus Abbildung 22c. Prominent zu sehen ist die lineare Abhängigkeit der Elektrostatik von  $U_{DC}$ .

Drittens können durch Überschreiten einer Grenzspannung Lithium-Ionen aus den ionisch leitfähigen Phasen herausgezogen werden, die dann (größtenteils) irreversibel an der Oberfläche metallisches Lithium bilden [AKKJ12]. Die Grenzspannung ist dabei die Summe aus dem thermodynamischen Potential zur Reduktion von Li aus  $LiO_2$  (-3,04 V), der lokalen Keimbarriere für ein Partikel, sowie ohmschen Verlusten im Material [KAT<sup>+</sup>13]. Über den zeitlichen Wachstumsverlauf kann wiederum die ionische Leitfähigkeit und mittels temperaturabhängiger Messung auch die Aktivierungsenergie lokal bestimmt werden. In der Anwendung gilt es aber letztlich das Ausbilden von metallischem Lithium in fertigen Batteriezellen zu verhindern, da es deren Leistung verschlechtern oder Kurzschlüsse erzeugen könnte.

#### 8.4.2 Experimente auf LICGC

Eine Stelle ist sowohl mit DBRE mit  $U_{\rm DC} = \pm 2.5$  V und einem höher aufgelösten Raster gemessen worden, als auch nachfolgend mit  $U_{\rm DC}$ -Spektroskopie (0,5 V-Schritte) für NF- und HF-Anregung an jedem Pixel bei geringerer Rasterauflösung (Abbildung 22). Für beide Herangehensweisen ist  $U_{\rm AC} = 1.5$  V bei einer Bandanregung von 120 kHz bis 240 kHz. Anhand der Spektroskopiedaten (beispielhaft Abbildung 20) erkennt man, dass die mit  $U_{\rm DC}$  linear verlaufenden elektrostatischen Kräfte die Antriebsamplitude dominieren. Unabhängig davon, stimmen die aus der Spektroskopie berechneten  $a_{\rm v}$  und  $a_{\rm f}$  mit den direkt gemessenen Werten überein. Im oberen rechten Bereich (Abbildung 22a) befindet sich eine piezoelektrische Phase, die in der

Topographie etwa 4 nm tiefer liegt. Dieser Bereich ist auch in den Einzelkanälen  $\overline{A}_{\rm NF}$ (Abbildung 22b,c) und  $A_{\rm HF}$  (Abbildung 22d,e) jeweils bei üblicher Methode und bei den Spektren durch geringere Antriebsamplituden von der ionischen Phase kontrastiert. Erst im  $a_v$  (Abbildung 22f,g) erkennt man hier, dass dieser Bereich wiederum aus zwei etwa gleich großen, horizontal nebeneinander geordneten Domänen verschiedener Polarisierung besteht. Zum  $a_{\rm f}$  (Abbildung 22h,i) leistet die Piezoelektrik keinen Beitrag (dazu später mehr). Auf der ionischen Phase tritt mangels elektrischer Leitfähigkeit keine Oberflächenverformung auf, sodass  $a_v$  und  $a_{\rm f}$  darauf null sind.

Zum Vergleich mit vorhandener Literatur kann Abbildung 21 von [AKKJ11] herangezogen werden. Die Topographien beider Messungen zeigen Strukturen ähnlicher Größe und Form. Die konventionell gemessene ESM-Amplitude (Abbildung 21b) ist jedoch nicht quantifiziert und entspricht dem  $\overline{A}_{\rm NF}$  (Abbildung 22b,c). Entsprechend zeigt die konventionelle Methode sowohl die Verformung der piezoelektrischen Phase, als auch den Beitrag der Elektrostatik auf der ionischen Phase, der irrtümlich als Oberflächenverformung verstanden werden könnte. Im Gegensatz dazu stehen die spannungs- und frequenzbezogenen Differenzparameter in Abbildung 22f-i. Diese sind von kapazitiven Beiträgen befreit sind, wodurch sie nicht nur wesentlich geringere Antriebsamplituden anzeigen, sondern auch bereits qualitativ völlig verschiedene Bildinformationen beinhalten. Erst durch Anwendung von DBRE wird die nachfolgende Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der LICGC-Oberfläche gerechtfertigt.

Abbildung 23 zeigt für  $U_{\rm AC} = 1,5$  V die  $U_{\rm DC}$ -Spektroskopie der Antriebsamplitude an einer Stelle vor und nach Wachstum eines metallischen Lithium-Partikels auf der ionischen Phase, auf der zuvor bereits einmalig das  $U_0$  so bestimmt wurde, dass die Kurve durch den Ursprung verläuft. Vor dem Partikelwachstum stimmen entsprechend  $A_{\rm NF}$  und  $A_{\rm HF}$  überein (eventuell wegen Doppelschicht auftretende Terme sind durch die spezielle Wahl von  $U_0$  unterdrückt). Ab einer Grenzspannung von  $U_{\rm DC} = -3,5$  V wird ein erhöhter Stromfluss und Anstieg der Topographie beobachtet, solange die Gleichspannung anliegt. Nachdem die Gleichspannung wieder getrennt worden ist, ist ein 26 nm hoher, irreversibler Partikel von metallischem Lithium gewachsen. Die anschließende Spektroskopie zeigt eine Verschiebung der Kontaktpotentialdifferenz





**Abbildung 21:** Oben: Aus [AKKJ11], Kollage. ESM auf LICGC zum Vergleich mit Abbildung 22. (a) Topographie, (b)  $A_{\rm NF}$  (a.u.).

**Abbildung 22:** Links: ESM auf LICGC. (a) Topographie, (b,c)  $\overline{A}_{NF}$ , (d,e)  $A_{HF}$ , (f,g)  $a_v$ , (h,i)  $a_f$ . (b,d,f,h) übliches Messraster, (c,e,g,i) berechnet aus Spannungsspektroskopie an jedem Pixel (geringere Pixeldichte wegen erheblich längerer Messdauer). Die Berechnung passt zum üblichen Messraster.

JLU Gießen 📔



**Abbildung 23:** Antriebsamplituden für NF-Anregung in rot und HF-Anregung in schwarz gegenüber der Gleichspannung. Links vor Partikelwachstum und rechts danach. Die Kontaktpotentialdifferenz ist auf dem Partikel um -0.5 V verschoben.

auf dem neuen Probenmaterial unterhalb der Spitze um -0.5 V, sodass  $A_{\rm NF}$  gegen  $A_{\rm HF}$  verschoben ist. Die von der Elektrostatik bestimmte Steigung beider Schwingungsamplituden ist identisch.

Das auf dem metallischen Lithium bestimmte  $U_{CPD}$  wird für die folgenden Messungen verwendet. Auf dem metallischen Lithium sind nur elektrostatische Kräfte zu beobachten. Allerdings könnte man erwarten, dass das metallische Lithium selbst als Elektrode zur Sondierung des darunterliegenden Material fungiert. Jedoch ist die elektrische Feldstärke zwischen dem metallischen Lithium und dem darunterliegenden LICGC wesentlich geringer, als zwischen der Spitze und LICGC. Denn erstens wird beim Wachstum des metallischen Lithiums eine resistive Zwischenschicht zum LICGC ausgebildet [KRY<sup>+</sup>13] und zweitens ist die Grenzfläche zwischen Partikel und Probe (hier etwa 70 nm Radius) bedeutend größer, als zwischen Spitze und Probe, wodurch das elektrische Feld nicht mehr an einer Einzelasperität verstärkt wird.

Der Bereich um die spektroskopierte Stelle ist als Rastermessung mit den Spannungen  $U_{AC} = 1,5$  V,  $U_{DC} = \pm 2$  V aufgezeichnet (Abbildung 24). Die Oberfläche ist (mit Ausnahme des gewachsenen Li-Partikels) glatt, weshalb die Resonanzfrequenz homogen ausfällt. Die beiden LICGC-Phasen lassen sich deutlich anhand der Topographie voneinander trennen. Die verschiedenen Kontaktsteifigkeiten der beiden



Abbildung 24: ESM auf LICGC: (a) Topographie, Resonanzfrequenz, **(b)** (c)  $A_{\rm NF}^+$ , (d) Güte, (e)  $A_{\rm NF}^-$ , (f)  $A_{\rm HF}$ , (g)  $a_{\rm v}$ , (h)  $a_{\rm f}$ . Schwarz umrahmt sind ausgewählte AlPO<sub>4</sub>-Bereiche. Markierung 1 zeigt auf Zeilen bei denen Li-Abrieb zwischen Spitze und Probe ist. Markierungen 2 und 3 zeigen unterschiedlich auf zwei polarisierte AlPO<sub>4</sub>-Domänen.

Phasen sorgen für den Hauptkontrast in  $f_0$ , mit Unterschieden von etwa 7 kHz zueinander. Der vertikale Gradient in der Resonanzfrequenz ist einer technisch bedingten Drift in der Normalkraft geschuldet. Etwa in der Mitte des Bildes (Markierung 1) sind die Resonanzfrequenzen rechts (in schnelle Scan-Richtung) vom Li-Partikel erniedrigt. Das kann entweder ein aus dem Regelkreis herrührendes Artefakt sein, oder ist durch Li-Abrieb zwischen Spitze und Probe zu erklären. Dieses Artefakt hat Auswirkung auf  $A_{\rm NF}^{\pm}$  und  $A_{\rm HF}$ , aber nicht auf die Differenzparameter  $a_{\rm v}$  und  $a_{\rm f}$ . Die Güte ist homogen über den gesamten Bildbereich mit einem Wert von ungefähr 37, was eine homogene Schwingungsdämpfung in beiden Phasen bedeutet.

Die Amplituden  $A_{\rm NF}^+$  und  $A_{\rm NF}^-$  (Abbildung 24c,e) zeigen je ein mit Elektrostatik und Kontaktmechanik überlagertes Bild, wie man es aus konventionellen ESM-Messungen erhalten würde. Dabei fällt bereits auf, dass jeweils verschiedene piezoelektrische Phasen zu Bildkontrasten führen. Auch ist die Schwingungsamplitude auf dem Li-Partikel größer, als bei positiver Gleichspannung auf der umgebenden ionischen Phase, was wiederum bei negativer Gleichspannung nicht der Fall ist. Die Amplitude  $A_{\rm HF}$  (Abbildung 24f) ähnelt denen mit niederfrequenter Anregung, aber hier bewirken ionische und piezoelektrische Phase und das Li-Partikel unterschiedliche Kontraste. Erst die Differenzkanäle erklären das Signalverhalten:

In  $a_v$  (Abbildung 24g) ist die Spannungsabhängigkeit der lokalen Kräfte in den einzelnen Bereiche zu sehen. Auf dem Li-Partikel wird keine Amplitude gemessen, weil dort keine lokalen Beiträge auftreten. Auch die ionische Phase zeigt ein homogenes Signal (ungleich null, weil das Kontaktpotential auf dem Li-Partikel bestimmt wurde, sodass hier ein Offset auftritt), da dort keine lokalen Verformungen vorkommen. Auf der piezoelektrischen Phase hingegen bewirken verschiedene Polarisierungen unterschiedlich große Amplituden. Die piezoelektrische Verformung ist von der angelegten Spannung abhängig, sodass sie in  $a_v$  auftritt.

In  $a_f$  (Abbildung 24h) ist das Signal auf der gesamten Probe homogen null. Auf AlPO<sub>4</sub> entspricht der der Piezokoeffizient noch dem statischen Fall [SPV<sup>+</sup>16]. Bei 10 MHz wird jedoch keine Piezoverformung mehr beobachtet, vergleiche fehlender Domänenkontrast in den Abbildungen 24f,g bei den Markierungen 2 und 3. Bei PFM quantifiziert  $a_f$  die Piezoamplitude bei HF-Anregung, sodass  $a_f$  hier also null ist. Und auch auf der ionischen Phase und dem Li-Partikel treten wie erwartet keine elektrochemische Ausdehnung auf, sodass  $a_f$  null ist.

Die Markierungen 2 und 3 zeigen zwei verschieden polarisierte Bereiche auf der piezoelektrischen Phase. Bei Markierung 2 ist  $A_{\rm NF}^+$  niedriger als auf der umgebenden Phase, während der Bereich mangels Kontrast in  $A_{\rm NF}^-$  nicht sichtbar ist. Umgekehrt ist der Bereich zu Markierung 3 in  $A_{\rm NF}^+$  nicht erkennbar, besitzt aber dafür ein niedrigeres  $A_{\rm NF}^-$ . Beide piezoelektrischen Bereiche haben ein identisches  $A_{\rm HF}$ , das niedriger, als in der umgebenden ionischen Phase ist. Dem  $A_{\rm HF}$  ist (bei Verlust der Phaseninformation) zu entnehmen, dass der piezoelektrische Effekt in beiden Bereichen gleich stark ist. Weil die beiden Domänen aber unterschiedlich zu  $A_{\rm NF}^{\pm}$  beitragen, müssen deren Richtung der Polarisierung gegensätzlich sein. Im spannungsbezoge-



**Abbildung 25:** Auf AlPO<sub>4</sub> von LICGC: Gemessene Antriebsamplituden gegenüber zugehöriger Resonanzfrequenz. Die Linien entstammen einer zugehörigen Simulation mit einem frequenzunabhängigen, piezoelektrischen Koeffizient von 4 pm/V. Dadurch sind die Antriebsamplituden  $\overline{A}_{NF}$  und  $A_{HF}$  identisch und der frequenzbezogene Parameter  $a_f$  gleich null. Der spannungsbezogene Parameter  $a_v$  ist zur piezoelektrischen Oberflächenverformung korreliert.

nen Parameter  $a_v$  trägt das in beiden Domänen mit der Schwingungsphase entsprechendem Vorzeichen zu Amplituden von etwa 2 pm im Bezug zur umliegenden Phase bei.

#### (NB: Diese Messungen sind auch in meiner Veröffentlichung [BRG<sup>+</sup>20] betrachtet.)

Zur quantitativen Bestimmung des piezoelektrischen Koeffizienten wird der spannungsbezogene Parameter als Antriebsamplitude in der Simulation (Abschnitt 7.3) nachgebildet (Abbildung 25,  $l = 225 \,\mu$ m,  $H = 17 \,\mu$ m,  $W = 44 \,\mu$ m,  $k = 0.2 \,\frac{\text{N}}{\text{m}}$ ,  $m_{\text{L}} = 14 \,\text{ng}$  und  $m_{\text{t}} = 5 \,\text{ng}$ ,  $\theta = 0.1$ , Dämpfungskonstante entsprechend zu den Gütefaktoren aus der Messung). Dabei sind durch die Kontaktsteifigkeit sowohl die Resonanzamplitude als auch die Resonanzfrequenz bestimmt. Die Variation der Kon-



taktsteifigkeit (hier um etwa 100  $\frac{N}{m}$ ) resultiert in dem dargestellten  $A_0(f_0)$ -Verlauf. Die lokal auf die Spitze wirkende piezoelektrische Oberflächenversetzung wird zur Bestimmung von  $a_v$  als einzige Randbedingung und zur Bestimmung von  $\overline{A}_{NF}$ , bzw.  $A_{HF}$  zusätzlich zur globalen und lokalen elektrostatischen Kraft verwendet. Mit einem der Literatur [PPPG96, PLOR99] entsprechendem piezoelektrischen Koeffizienten von 4 pm/V· $U_{AC}$  liegt der erwartete Amplitudenverlauf in guter Übereinstimmung zu den Messpunkten. Wie bereits besprochen unterscheiden sich die Amplituden  $\overline{A}_{NF}$  und  $A_{HF}$  nicht, sodass  $a_f$  null ist. Der simulierte Verlauf entspricht auch dort den Messwerten.

Außerdem sind ähnlich zu [Pro14] die Relaxationszeiten ( $\approx 1$  s) von Auf- und Abbau der Doppelschicht auf der ionisch leitenden Phase als Antwort auf die sprunghafte Änderung der Gleichspannung (von 1,5 V nach -5 V) mit BE-ESM bei verschiedenen Temperaturen auf der gleichen Stelle gemessen (Abbildung 26). Makroskopisch sind die flächennormierte Doppelschichtkapazität zu  $\zeta \approx 0,127 \frac{\text{F}}{\text{m}^2}$  und die Aktivierungsenergie zu  $E_A \approx 0,863$  eV bestimmt [Bra15]. Makroskopische und mikroskopische Aktivierungsenergien stimmen überein. Mit der Kontaktfläche  $r_{\text{K}} \approx 0,85$  nm stimmen die ESM-Messungen überein. Für die Eindringtiefe der Spitze ist das Elastizitätsmodul  $E \approx 70$  GPa [LEM80] von LICGC entscheidend, da das Material von der einkristalline Diamantspitze eingedrückt wird und nicht umgekehrt. Nach Glei-
JLU Gießen

chung 20 und Gleichung 23, sowie

$$\tau = R \cdot C = \frac{r_{\rm K}}{2\sigma} \zeta \tag{68}$$

folgt mit der verwendeten Auflagekraft von  $F_{\rm N}\approx 6,5\,{\rm nN}$ aus dem Hertz-Modell der Spitzenradius  $r_{\rm S}\approx 8,6\,{\rm nm}$ , was ein realistischer Wert ist.

Die zur Quantifizierung elektromechanischer Oberflächenversetzung entwickelte Differenzmessmethode DBRE zeigt auf dem metallischen Lithium, der ionischen und der piezoelektrischen Phase das jeweils erwartete Verhalten. Mit den Experimenten wurden auch die für eine technische Umsetzung als Separatormaterial wichtigen Eigenschaften der Grenzspannung zum Lithium-Wachstum und dem Oberflächen-Bedeckungsverhältnis (möglichst die gesamte Oberfläche soll ionisch leitfähig sein) von ionisch leitfähiger zur piezoelektrischen Fremdphase untersucht.

## 8.5 Anwendung in der ESM auf Referenzmaterial Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Besonders hohe Diffusionslängen sind auf der gemischtleitenden Chevrel-Phase Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> für die dort mobile Spezies der Cu-Ionen zu erwarten. Die ionische Leitfähigkeit liegt bei etwa  $0,02/\Omega$  cm [GSDS87]. Bei dem erwarteten Diffusionskoeffizienten von etwa  $5 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s [Che78] treibt ein periodisches elektrisches Feld der Frequenz 200 kHz die Cu-Ionen auf einer Diffusionslänge von  $1,8 \,\mu$ m zur reversiblen De- und Interkalation. Wegen der dadurch im Nahbereich der Spitze veränderten lokalen Stöchiometrie pro Einheitszelle ist eine Vegard-Verformung von etwa 10 pm zu erwarten [IY87]. Mit seinem hohen chemischen Diffusionskoeffizienten ist Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> ein interessanter Anwendungsfall für DBRE, welches auch in der Batterieforschung Beachtung findet, beispielsweise für Magnesium-Ionen-Akkumulatoren [MLL<sup>+</sup>07, CKW<sup>+</sup>15]. Bei diesen ist das Material wegen seiner guten Entladekapazität, Zyklenrate und Zyklenstabilität [WHL20], bei gleichzeitig einfacher und unproblematischer Verfügbarkeit seiner Elemente interessant.

Die exotischen Kupfer-Ionen-Akkumulatoren haben allerdings eine für gängige Elektronik zu geringe Leerlaufspannung von  $\approx 0.6$  V pro Zelle bei gleichzeitig entscheidend schlechter massen- und volumenspezifischer Energiedichte und sind deshalbrein akademischen Interesses [KTOY87, KTIY82].

Die Probe ist durch eine stöchiometrische Reaktion ihrer Elemente Kupfer ( $\ge 99,9\%$ Sigma-Aldrich Puder), Molybdän ( $\ge 99,7\%$  Riedel-de Haën Puder) und Schwefel ( $\ge 99,99\%$  Sigma-Aldrich) synthetisiert. Dafür wird das Gemisch in einem Quarzröhrchen im Vakuum langsam auf 1273 K erhitzt, nach über vier Tagen im Röhrchen abgeschreckt, fein gemahlen und in Argon-Atmosphäre kalt gepresst (siehe auch [DCS80, BBP<sup>+</sup>12]). Der elektrische Kontaktwiderstand ist mit dem AFM zu  $10^8 \Omega$  bestimmt.

Für makroskopische Impedanzspektroskopie wird eine Zelle in der Konfiguration Elektrolyt-Gemischtleiter-Elektrolyt aufgebaut. Der 1,2 mm dicke Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Gemischtleiter wird dafür zwischen zwei Rb<sub>4</sub>Cu<sub>16</sub>I<sub>7</sub>Cl<sub>13</sub>-Elektrolyten gestapelt. Mit Kupferfolie kontaktiert, wird der Stapel luftdicht gepresst, um einen guten Kontakt zwischen



**Abbildung 27:** Schema der ESM auf  $Cu_2Mo_6S_8$ . An der Spitze wird eine elektrische Spannung angelegt, um die lokale Ionenkonzentration darunter zu ändern. Die resultierende Gitterverformung dient als Messsignal.

den Schichten sicherzustellen. Das Rb<sub>4</sub>Cu<sub>16</sub>I<sub>7</sub>Cl<sub>13</sub> ist durch eine stöchiometrische Reaktion von RbCl ( $\geq$  99,9%, Chempur), CuCl ( $\geq$  99,999%, Alfa Aesar) und CuI ( $\geq$  99,995%, Arcos Organics) unter Argon-Atmosphäre synthetisiert. Das Gemisch wird in einem Quarzröhrchen im Vakuum langsam auf 1050K erhitzt, nach einem halben Tag abgeschreckt und kalt gepresst. Die Messungen finden an einem Novocontrol Quatro Cryosystem zwischen 45°C und 105°C statt. Die Impedanzspektren werden mit der RelaxIS von RHD Instruments über Gleichung 71 gefittet.

### 8.5.1 Anwendung der Differenzmethode

Die Vegard-Verformung soll mit der neuen Differenzmessmethode DBRE analysiert werden (Abbildung 27). Zunächst wird an zwei verschiedenen Stellen mit  $U_{AC} =$ 1,5 V je ein Spektrum gegen  $U_{DC}$  aufgenommen (Abbildung 28). Für  $A_{HF}$  wird ein linearer Zusammenhang nach Gleichung 27 erwartet. Durch unterschiedliche lokale Kapazitätsgradienten und Kontaktsteifigkeiten ist die elektrostatische Antriebsamplitude ortsabhängig. So weisen die  $A_{HF}$  beider Messungen unterschiedliche Steigungen in  $U_{DC}$  auf. Das niederfrequente  $A_{NF}$  enthält den gleichen Kraftbeitrag der Elektrostatik, aber zusätzlich noch die elektrochemische Oberflächenverformung als realen Beitrag zur Antriebsamplitude. Ob und in welcher Stärke Vegard-Verformung auftritt, hängt jedoch davon ab, ob ein lokaler Diffusionspfad für die mobilen Spezies existiert, wie hoch der lokale Diffusionskoeffizient ist und wie groß der Vegard-Verformungstensor in Normalenrichtung ist. Bei der ersten Messung tritt keine



Abbildung 28:  $U_{\rm DC}$ -Abhängigkeit der Antriebsamplitude an zwei verschiedenen Orten bei sonst gleichen Parametern. Die Resonanzfrequenzen sind ähnlich  $\approx 180$  kHz. Die Stärke der elektrostatischen Antriebsamplitude (gleich  $A_{\rm HF}$ ) ist ortsabhängig. Links:  $A_{\rm NF}$  und  $A_{\rm HF}$  stimmen überein. Rechts:  $A_{\rm NF}$  ist durch die Frequenzabhängigkeit der Vegard-Verformung größer als  $A_{\rm HF}$ . Das Auftreten und die Stärke von Vegard-Verformung ist ortsabhängig.

Vegard-Verformung auf, was man daran erkennt, dass  $A_{\rm NF}$  gleich  $A_{\rm HF}$  ist. Bei der zweiten Messung aber ist  $A_{\rm NF}$  größer als  $A_{\rm HF}$ , weil dort bei NF-Anregung Vegard-Verformung auftritt, welche mit der Differenz  $A_{\rm NF} - A_{\rm HF}$  quantifiziert ist. Die Verformung beträgt bei  $U_{\rm DC} = \pm 1,5$  V grob 2 pm, was trotz der günstigen Eigenschaften von Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> nur etwa 30 % der Gesamtamplitude beträgt. Der Nulldurchgang der elektrochemischen Amplitude ist minimal zur negativen Gleichspannung hin verschoben, entsprechend ist die Vegard-Verformung bei  $U_{\rm DC} = 0$  kaum messbar.

Die in Abbildung 29 gezeigte Messung ist mit  $U_{AC} = 1 \text{ V}$  und  $U_{DC} = \pm 1 \text{ V}$  zwischen 80 kHz und 320 kHz aufgenommen. Die Oberfläche von Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> ist vergleichsweise rau (Strukturhöhen in der Topographie von 150 nm, Abbildung 29a). Die gemessenen Amplituden  $\overline{A}_{NF}$  und  $A_{HF}$  (Abbildung 29b,c) weisen deutliche Unterscheide (z. B. Stelle z) zum Parameter der elektrochemischen Verformung (Abbildung 29d) auf. Das ist ein weiterer Beleg dafür, dass konventionelle Messungen in Prävalenz selbst qualitativ fragwürdig sind. Der frequenzbezogene Parameter  $a_{f}$  ist insbesondere an



**Abbildung 29:** ESM auf  $Cu_2Mo_6S_8$ , (a) Topographie, (b)  $A_{NF}$ , (c)  $A_{HF}$ , (d)  $a_f$ . Die Vegard-Verformung im Kontrast zur Elektrostatik ( $A_{HF}$ ) besonders an Korngrenzen (z) und feinkörnigen Bereichen erhöht. Die Elektrostatik (z. B. hoch bei (y) und niedriger bei (x)) ist nicht zur Vegard-Verformung korreliert.

einigen Korngrenzen, aber nur auf wenigen Kornflächen erhöht. Die kristallographische Orientierung der Körner ist zwar unbekannt, sodass kein Diffusionskoeffizient zugeordnet werden kann, aber die Vegard-Verformung zeigt das erwartete Verhalten. Auffällig sind größere Körner in der Aufnahme (z.B. Stelle y), bei denen nur geringe Vegard-Verformung gemessen wird. An deren sichtbaren Korngrenzen (z.B. Stelle z) ist aber stärkere elektrochemische Diffusion möglich, welche die etwa 1,5 pm großen dynamischen Oberflächenverformung verursachen. Der Diffusionskoeffizient steht jedoch nur indirekt über die Störstellendichte mit der Korngröße in Zusammenhang. Dieses Verhalten ließe sich durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten von Korn-Korn-Grenzen (verspannt, viele Defekte) und Kornflächen (relaxiert, wenige Defekte) erklären. Die höhere Granularität kleinerer Körner scheint durch die fehlende Ordnung bevorzugter Diffusionspfade und dem größeren Korngrenzenzu-Volumen-Verhältnis die elektrochemische Diffusion auf Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> zu begünstigen.

Die Messung zu Abbildung 30 ist auf einer anderen Stelle mit  $U_{AC} = 1,5$  V,  $U_{DC} = \pm 2$  V und  $U_{CPD} = -1,25$  V zwischen 80 kHz und 280 kHz aufgenommen. Wegen der hohen Rauigkeit der Probe variiert die Kontaktresonanzfrequenz stark um etwa 60 kHz (Abbildung 30b). Die Parameter der Vegard-Verformung erreichen bei diesen Parametern maximal etwa 20 pm. Die Vegard-Verformung ist nach Gleichung 66



**Abbildung 30:** ESM auf  $Cu_2Mo_6S_8$ : (a) Topographie, (b) Resonanzfrequenz, (d) Güte, Antriebsamplitude bei NF-Anregung mit (c) positiver Gleichspannung, (e) negativer Gleichspannung, (f) HF-Anregung. Der (g) spannungsbezogener Parameter und der (h) frequenzbezogene Parameter der elektrochemischen Verformung sind auf den verschiedenen Körnern unterschiedlich hoch.

und Gleichung 67 doppelt so groß und entspricht mit etwa maximal 40 pm der Deinterkalation beider Kupferatome aus einer Einheitszelle. In dieser stark vereinfachten Anschauung legen zwei Ionen während einer halben Resonanzschwingung (grob  $3 \mu s$ ) eine reversible Diffusionsstrecke von etwa 1 nm (Größe der Einheitszelle) zurück. Das ist deutlich weniger als die in dieser Zeit maximal mögliche Diffusionslänge von  $1,8 \mu m$ . Die genauere Beschreibung nach Gleichung 16 berücksichtigt aber mehr als nur eine Einheitszelle, die Transportgesetze und Materialsteifigkeit. Tatsächlich werden die dynamisch erzeugten und vernichteten Anreicherungszonen und Verarmungszonen in der Ionenkonzentration auch den Ladungsausgleich und gegenläufige Verformungen verursachen, wodurch das betroffene Probenvolumen gering



**Abbildung 31:** Frequenzgang der Resonanzamplitude auf Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> für  $A_{\rm NF}$ ,  $A_{\rm HF}$ ,  $a_{\rm v}$  und  $a_{\rm f}$  (negativ, für bessere Darstellung). Punkte sind Messwerte, Linien aus der Simulation für ein elektrochemisches  $d_{11} = 10$  pm. Die angenommene Vegard-Verformung ist konstant (nicht frequenzabhängig zwischen 120 kHz und 200 kHz), die Frequenzabhängigkeit der Amplituden resultiert aus unterschiedlicher Sensitivität durch Variation der Kontaktsteifigkeit.

und die resultierende Vegard-Verformung abgeschwächt ist.

Zur genauen Analyse der durchschnittlichen Vegard-Verformung dient eine numerische Simulation zu dieser Messung, in Abbildung 31 dargestellt (durch Lösen von Gleichung 45 nach dem in Abschnitt 7.3 beschriebenen Verfahren,  $l = 225 \,\mu$ m,  $H = 17 \,\mu$ m,  $W = 44 \,\mu$ m,  $k = 0.2 \,\frac{\text{N}}{\text{m}}$ ,  $m_{\text{L}} = 14 \,\text{ng}$  und  $m_{\text{t}} = 5 \,\text{ng}$ ,  $\theta = 0.1$ , Dämpfungskonstante entsprechend zu den Gütefaktoren aus der Messung). Bis auf die angepassten Dämpfungskonstanten entsprechen die Parameter den bereits für LICGC genutzten (in Abschnitt 8.4.2). Zusätzlich ist hier die lokale Oberflächenversetzung frequenzabhängig, insofern sie nur bei NF-Anregung eingesetzt wird und bei HF-Anregung auf Null gesetzt ist. Es ist zu beachten, dass die in der Abbildung 31 dargestellte Frequenzabhängigkeit der Schwingungsamplituden *ausschließ*-

# JLU Gießen 8.5 Anwendung in der ESM auf Referenzmaterial $Cu_2Mo_6S_8$

*lich* der großen Variation in der Kontaktsteifigkeit auf der rauen Probe geschuldet ist. Die Schwingungsamplitude ist überaus sensitiv gegenüber Veränderungen in der Kontaktmechanik (entsprechend dramatische Auswirkungen haben kleine Änderungen in den Systemparametern), bei gleichbleibenden Kräften. Die Simulationen sind *ohne* die Frequenzabhängigkeit der Vegard-Verformung innerhalb der NF-Anregung berechnet, die sich in diesem Frequenzbereich nur gering auswirkt. Zum Vergleich kann auch die  $A_{\rm HF}$ -Amplitude herangezogen werden, in der keine Vegard-Verformung enthalten ist, aber qualitativ den gleichen Amplitudenverlauf besitzt.

Die Spannungsabhängigkeit der elektrochemischen Verformung ist durch die Amplituden  $A_{\rm NF}^+$  und  $A_{\rm NF}^-$  bestimmt. Insgesamt resultieren dann die Amplitudenverläufe beiden Parameter  $a_{\rm v}$  und  $a_{\rm f}$  mit  $a_{\rm ESM}^{0\,\rm V} = 10\,\rm pm$  Vegard-Strain bei 0 V Gleichspannung und einer Spannungsabhängigkeit von  $a_{\rm ESM}^{\pm}/U_{\rm DC} = -5\,\rm pm/V$  (sofern keine Sättigung erreicht wurde).

Bis nach Anlegen einer Gleichspannung das Gleichgewicht durch elektrochemische Diffusion erreicht ist, ändert sich noch die Stärke der Vegard-Verformung. Um nur unter Gleichgewichtsbedingung zu messen, sind für alle Messungen beim Übergang von NF<sup>+</sup> zu NF<sup>-</sup> zu HF Wartezeiten vor der Bestimmung der Cantilever-Oszillation berücksichtigt. Zusätzliche Messungen zeigen entsprechend, dass Änderungen dieser Wartezeit zwischen 20 ms und 1 s keine Auswirkung auf die jeweilig gemessene Resonanz haben und dass die Resonanz unabhängig von der Reihenfolge der Anregungen ist.

### 8.5.2 Abschätzung des Ladungstransferwiderstandes

Der Gesamtwiderstand der ESM-Messung ist zu

$$R_{\rm ges} = \frac{1}{C\omega} = \frac{U_{\rm AC}}{|q|\omega}$$

bestimmt, wobei die wirkende Ladung hier mit

$$q = -e \cdot N_{\rm d0}^+ \cdot \frac{N_{\rm d}^+(0)}{N_{\rm d0}^+} \cdot V$$

abgeschätzt sein soll und das betroffene Volumen sei halb-elliptisch

$$V = \frac{2}{3}\pi r_{\rm K}^2 r_{\rm eff}$$

mit der effektiven Diffusionstiefe  $r_{\text{eff}}$ , welche gemäß [FP88, BRC<sup>+</sup>21] zu 51 nm berechnet werden kann. Es ist außerdem die Kupfer-Gleichgewichtskonzentration

$$N_{\rm d0}^+ = 2 \frac{x_{\rm Cu} N_{\rm U}}{V_{\rm EZ}}$$

mit dem Kupfergehalt  $x_{\rm Cu} = 2$ , der Anzahl  $N_{\rm U} = 3$  der Formeleinheiten pro Einheitszelle und dem Volumen einer Einheitszelle  $V_{\rm EZ} = 820$  Å<sup>3</sup>. Die Veränderung  $\frac{N_{\rm d}^+(0)}{N_{\rm d0}^+}$ der Kupferkonzentration lässt sich an dieser Stelle nur sehr grob schätzen: Wie zuvor bereits diskutiert ist die Konzentration erstens inhomogen und zweitens ist die Vegard-Verformung als beobachtete Größe aus intrinsisch gegenläufigen Wirkweisen mit der Kupferkonzentration und mit dem Vegard-Tensor verknüpft. Wenn das Kupfer bei etwa 2 von 20 Einheitszellen in der Eindringtiefe (siehe Abschnitt 6.1.1) zum Erreichen von Verformungen von etwa 10 pm vollständig deinterkaliert ist, dann ist  $\frac{N_{\rm d}^+(0)}{N_{\rm d0}^+} \approx 0,06$ . Mit dieser groben Schätzung ergibt sich der Gesamtwiderstand  $R_{\rm ges} = 6,2 \cdot 10^9 \Omega$ .

Das soll nun mit dem effektiven Ausbreitungswiderstand  $R_{\rm D}$  verglichen werden, der sich zum Ausbreitungswiderstand R im Gleichgewicht wie folgt verhält: [RDLK00]

$$\frac{R_{\rm D}}{R} = \left(\frac{r_{\rm K}}{r_{\rm eff}} + 1\right)^{-1}$$

Für die ionische Leitfähigkeit zur Bestimmung von R nach Gleichung 23 wird

$$\sigma_{\rm D} = 4e^2 \frac{N_{\rm d0}^+ D_{\rm Cu}}{k_{\rm B} T}$$

verwendet. Mit dem oben angegebenen Diffusionskoeffizienten  $D_{\rm Cu} \approx 5 \cdot 10^{-6} \frac{\rm cm^2}{\rm s}$ ist bei  $T = 300 \,\rm K$  dann  $R_{\rm D} = 7,3 \cdot 10^4 \,\Omega$ , also fünf Größenordnungen kleiner, als der Gesamtwiderstand. Trotz der besonderen Vorkehrungen, eine resistive Zwischenschicht zu vermeiden, dominiert also noch immer der Ladungstransferwiderstand, weshalb zur Detektion der Vegard-Verformung höhere Spannungen angelegt werden mussten, als für ein idealisiertes System erwartet.

#### 8.5.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Der ionische Diffusionskoeffizient und damit die beobachtete Vegard-Auslenkung ist temperaturabhängig (vergleiche Gleichung 7) [YYW+17]. Ändert man demnach als einzigen Parameter die Temperatur, bei sonst gleichbleibenden Anregungsparametern, kann aus beiden Abhängigkeitsparametern  $a_v$  und  $a_f$  im Arrhenius-Plot die Aktivierungsenergie des elektrochemischen Transports bestimmt werden. Bezüglich der Messprozedur gilt es allerdings zu beachten, dass innerhalb weniger Nanometer der ionische Diffusionskoeffizient aufgrund der Topologie und lokalen Kristallorientierung stark variieren kann. Bei hinreichend vielen Messorten ist jedoch eine Annäherung an die makroskopischen Messwerte zu erwarten. In der Praxis hat sich die Streuung der mikroskopischen Messwerte aber auch wegen dem zusätzlichen, nicht kontrollierbaren Einfluss der lokalen Kontaktsteifigkeit auf  $a_{\rm v}$  und  $a_{\rm f}$  als zu groß erwiesen, als das man sich über Statistik nähern könnte. Deshalb wurde besonderer Aufwand betrieben (ununterbrochene Topographie-Scans zur Oberflächenverfolgung,  $\Delta T \approx 0.4$  K/min, Drift ca.  $0.15 \,\mu$ m/K, Grobpositionierung mit Inchworm-Schrittweite ca. 1  $\mu$ m, ca. 45 min Warten auf Stabilität nach Temperaturänderung, Laserposition regelmäßig kontrolliert), immer die gleiche Stelle über den gesamten Temperaturbereich hinweg wiederzufinden und auszumessen. Die so bestimmte lokale Aktivierungsenergie kann allerdings vom makroskopisch bestimmten Wert abweichen, je nachdem, wie hoch der Diffusionskoeffizient an der vermessenen Stelle ist. So kann im Extremfall die ionische Diffusion an einer Stelle blockiert sein, was im Fehlen einer Aktivierungsenergie resultiert (so gelegentlich beobachtet).

Die Messung zu Abbildung 32 wurde mit  $U_{AC} = 2 V$  und  $U_{DC} = \pm 2 V$  mit An-



**Abbildung 32:** Auf Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>: Oben bei 400 K, unten bei 200 K. (a), (e) Topographie (gleiche Stelle), (b), (f) Antriebsamplitude bei NF-Anregung, (c), (g) bei HF-Anregung (grün maskiert sind nichtlineare Schwingungen), (d), (h) frequenzbezogener Parameter. Nur bei  $\overline{A}_{NF}$  und damit auch bei  $a_f$  ist die Amplitude mit höherer Temperatur deutlich erhöht, während  $A_{HF}$  konstant bleibt.

regung von 200 kHz bis 400 kHz bei 200 K und 400 K durchgeführt. Die Antriebsamplitude  $\overline{A}_{\rm NF}$  steigt dabei von etwa 10 pm bei 200 K auf etwa 80 pm bei 400 K. Bei HF-Anregung ist die Antriebsamplitude  $A_{\rm HF}$  unverändert, abgesehen von den maskierten Bereichen.

In der Messung sind Bereiche grün maskiert, bei denen nichtlineare Schwingungen aufgetreten sind. Weder ist dort das SHO-Modell anzuwenden, noch haben die stark überhöhten Antriebsamplituden eine lokale Oberflächenausdehnung zum Ursprung. Bei diesen Bereichen tritt ein hoher elektrischer Strom von 25  $\mu$ A auf, gegenüber üblicherweise deutlich unter 0,01  $\mu$ A. Die Größe der Hochstrombereiche steigt mit der Frequenz (vergleiche Abbildung 32b mit Abbildung 32c) und der Temperatur (vergleiche Abbildung 32g mit Abbildung 32c). Dieses Verhalten kann mit dem elektrischen Ersatzschaltbild [KBGR11] des Kontakts zwischen der metallischen Spitze und der gemischtleitenden Probe als Ohmscher Widerstand parallel zu einem Kondensator



Abbildung 33: (a) Fehlersignal der Topographie, betrachtete Fläche eingekreist. (b) Gemessene Antriebsamplituden und (c) frequenzbezogener Parameter als Funktion der Temperatur. Die Punkte entsprechen den Mittelwerten der Messungen.  $\overline{A}_{NF}$  steigt mit dem konstanten  $A_{HF}$  als Versatz und der Differenzparameter (grün) steigt exponentiell mit der Temperatur.

verstanden werden. Bei niedrigen Frequenzen begrenzt der Widerstand den Stromfluss. Mit zunehmender Frequenz sinkt aber die Impedanz  $\tilde{Z}$  des Kondensators, was den Widerstand überbrückt. Außerdem nehmen die Leckströme exponentiell mit der Temperatur zu, sodass besonders bei HF-Anregung und hohen Temperaturen höhere Ströme fließen können. Weil der Stromfluss durch Joulesches Heizen die Temperatur an der Kontaktfläche weiter erhöht, verstärkt das den Strom zusätzlich. Es wurde gezeigt, dass mit Jouleschem Heizen eine Oberflächenverformung von  $\delta z \propto U^2/\tilde{Z}$  auftritt [KKT<sup>+</sup>11], wobei nach den angestellten Betrachtungen  $1/\tilde{Z}_{\rm NF} \ll 1/\tilde{Z}_{\rm HF}$  und  $1/\tilde{Z}_{200\,{\rm K}} \ll 1/\tilde{Z}_{400\,{\rm K}}$  ist. Diese drastischen Auswirkungen bewirken schließlich die nichtlineare Schwingung, was aber leicht vom linearen Fall unterschieden werden kann.

Die in Abbildung 33 dargestellte, temperaturabhängige Messung der elektrochemischen Verformung entstammt einer einzelnen Kornfläche mit einheitlicher, aber hoher elektrochemischer Verformung und niedrigem Stromfluss. Anregungsparameter waren  $U_{AC} = 2,5$  V und  $U_{DC} = \pm 2,5$  V. Wieder ist ein Anstieg von  $\overline{A}_{NF}$  mit der Temperatur erkennbar (Abbildung 33b) und  $A_{HF}$  konstant bei etwa 16 pm (gestrichelte Linie). Der Anstieg bei NF-Anregung resultiert aus der Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Oberflächenverformung. Bei HF-Anregung tritt nur die von der Temperatur unabhängige elektrostatische Anregung auf, die auch bei NF-Anregung beinhaltet ist.

Aus technischen Gründen variiert die Position des Laserpunkts auf dem Cantilever zwischen den Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Damit variiert auch zumindest leicht die Normalkraft und Sensitivität gegenüber antreibenden Kräften (siehe Abschnitt 7.3). Auch leichte Verunreinigungen der Spitze müssen für die notwendige Oberflächenverfolgung zwischen den Messungen in Kauf genommen werden. Letztlich wirken sich diese Störfaktoren in den Abweichungen der gemessenen Antriebsamplituden aus (vergleiche Messpunkt 275 K in Abbildung 33b), aber sowohl auf  $\overline{A}_{NF}$ , als auch auf  $A_{HF}$ , wodurch diese im Differenzparameter  $a_{f}$  bereinigt sind.

Der frequenzbezogene Parameter  $a_{\rm f}$  folgt, wie für Vegard-Verformung erwartet, einem exponentiellen Verlauf in der Temperatur. Bei Temperaturen unter 250 K ist der elektrochemische Transport durch mangelnde thermische Aktivierung stark reduziert, während er bei 400 K gegenüber Raumtemperatur stark erhöht ist. Aus der Steigung im Arrheniusgraphen (Abbildung 34 lässt sich die Aktivierungsenergie der ionischen Diffusion auf dem analysierten Korn zu  $E_{\rm A} = (27, 1 \pm 1, 6) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  nach Gleichung 18 bestimmen.

Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie mit konventioneller ESM hingegen würde man hier für die Steigung von  $\overline{A}_{NF}$  nur 6,6  $\frac{kJ}{mol}$  erhalten, was einem Fehler von etwa 400 % gegenüber dem tatsächlichen Wert entspricht.

### (NB: Diese Messungen sind auch in meiner Veröffentlichung [BRC<sup>+</sup>21] betrachtet.)

Mittels  $a_{\rm f}$  bestimmt man streng genommen jedoch nur eine über die verschiedenen Konzentrationen x in Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> gemittelte Aktivierungsenergie, wobei x durch die Gleich- und Wechselspannung zeitlich geändert wird. Bestimmt man die Aktivierungsenergie einzeln für  $d_{11}^{\pm}$ , dann erhält man 19,3  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  für -2,5 V (bei  $x \approx 4$ ) und  $30,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  für +2,5 V (bei  $x \approx 0$  Gleichspannung (Abbildung 35). Das entspricht den Angaben in der Literatur [DCS80]. Für einen besseren Fit muss der präexponentielle Faktor selbst temperaturabhängig und / oder für beide Gleichspannungen verschieden sein (gestrichelte Linien in Abbildung 35). Beides ist wahrscheinlich eine



**Abbildung 35:** (a) Berechnete Vegard-Amplituden  $d_{11}^{\pm}$  für die Spannungen  $U_{DC} = \pm 2,5$  V als Funktion der Temperatur. Fits mit identischem präexponentiellen Faktor als durchgezogene Linie, gestrichelt für unterschiedliche Faktoren.

Konsequenz aus der Nernst-Gleichung.

Drei Raster der Aktivierungsenergie sind in Abbildung 37 dargestellt. Die Abbildung 37a-c entspricht der Messung in Abbildung 33. Die Abbildung 37d-f entspricht der Messung in Abbildung 33. Die Abbildung 37g-i ist mit identischen Parametern aufgenommen. Dank der Kompensation durch DBRE existiert keine Korrelation zwischen morphologischer Steigung und der Aktivierungsenergie. Generell ist die Tendenz zu erkennen, dass bei feinkörnigen Strukturen die Aktivierungsenergie erniedrigt ist (vergleiche dazu obere und untere Bildhälfte in Abbildung 37a-c). Die Aktivierungsenergie ist für jeden Bildpunkt ein Mittel von Kanten und Flächen

$$E_{\rm A} = \alpha E_{\rm A}^{\rm Fläche} + (1 - \alpha) E_{\rm A}^{\rm Kante} , \qquad (69)$$

wobei für kreisförmige Körner mit Radius r die Aktivierungsenergie der Flächen im Vergleich zu den Kanten mit

$$\alpha = \frac{(r-d)^2}{r^2} \tag{70}$$

Anteil trägt, wobei d die räumliche Auflösung der Aktivierungsenergie an Kanten ist. Daher nähert sich die gemessene Aktivierungsenergie für kleine Körner den Wert für Kanten und für große Körner dem Wert für Flächen an. Sofern die Aktivierungsenergie für Kanten (so wie hier) kleiner ist, als für Flächen, dann steigt die gemittelte Aktivierungsenergie mit der beobachteten Fläche an.

Zur Korrelation zwischen Aktivierungsenergie und Granularität werden die einzelnen Körner semi-automatisch mittels einer einfachen Wasserscheidentransformation identifiziert. Es werden nur solche Körner betrachtet, die mindestens einen Radius von etwas über einem Pixel haben, um dem Umstand Rechnung zu tragen, dass die Pixel aufgrund thermischer Drift nicht bei jeder Temperatur am gleichen Ort aufgenommen wurden. Außerdem wird so das Rauschen der winzigen ESM-Amplitude etwas abgemildert.

Die Abhängigkeit der über Flächen und Kanten gemittelten Aktivierungsenergie zur beobachteten Kornfläche ist in Abbildung 36 zu erkennen. Bis etwa  $200^2$  nm<sup>2</sup> herrscht eine niedrige ( $\approx 14$  kJ/mol) Aktivierungsenergie vor, die den Kanten zugerechnet werden muss. Danach steigt die Aktivierungsenergie in einem Mischregime mit der beobachteten Fläche entsprechend Gleichung 70 an. Aus der Steigung kann eine Sättigung bei etwa 45 kJ/mol als Aktivierungsenergie der Flächen errechnet werden. Die ambipolare Leitfähigkeit ist also an den Kanten deutlich gegenüber den Flächen erhöht.

Die makroskopische Aktivierungsenergie für dieses Material ist über Impedanzmessungen mittels einer Sandwich-Zelle, in welcher das gemischtleitende Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> beidseitig von einem Rb<sub>4</sub>Cu<sub>16</sub>I<sub>7</sub>Cl<sub>13</sub>-Elektrolyten umgeben ist, bestimmt. Weil der



**Abbildung 36:** Relation zwischen mittlerer Aktivierungsenergie und beobachteter Kornfläche. Für kleine Flächen dominiert die niedrigere Aktivierungsenergie der Kanten. Die rote Linie entspricht der Erwartung nach Gleichung 70.

Elektrolyt elektronenblockierend ist, baut sich im Gemischtleiter ein Konzentrationsgefälle auf. Bei sehr niedrigen Frequenzen (bis zu  $10^{-4}$  Hz) bildet sich ein stationärer Zustand aus. Mittels des Modells

$$Z(\omega) = R_{\rm ely} + R_{\rm i} + R_{\rm e} + \frac{(R_{\rm i} - R_{\rm e}) \tanh\sqrt{\frac{i\omega\hbar^2}{4D_{\rm a}}}}{\sqrt{\frac{i\omega\hbar^2}{4D_{\rm a}} + \frac{i\omega}{2}(R_{\rm i} + R_{\rm e})C \tanh\sqrt{\frac{i\omega\hbar^2}{4D_{\rm a}}}}}$$
(71)

von Jamnik et al. [JMP99] lässt sich der ambipolare Diffusionskoeffizient bestimmen, wobei hier Z die Impedanz,  $R_{\rm ely}$  der Elektrolytwiderstand und C die Elektrodenkapazität ist (Fit in Abbildung 38a). Über Fitten der Arrheniusgleichung ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $(23,0 \pm 1,0) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  (Abbildung 38b).

Die makroskopisch bestimmte Aktivierungsenergie liegt noch oberhalb der nanoskopisch bestimmten Aktivierungsenergie für Kanten, aber bereits deutlich unterhalb dem Wert für Flächen. Es kann daher angenommen werden, dass die makroskopische ambipolare Leitfähigkeit hauptsächlich von den Kanten bestimmt wird. Dabei zeigen diese Beobachtungen auch die Möglichkeit zur Optimierung der ambipolaren Leitfähigkeit durch Erhöhen der Granularität auf. Das kann üblicherweise durch Anpassen der Korngröße erzielt werden [JZL04, BUZ<sup>+</sup>06, LWZ<sup>+</sup>16, ZOX<sup>+</sup>13].

Diese Beobachtungen bilden den erwarteten Verlauf der Vegard-Auslenkung ab.



Abbildung 37: (a), (d), (g) Topographie. (b), (e), (h) Zugehörige Aktivierungsenergie. (c), (f), (i) Histogramm der Aktivierungsenergie (jeweils für obere und untere Bildhälfte). Oben: Messung von Abbildung 33. Mitte: Messung von Abbildung 32. Die Aktivierungsenergie ist tendenziell bei grobkörnigen Strukturen erhöht und es gibt einige (feine) Körner, bei denen die Aktivierungsenergie deutlich unterhalb dem makroskopischen Wert liegt.



**Abbildung 38: (a)** Elektrochemische Impedanzspektren (makroskopisch) bei drei verschiedenen Temperaturen. Der Fit entspricht Gleichung 71. **(b)** Arrheniusgraph des ambipolaren Diffusionskoeffizienten mit einer Aktivierungsenergie von  $23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

## 8.6 Anwendung in der ESM auf Batteriematerial LiCoO<sub>2</sub>

JLU Gießen

#### 8.6.1 Beschreibung und Bedeutung von LiCoO<sub>2</sub>

Das gemischtleitende LiCoO<sub>2</sub> ist seit den Entdeckungen von Goodenough das am häufigsten verwendete Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Akkumulatoren [Hug16, Ant04]. Dessen Gitterparameter ändern sich maximal um 150 pm bei maximaler Deinterkalation einer Einheitszelle [ATK96]. Bei entsprechender Kristallorientierung kann aber auch praktisch keine Änderung im Gitterparameter auftreten. Außerdem ist der chemische Diffusionskoeffizient von  $D_i \approx 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  für die Ionen [XLC06] bedeutend niedriger als bei Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, sodass die dynamische Diffusionstiefe und damit das von Verspannung betroffene Volumen entsprechend kleiner ausfällt. Konventionelle Methoden scheitern deshalb an der Auflösung der winzigen Oberflächenverformungen auf diesem Material.

Die untersuchte Probe ist nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt, bei dem eine wässrige Lösung von Lithiumnitrat und Cobaltnitrat mit etwas Polyacrylsäure erst zu einem Gel gebildet und anschließend thermisch zum kristallinen Oxidpulver zersetzt wird [SOH96].

Da LiCoO<sub>2</sub> mit Sauerstoff reagiert, bildet sich bereits nach kurzer Zeit an Luft eine passivierte Oberflächenschicht aus, die ESM-Messungen erschwert. Dem wird durch Transport in Vakuum oder unter Schutzgas, sowie einem raschen Einbau in die Vakuumkammer entgegengewirkt. Außerdem muss die Probe zur Zyklisierung in eine elektrochemische Zelle ein- und anschließend wieder ausgebaut werden, wodurch die Oberfläche zusätzlich verunreinigt wird. Zusätzliche Messungen zeigen, dass auf tieferliegenden Schichten, welche zuvor mit der Spitze freigegraben wurden, tendenziell größere ESM-Signale zu erwarten sind. Um die weicheren Verunreinigungen zu lösen wird deswegen vor jeder Messung solange mit der Spitze über die Probe gefahren, bis die Topographie unverändert bleibt.

Die Probe ist zusätzlich durch möglichst sanftes Sputtern präpariert. Dabei gilt es auszuschließen, dass die Kristallstruktur der Oberfläche beeinträchtigt ist. Denn ei-



**Abbildung 39:** (a) Topographie und (b) elektrischer Strom auf  $Li_{0,7}CoO_2$ . Abhängig vom vermessenen Korn ist der elektrische Stromfluss sprunghaft entweder unterhalb der Auflösungsschwelle oder in Sättigung. In der Topographie treten Artefakte innerhalb der Hochstrombereiche auf.

nerseits muss eine Zuordnung von Vegard-Verformung zur Kristallstruktur noch möglich sein, andererseits beeinträchtigen durch das Sputtern eingebrachte Fehlstellen die Ionendiffusion und Ausbildung der Gitterparameter. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird beim Sputter-Prozess die Materialkomposition der Oberfläche untersucht. Sobald die Verunreinigungen abgetragen sind wird der Sputter-Prozess gestoppt. Die im folgenden dargestellten Messungen sind auf Oberflächenbereichen ohne nanoskalig sichtbare Beeinträchtigungen durch das Sputtern aufgenommen worden.

## 8.6.2 Anwendung der Differenzmethode auf LiCoO<sub>2</sub>

Eine möglichst hohe Anregungsspannung ist für ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis wünschenswert, weshalb die verwendete Maximalspannung 4V beträgt. Ab einer Spannung von 4,5 V wird LiCoO<sub>2</sub> jedoch chemisch instabil [WLX<sup>+</sup>19] und durch Änderungen im Kontaktpotential kann diese Spannungsgrenze durchaus unabsichtlich überschritten werden. Anhand eines sprunghaften Anstiegs des elektrischen Stroms, sowie Veränderungen der Topographie (vergleiche Abbildung 39) ist dieses Verhalten jedoch erkennbar. Die betroffenen Bereiche sind nicht Teil der Auswertung (maskiert in Abbildung 40). Nach Gleichung 15 fällt die dynamische Vegard-Verformung umso stärker aus, je größer der Unterschied zwischen der dynamisch eingestellten Ionenkonzentration und der Gleichgewichtskonzentration ist. Ist das Kathodenmaterial vollständig geladen oder entladen, dann können (wenn die Anode fehlt) durch Anlegen einer elektrischen Spannung darin keine so großen Konzentrationsgradienten erzeugt werden, wie in einer nur teilweise geladenen Kathode. Aus makroskopischer Sicht sind dann im geladenen Fall alle Gitterplätze für die ionische Spezies belegt, was Diffusion erschwert und im ungeladenen Fall die Anzahl der Ionen zu gering, um nennenswerte Konzentrationsgradienten erzeugen zu können. Die Auswirkungen auf der Nanoskala sind in Abbildung 40 untersucht. Eine Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>-Probe mit vollem Ladungszustand (x = 1) und eine mit x = 0.7 geladene Probe sind den identischen Anregungsparametern  $U_{AC} = 3$  V und  $U_{DC} = 1$  V ausgesetzt. Hinweis: Vergleiche von unterschiedlichen Proben oder auch einer identischen Probe nach Ein- und Ausbau in eine elektrochemische Zelle zur Zyklisierung sind mit Vorsicht zu betrachten, da sie unter Umständen selbst auf makroskopischer Skala teils gegenläufige Ergebnisse zeigen können. Bei den dargestellten Messungen handelt es sich deswegen jeweils um die größten beobachteten Vegard-Verformungen auf diesen Proben, mit vergleich-

gen können. Bei den dargestellten Messungen handelt es sich deswegen jeweils um die größten beobachteten Vegard-Verformungen auf diesen Proben, mit vergleichbarer topographischer Struktur (Abbildung 40a,g). Auffällig ist zunächst, dass die Parameter  $a_v$  und  $a_f$  der Vegard-Verformung in der vollständig geladenen LiCoO<sub>2</sub> (Abbildung 40e,f) deutlich niedriger sind, als in der teilweise geladenen Li<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> (Abbildung 40k,l), was der makroskopischen Erwartungshaltung entspricht. Darüber hinaus ist die Vegard-Verformung vorrangig an den Kanten verstärkt und tritt dort teilweise auch noch auf der vollständig geladenen Probe auf.

Der Erwartung nach sorgen die Störstellen an den Kanten für erhöhte ionische Diffusionskoeffizienten [ZOX<sup>+</sup>13]. Die dynamische Oberflächenverformung hängt wiederum von der Anzahl der (de-)interkalierten Li-Ionen ab. Weil die angelegte AC-Spannung ihre Polarität schnell wechselt, ändert auch die Ionendiffusion ständig ihre Vorzugsrichtung, wodurch das Gleichgewicht im Konzentrationsgradienten der Ladungsträger nicht vollständig erreicht wird. Bei einem hohen Diffusionskoeffizient werden entsprechend mehr Li-Ionen (de-)interkaliert, als bei niedrigem Diffusionskoeffizient. Die beobachtete Vegard-Amplitude als Maß für den Diffusionskoeffizienten zu sehen passt also sowohl zur Theorie, als auch zu den Messungen. Die Verformungen liegen in der Größenordnung der Gitterparameteränderung zwischen LiCoO<sub>2</sub> und CoO<sub>2</sub>. Messungen mit Röntgenbeugung zeigen, dass der Zusammenhang zwischen Lithiumgehalt und Gitterparameter nicht linear verläuft [ATK96]. Außerdem bewirkt die unterschiedliche Ladungsträgerkonzentration beider Spezies auf der Pikometerskala überlagernde und womöglich gegenläufige Einflüsse. Die gemessene Verformung ist einerseits das Resultat dieser Modell-Gitterparameteränderungen, als auch der Elastizität des Restkristalls gegenüber der sehr lokalen Verformung.

Liegt eine positive Gleichspannung an der Spitze an, dann ist die Gleichgewichtskonzentration der Lithium-Ionen unterhalb der Spitze gegenüber der im restlichen Material verringert. Nähert sich der Ladungszustand 50 % an, dann können beim Anlegen einer elektrischen Spannung die größten Konzentrationsgradienten erreicht werden. Außerdem steigt im LiCoO<sub>2</sub> der chemische Diffusionskoeffizient signifikant mit abnehmendem Lithium-Gehalt [XLC06]. Umgekehrt ist die Gleichgewichtskonzentration der Ionen unterhalb der Spitze erhöht, wenn eine negative Gleichspannung anliegt und sorgt für eine nur geringe Vegard-Verformung, wenn sie sich den 100 % nähert. Bei Li<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> fällt dementsprechend die einzeln gemessene Antriebsamplitude  $A_{\rm NF}^+$  stärker aus, als  $A_{\rm HF}$  (ohne Gleichspannung) und  $A_{\rm HF}$  wiederum stärker als  $A_{\rm NF}^-$ (Abbildung 40h-j). Bei LiCoO<sub>2</sub> hingegen stimmen  $A_{\rm NF}^+$ ,  $A_{\rm NF}^-$  und  $A_{\rm HF}$  überein (Abbildung 40c-f), da bei einer vollständig geladenen Probe durch die Gleichspannung nur geringe Änderungen im Ladungszustand unterhalb der Spitze erzielt werden können (da die Anode fehlt).



Anwendung in der ESM auf Batteriematerial LiCoO<sub>2</sub>

8.6

JLU Gießen

Abbildung 40: ESM auf  $Li_x CoO_2$ , mit x = 1 oben (a,b,c,d,e,f) und x = 0,7 unten (g,h,i,j,k,l), ansonsten gleiche Parameter. Jeweils (a,g) Topographie, (b,h)  $A_{NF}^+$ , (c,i)  $A_{\rm NF}^-$ , (d,j)  $A_{\rm HF}$ , (e,k)  $a_{\rm v}$ , (f,l)  $a_{\rm f}$ . Die Vegard-Verformung ist auf der Probe mit mittlerem Lithiumgehalt deutlich höher als auf der voll geladenen.

# 9 Fazit zum Erfolg der Differenzmethode

Die elektrochemische Verformungsmikroskopie ist ein vielversprechendes Werkzeug bei der Entwicklung neuer Batteriematerialien [KDB<sup>+</sup>19], indem sie das Verständnis der elektrochemischen Prozesse auf der Nanoskala verbessert. Die konventionelle ESM leidet jedoch unter dem parasitären Einfluss kapazitiver Kräfte, weshalb oft nur Remanenzeffekte vermessen werden. Deren Interpretation ist jedoch aufgrund fehlender exakter Kenntnisse über die lokalen elektrochemischen Prozesse problematisch [CLOP19].

Mit der vorgestellten Differenzmessmethode DBRE (aus meiner Veröffentlichung [BRG<sup>+</sup>20]) konnte allerdings sowohl der dominierende Einfluss globaler und lokaler Elektrostatik in der ESM und PFM vollständig eliminiert werden – wodurch die Quantifizierung der jeweiligen elektromechanischen Verformung ermöglicht wurde – als auch das jeweils erwartete elektromechanische Schwingungsverhalten der Oberfläche gegenüber Frequenz-, Spannungs- und Temperaturvariation beobachtet, sowie verschiedenen nanoskaligen Strukturen zugeordnet werden. Dafür wird die Oberflächenschwingung in einem NF und einem HF-Regime mittels BE angeregt und aus den Resonanzamplituden ein spannungsbezogener Parameter  $a_v$  und ein frequenzbezogener Parameter  $a_f$  bestimmt. Für Ferroelektrika ist  $a_v$  die MF-Piezoschwingung und  $a_f$  die HF-Piezoschwingung. Bei Vegard-Verformung ist  $a_v$  die mittlere Schwingung samplitude und  $a_f$  die Spannungsabhängigkeit der Amplitude.

Zur Verifizierung wurde zunächst mit einem  $SiO_2$ -Piezosimulator eine erzwungene Oberflächenschwingung unabhängig von Elektrostatik oder morphologischen Einflüssen korrekt quantifiziert (wie in meiner Veröffentlichung [BRG<sup>+</sup>20]). Hier konnte ebenfalls beobachtet werden, dass die signifikante A<sub>0</sub>-f<sub>0</sub>-Korrelation zum aufgestellten Schwingungsmodell aus der Cantilever-Simulation passt.

An dem Piezomaterial PPLN konnten dann die lokalen Oberflächenschwingungen (ähnlich der virtuellen elektrostatischen Schwingungsamplitude) mit DBRE vollständig unabhängig vom kapazitiven Beitrag entkoppelt vermessen werden. Dabei wurde keine Frequenzabhängigkeit des Piezokoeffizienten im vermessenen Bereich beobachtet.

Auch auf dem Festelektrolyten LICGC konnte die schwache piezoelektrische Verformung von AlPO<sub>4</sub> bei NF-Anregung im spannungsbezogenen Parameter  $a_v$  quantitativ bestimmt werden (wie [BRG<sup>+</sup>20]). Dort ist bei HF-Anregung eine starke Frequenzabhängigkeit des Piezokoeffizienten sichtbar, sodass der frequenzbezogenen Parameter  $a_f$  auf null fällt. Außerdem konnte auf der ionischen Phase von LICGC die Ausbildung und Relaxation einer elektrochemischen Doppelschicht gemessen werden, deren Aktivierungsenergie mit makroskopischen Messungen übereinstimmt. Auch der irreversible Wachstum von metallischen Lithium-Partikeln ab einer Grenzspannung konnte beobachtet werden. Das metallische Lithium weist ebenso wie die ionische Phase erwartungsgemäß keine elektromechanische Verformung auf.

Auf dem Kathodenmaterial  $Cu_2Mo_6S_8$  konnte eine spannungs- und frequenzabhängige Vegard-Verformung quantifiziert werden, die vorrangig an den Korn-Korn-Grenzen und feinkörnigen Strukturen gegenüber den Kornflächen erhöht ist (wie in meiner Veröffentlichung [BRC<sup>+</sup>21]). Ein Vergleich der Schwingungsamplitude der Oberfläche mit den Gitterparametern bei verschiedenen Interkalationsgraden zeigt, dass die elektrochemische Diffusion bis zum Gleichgewicht nur wenige Einheitszellen weit reicht. Damit ist die ESM sehr oberflächensensitiv bei hoher räumlicher Auflösung. Die temperaturabhängige Quantifizierung der Vegard-Verformung passt zu den Annahmen der elektrochemischen Diffusion für den Ladungstransport. Die über ESM bei mittlerer Korngröße bestimmte Aktivierungsenergie stimmt mit makroskopischen Messungen überein. Es wurde gezeigt, dass die entsprechende Messung bei konventioneller Durchführung ohne Kompensation einen Fehler von 400% hätte.

Das Kathodenmaterial  $\text{Li}_x \text{CoO}_2$  zeigt ebenfalls Vegard-Verformung, die an Korngrenzen erhöht ist. Zusätzlich wurde der Einfluss des Ladungszustands auf die Vegard-Verformung untersucht. Auf dem teilweise geladenen  $\text{Li}_{0,7}\text{CoO}_2$  wurden generell höhere Vegard-Amplituden gemessen, als auf dem vollständig geladenen LiCoO<sub>2</sub>.

Neben der piezoelektrischen, bzw. elektrochemischen Verformung und der dominierenden globalen Elektrostatik wurden eine Reihe weiterer lokaler Effekte beobachtet und diskutiert, die Auswirkung auf die Schwingungsamplitude haben können (Abbil-



Abbildung41:Aus[VBM+17],Ausschnittmodifiziert.Die verschiede-nenlokalen,beobachtetenEffekte, die bei ESM und PFMzurSchwingungsamplitudebeitragen können.

dung 41) und deswegen verlässlich identifiziert werden müssen. So kann Joulesches Heizen durch einen deutlich erhöhten elektrischen Strom und großen, reversiblen Anstieg der Topographie erkannt werden. Der Aufbau und die Relaxation von Doppelschichten findet mit einige Sekunden vergleichsweise langsam statt und ist dadurch leicht zu identifizieren. Ein Partikelwachstum geht mit erhöhtem Stromfluss ab einer Grenzspannung und einer irreversiblen Veränderung der Topographie einher. Elektrostriktion ist im Frequenzspektrum einfach von anderen Beiträgen unterscheidbar, da sie nicht in Resonanz anregt. Die lokale Elektrostatik ist wie auch die globale Elektrostatik in HF enthalten und somit in  $a_v$  und  $a_f$  bereinigt. Eventuelle Beschädigungen der Probe sind anhand irreversibler Änderungen der Topographie leicht erkennbar.

Die elektrochemische Verformungsmikroskopie ist eine vielversprechende Methode zur Untersuchung von Eigenschaften der elektrochemischen Diffusion bei der zukünftigen Entwicklung von Batteriematerialien. Durch die in dieser Arbeit ermöglichte Quantifizierung der Vegard-Verformung ist eine wichtige Hürde auf dem Weg zur Etablierung der ESM genommen.



# 10 Danksagung

Für die großartige Unterstützung während meiner Promotion möchte ich

Prof. Dr. André Schirmeisen, Dr. Thomas Göddenhenrich, PD Dr. Dirk Dietzel, Dr. Daniel Ebeling, Alexandra Gabriel, sowie der restlichen Arbeitsgruppe Schirmeisen, der TransMIT-Kryo-Gruppe, der Elektronik-Werkstatt, der Feinmechanik-Werkstatt, dem Institut für Angewandte Physik,

Dr. Joachim Sann, dem Zentrum für Materialforschung (LaMa),

der Justus-Liebig-Universität Gießen,

Prof. Dr. Bernhard Roling, Diemo Renz, sowie der restlichen Arbeitsgruppe Roling,

> meinen Freunden und meiner Familie

ein herzliches Dankeschön aussprechen!



JLU Gießen

# **11** Technische Dokumentation

Fit.py import os 8 import numpy Q from lmfit import Parameters, Model from scipy.signal import savgol filter from multiprocessing import Pool 102 \_instanz = None 103 :type: Fit \_weiter = True \_puls = None """ :type: (int) -> None """ 104 105 106 107 \_fit\_genauigkeit = { 108 'ftol': le-9, # Geringe Toleranzen 'xtol': le-9, 110 'gtol': le-9,
'maxfev': int\_max, # Maximale Iterationsanzahl 'factor': 0.1 # Kleinster möglicher Schrittwert für die leastsq-Methode 114 } \_amplitude\_voll = [] 116 \_phase\_voll = [] \_frequenz = None """ :type: numpy.multiarray.ndarray """ 118 119 120 123 \_mod\_ph = None
""" :type: Model """ 124 126 128 def \_bereich(feld): 129 130 :type feld: numpy.multiarray.ndarray :rtype: numpy.multiarray.ndarray if \_par.bereich\_rechts == 0: return feld[\_par.bereich\_links:] else: 136 return feld[\_par.bereich\_links:\_par.bereich\_rechts] def \_amp\_gefiltert(n): 139 141 :type n: int 142 :rtype: numpy.multiarray.ndarray 143 ..... amplitude = fkt\_filter[\_par.nr\_fkt\_filter](\_bereich(\_amplitude\_voll[n]), \_par.filter\_breite, \_par.filter\_ordnung)
a1 = \_par.linkorr\_a1
a2 = \_par.linkorr\_a2
if a1 != a2:
 s = (a2 - a1) / float(amplitude.size)
 amplitude -= numpy.arange(a1, a2, s)
for peak in \_par.antipeaks.split(','):
 true 144 145 146 147 148 149 150 try: fs = index\_freq(\_par, float(peak)) amplitude[fs-1] = amplitude[fs-2]
amplitude[fs] = amplitude[fs-2] amplitude[fs+1] = amplitude[fs+2] 156 except Exception: pass 158 return amplitude 159 161 def \_fit\_punkt(n): 162 :return: Gefittete Amplitude und gefittete oder geglättete Phase im Bereich um Resonanzfrequenz +/- Versatz :rtype: list 163 165 166 if not \_weiter: 167 return None 169102 # -----# ----- AMPLITUDE fitten -----#

JLU Gießen

```
amplitude = _amp_gefiltert(n)
index_max = numpy.argmax(amplitude)
174
           start freq = frequenz[index max]
           start_anp = amplitude[index_max]
start_off = amplitude[0] # Erster betrachteter Wert ist bereits eine gute N\u00e4herung f\u00fcr den Untergrund
177
           fmin = _par.fmin
fmax = _par.fmax
180
181
           phase_bereich = _bereich(_phase_voll[n])
if _par.f0_phase:
    try: # Nach Möglichkeit die Peakposition in der Phase finden und festlegen
182
183
184
                     s1 = phase_bereich.size
s2 = s1 / 100
summe_max = -1.0
186
187
                      for a in range(0, s1-s2, s2):
                           svgl = abs(numpy.sum(phase_bereich[a:a+s2]))
190
                           if svgl > summe_max:
                               summe_max = svgl
start_freq = _frequenz[a+s2/2]
fmin = _frequenz[a-3*s2]
fmax = _frequenz[a+4*s2]
193
194
195
                except Exception:
196
                     pass
197
           if fmin == fmax:
    fmax = fmin + _par.df
198
199
200
201
           # Fitparameter für die Fitfunktion
           par_amp = Parameters()
203
           par_amp.add('resfreq', value=start_freq, min=fmin, max=fmax)
           par_amp.add('amp', value=start_amp, min=_par.amp_min, max=_par.amp_max)
           par_amp.add(
206
                 'quete'
207
                value=0.5*(_par.amp.guete_max + _par.amp.guete_min),
                min=_par.amp.guete_min,
                max=_par.amp.guete_max
210
           par_amp.add('untergrund', value=start_off, min=_par.amp.off_min, max=_par.amp.off_max)
           amp = mod amp.fit(
214
                data=amplitude,
                freq= frequenz,
216
                params=par amp,
                 fit_kws=_fit_genauigkeit
           )
220
           # Fits mit wesentlich zu großen Fehlern aussortieren:
           if amp.params['amp'].stderr > _par.amp_max or \
    amp.params['resfreq'] > _par.fmax or \
    amp.params['resfreq'] < _par.fmin:</pre>
224
                amp.params['amp'].value = 0.
                amp.params['resfreq'].value = (_par.fmin + _par.fmax) / 2
226
227
           _puls(n)
           # Wenn keine Phase gefittet werden soll:
           if _mod_ph is KEIN_FIT:
230
                return Ergebnis(
                     amp=amp.params['amp'].value,
amp_fhlr=amp.params['amp'].stderr,
resfreq=amp.params['resfreq'].value,
233
234
                     resfreq_fhlr=amp.params['resfreq'].stderr,
                     guete_amp=amp.params['guete'].value,
guete_amp_fhlr=amp.params['guete'].stderr,
236
                      untergrund=amp.best_values['untergrund']
                )
240
           # Resonanzfrequenz
241
           resfreq = amp.best_values['resfreq']
243
           # ----- PHASE fitten -----
245
246
           halb = abs(_par.phase_versatz) + 10 * _par.df # Halbe Frequenzbreite des Phasenversatzes
# +df, weil der Fit auch bei Versatz = 0 funktionieren muss
von = resfreq - halb # Untere Versatzgrenze
247
                                                                                                                                                   103
           bis = resfreq + halb # Obere Versatzgrenze
           if von < _par.fmin: # Die Resonanzfrequenz liegt zu weit links:</pre>
                  Auswahlbereich nach rechts verschieben, aber nicht über den Frequenzbereich hinaus
                bis = min(bis - von + _par.fmin, _par.fmax)
```

```
von = _par.fmin
elif bis > _par.fmax:
256
                                       # Die Resonanz lieg zu weit rechts:
257
258
                von = max(von - bis + _par.fmax, _par.fmin) # Verschieben, aber nicht über linken Rand hinaus
                bis = _par.fmax
259
260
           # Phase beschneiden
           index_von = index_freq(_par, von)
index_bis = index_freq(_par, bis)
261
262
263
           wahl_phase = _umbrechen(phase_bereich[index_von:index_bis])
264
265
           if _mod_ph is GLAETTEN: # Nur glätten:
266
                phase = savgol_filter(wahl_phase, 15, 3)
267
                 return Ergebnis(
                     amp=amp.params['amp'].value,
amp_fhlr=amp.params['amp'].stderr,
269
                      resfreq=amp.params['resfreq'].value,
                     resfred_fhlr=amp.params['resfred'].stderr,
guete_amp=amp.params['guete'].value,
guete_amp_fhlr=amp.params['guete'].stderr,
274
                     untergrund=amp.best_values['untergrund'],
                     phase=_randwert(phase, _par.phase_versatz)
276
                )
277
           else:
279
                # Fitparameter für die Fitfunktion
280
                par_ph = Parameters()
                par_ph.add('resfreq', value=resfreq, min=von, max=bis)
par_ph.add('guete', value=3, min=_par.phase.guete_min, max=_par.phase.guete_max)
281
282
283
                par_ph.add('rel', value=200, min=_par.phase.off_min, max=_par.phase.off_max)
284
285
                ph = mod ph.fit(
286
                     data=wahl_phase
287
                     freq=_frequenz[index_von:index_bis],
288
                     params=par_ph,
method='cg' #
289
                                     # 'differential_evolution' passt auch gut
                )
293
                return Ergebnis(
                     amp=amp.params['amp'].value,
                     amp_fhlr=amp.params['amp'].stderr,
resfreq=amp.params['resfreq'].value,
296
297
                      resfreq_fhlr=amp.params['resfreq'].stderr,
                     guete_amp=amp.params['guete'].value,
guete_amp_fhlr=amp.params['guete'].stderr,
untergrund=amp.best_values['untergrund'],
299
300
301
                     phase=_randwert(ph.best_fit, _par.phase_versatz),
302
                     guete_ph=ph.best_values['guete'],
phase_rel=ph.best_values['rel'],
303
                     phase_fhlr=ph.params['resfreq'].stderr
305
                )
306
307
      def _umbrechen(phase):
309
           if _par.phase_referenz != 0:
310
                return numpy.fmod(phase + 450 + _par.phase_referenz, 180) - 90
           else:
                return phase
313
      def _randwert(phase, versatz):
316
           :type phase: numpy.multiarray.ndarray
           :type versatz: int
319
320
           if versatz < 0:</pre>
                return phase[0]
           elif _par.phase_versatz > 0:
                return phase[-1]
           else:
                return phase[len(phase) // 2]
```





Abbildung 44

# JLU Gießen

39 FB_spm_probe.c		
@0 -532,6 +532,11 @0 void store_probe_data_srcs ()		
532	532	}
533	533	
534	534	
	535	+// TRIGGER
	536	+
	537	+#define VP_TRIGGER_R 0x01000000
	538	+#define VP_TRIGGER_0 0x04000000
505	539	+#define VP_TRIGGER_F 0x08000000
535	540	
537	542	// mini probe program flow interpreter kernel
538	543	if (! probe.vector){ // initialize ?
539	544	probe.vector = probe.vector_head;
540	545	<pre>PRB_section_count = 0; // init PVC</pre>
541	546	// if (probe.vector < (DSP_INT)(&prbdf)) // error, cancel probe now.
542	547	<pre>// stop_probe ();</pre>
543	548	}
544	E 40	- else{
	549	+
	551	+
	552	+ //
	553	+ //
	554	T + also if (probe vector portions ( VD TDICCED D) ( // "TD" have VD TDICCED D $\rightarrow$ Warte out Triansroule
	555	+ DSP IINT goio data two = 0.
	556	+ WR GPTO(GPTO Data 0, $\delta$ quio data tmm, 0);
	557	+ if ( (gpio data tmp & 1)) {
	558	+ probe.vector->options &= !VP_TRIGGER_R;
	559	+ probe.vector->options  = VP_TRIGGER_F;
	560	+ }
	561	+ }
	562	+ else if (probe.vector->options & VP_TRIGGER_F) {
	563	+ DSP_IINT gpio_data_tmp = 0;
	564	+ WR_GPIO(GPIO_Data_0, &gpio_data_tmp, 0);
	565	+ if (!(gpio_data_tmp & 1)) {
	566	+ probe.vector->options &= !VP_TRIGGER_F;
	507	+ probe.vector->options  = VP_TRIGGER_0;
	569	+ }
	570	+ }
	571	t else [
	572	+
	573	+ if (probe.vector->options & VP_TRIGGER 0) {
	574	+ probe.vector->options &= !VP_TRIGGER_0;
	575	+ probe.vector->options  = VP_TRIGGER_R;
	576	+ }
	577	+
	578	+ //
	579	+ //
	580	+
	581	+
545	582	<pre>if (!probe.vector-&gt;ptr_final){ // end Vector program?</pre>
546 E 47	106	<pre>stop_probe ();</pre>
047	004 4-	return;
2		

# Abbildung 45



Abbildung 46

```
JLU Gießen
                                                                                                                                                                                                                                                                                                    \begin{split} & \mathsf{Plot}\big[a\big[\mathsf{xl},\,f,\,\big\{\mathsf{uADS} \rightarrow 1\big\}\big],\,\big\{f,\,\mathsf{fmin},\,\mathsf{fmax}\big\},\\ & \mathsf{PlotRange} \rightarrow \mathsf{Full},\,\mathsf{AxesLabel} \rightarrow \big\{"f\,\,[\mathsf{Hz}]",\,"A\,\,[m]"\big\}\big] \end{split}
                 in[1] ~ ClearAll["Global`*"]
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 A [m]
                                                                                                                                                                                                                                                                                                      1.5×10-
                Parameter
                        Allgemein
                                                                                                                                                                                                                                                                                                        5.×10<sup>-</sup>
                  |n|^2| = \epsilon 0 = 8.854187817 \times 10^{-12};
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 10,000
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    260,000
                        Systemparameter
                                                                                                                                                                                                                                                                                             Resonanz bestimmen
                 \ln[3]:= \text{par} = \left\{ k \rightarrow 1.79, \ h \rightarrow 0.000015, \ \zeta \rightarrow 0.192, \ \psi \rightarrow 0, \right.
                                                                                                                                                                                                                                                                                                  f0 = (fmin + fmax) / 2;
res = Function[par, df = 250; a0 = 0;
If[f0 ≤ fmin, f0 = fmin + 3 df];
If[f0 ≥ fmax, f0 = fmax - 3 df];
While[f0s]df] > 0.5&& fmin ≤ f0 ≤ fmax,
at = Quiet[a[xl, f0 += df, par]];
If[at 2 a0, a0 = at, f0 -= 1.5 df; df += -0.5];
];
                                            w \rightarrow 0.000035, uADS \rightarrow 0, mT \rightarrow 5 × 10<sup>-12</sup>, mL \rightarrow 5 × 10<sup>-11</sup>, \eta \rightarrow 10000,
                                            \texttt{k1} \rightarrow \texttt{100}, \, \texttt{k2} \rightarrow \texttt{85}, \, \texttt{d1} \rightarrow \texttt{0}, \, \texttt{d2} \rightarrow \texttt{0}, \, \texttt{fel} \rightarrow \texttt{0}, \, \texttt{Y1} \rightarrow \texttt{0}, \, \texttt{Y2} \rightarrow \texttt{0}, \, \texttt{er} \rightarrow \texttt{1} \big\};
                                l = 0.000205; xl = 1l;
                                 fmin = 200 000;
                                fmax = 300 000;
              \ln[6] = eI = \frac{k l^3}{3};
                                                                                                                                                                                                                                                                                                            ];
{f0, a0}];
             Model
                                                                                                                                                                                                                                                                                  Variation
                                                                                                                                                                                                                                                                                  In[24]= varD1 = Table [res[{d1 \rightarrow 10<sup>-12</sup>, k1 \rightarrow var}], {var, Table [10<sup>4</sup>, {i, 1.6, 2.6, 0.01}]}];
                     Euler-Bernoulli-Gleichung
                                                                                                                                                                                                                                                                                  \ln[7]: = \alpha^4 Z[X] + \frac{q[X]}{\alpha^7};
                                                                                                                                                                                                                                                                                  In[26]:= varUADS = Table[res[{uADS \rightarrow 1, k1 \rightarrow var}], {var, Table[10<sup>i</sup>, {i, 1.6, 2.6, 0.01}]}];
                                                                                                                                                                                                                                                                                  \begin{array}{l} & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & 
             \ln[3]:= \alpha = \sqrt[4]{\frac{mL}{eIl} (\omega^2 - i \eta \omega)};
                            q[x_{-}] := -\cos[\zeta] \frac{\epsilon \theta \ er \ uau_{3} \ w}{(h \ \cos[\zeta] + (l - x) \ \sin[\zeta])^{2}}
                                                                                                                                                                                                                                                                                                      \label{eq:ListPlot[{varEl, varFel, varUADS}, Joined \rightarrow True, \\ PlotRange \rightarrow Full, AxesLabel \rightarrow {"f [Hz]", "A [m]"}]
                                                                                                                                                                                                                                                                                                        A (m)
3. × 10<sup>-6</sup> ~
                     Kontaktmechanik
           lo[10]:= klc = kl + iωγl;
                                                                                                                                                                                                                                                                                                       2.5×10
                               k_{2c} = k_{2} + i \omega \gamma_{2};
                                                                                                                                                                                                                                                                                                        2.×10
                               \Theta=\zeta+\psi;
                                                                                                                                                                                                                                                                                                    1.5×10
                                                                                                                                                                                                                                                                                                        1 + 10
         Hilfsfunktionen
  \begin{aligned} tT &= \frac{h^2}{eT} \left( kLc \sin[\theta]^2 + k2c \cos[\theta]^2 \right) - \frac{h^2}{16} \frac{mT}{mL} \alpha^4 l; \\ xX &= \frac{h}{eT} \sin[\theta] \cos[\theta] \left( k2c - kLc \right); \\ &= 0, \quad mT \end{aligned}
                                                                                                                                                                                                                                                                                                        5.×10
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           210000 220000 230000 240000 250000 260000 270000 280000
                uU = \frac{1}{eI} \left( klc \cos \left[ \theta \right]^2 + k2c \sin \left[ \theta \right]^2 \right) - \frac{mT}{mL} \alpha^4 l;
                                                                                                                                                                                                                                                                                                      varMe
                                                                                                                                                                                                                                                                                                            Table[res[{d1 → -10<sup>-12</sup>, uADS → 1, k1 → var}], {var, Table[10<sup>1</sup>, {i, 1.6, 2.6, 0.01}]]}];
                                                                                                                                                                                                                                                                                                     ListPlot[{varEl, varMe}, Joined → True,
PlotRange → Full, AxesLabel → {"f [Hz]", "A [m]"}]
        Kräfte
im(16):= fVert = k1c d1 + fel;
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 A [m]
                 fLon = k2c d2;
                                                                                                                                                                                                                                                                                                      3.5×10-
                                                                                                                                                                                                                                                                                                      3. x 10<sup>-1</sup>
        Randbedingungen
                                                                                                                                                                                                                                                                                                     2.5×10
 0131 - bed = {
                                                                                                                                                                                                                                                                                                      2.×10
                          z[0] = 0, z'[0] = 0,
                          z''[l] = -tTz'[l] - xXz[l] + \frac{h}{eI}Cos[\theta] fLon - \frac{h}{eI}Sin[\theta] fVert,
                                                                                                                                                                                                                                                                                                    1.5 \times 10
                         z'''[l] = uU z[l] + xX z'[l] - \frac{1}{eT} Cos[\theta] fVert - \frac{1}{eT} Sin[\theta] fLon
                                                                                                                                                                                                                                                                                                      1.×10
                     };
                                                                                                                                                                                                                                                                                                        5.×10
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               220 000 230 000 240 000 250 000 260 000 270 000 280 000
```

#### Berechnung

Differentialgleichung mit Randbedingungen lösen a[x0\_, f0\_, var\_] :=










## 12 Literatur

## Literatur

- [AGE<sup>+</sup>17] Stuart B. Adler, Brian S. Gerwe, Ehsan N. Esfahani, Peiqi Wang, Qian Nataly Chen, and Jiangyu Li. Imaging space charge regions in Sm-doped ceria using strain-based scanning probe techniques. ECS Transactions, 78(1):335– 342, 2017.
- [AGHR91] T. R. Albrecht, Pr Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69(2):668–673, 1991.
  - [Agi12] Agilent Technologies. Agilent 33500B Series Waveform Generators, 12 2012. 5591-0757EN.
- [AHF<sup>+</sup>03] D. Alvarez, J. Hartwich, Marc Fouchier, Pierre Eyben, and Wilfried Vandervorst. Sub-5-nm-spatial resolution in scanning spreading resistance microscopy using full-diamond tips. *Applied Physics Letters*, 82(11):1724–1726, 2003.
- [AIL<sup>+</sup>16] D. O. Alikin, A. V. Ievlev, S. Yu. Luchkin, A. P. Turygin, V. Ya. Shur, S. V. Kalinin, and A. L. Kholkin. Characterization of LiMn2O4 cathodes by electrochemical strain microscopy. *Applied Physics Letters, Volume 108, Issue 11, id.113106*, 108:113106, March 2016.
- [AKKJ11] Thomas M. Arruda, Amit Kumar, Sergei V. Kalinin, and Stephen Jesse. Mapping irreversible electrochemical processes on the nanoscale: ionic phenomena in Li ion conductive glass ceramics. *Nano Letters*, 11(10):4161–4167, 2011.
- [AKKJ12] Thomas M. Arruda, Amit Kumar, Sergei V. Kalinin, and Stephen Jesse. The partially reversible formation of Li-metal particles on a solid Li electrolyte: applications toward nanobatteries. *Nanotechnology*, 23(32):325402, 2012.
  - [Ant04] Ermete Antolini. LiCoO2: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. *Solid State Ionics*, 170(3-4):159–171, 2004.

- [ARS<sup>+</sup>18] D. O. Alikin, K. N. Romanyuk, B. N. Slautin, D. Rosato, V. Ya Shur, and A. L. Kholkin. Quantitative characterization of the ionic mobility and concentration in Li-battery cathodes via low frequency electrochemical strain microscopy. Nanoscale, 2018.
- [ATK96] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, and L. C. Klein. Cobalt dissolution in LiCoO2based non-aqueous rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 83(1-2):167–173, 1996.
  - [BB12] Luca Bonaventura and Aike Beckmann. Numerical Algorithms for ESM: State of the Art. In *Earth System Modelling-Volume 2*, pages 3–17. Springer, 2012.
- [BBP<sup>+</sup>12] S Boursicot, Valérie Bouquet, Isabelle Péron, Thierry Guizouarn, Michel Potel, and Maryline Guilloux-Viry. Synthesis of Cu2Mo6S8 powders and thin films from intermediate oxides prepared by polymeric precursor method. *Solid State Sciences*, 14(6):719–724, 2012.
- [BJC<sup>+</sup>17] Nina Balke, Stephen Jesse, Ben Carmichael, M. Baris Okatan, Ivan I. Kravchenko, Sergei V. Kalinin, and Alexander Tselev. Quantification of in-contact probe-sample electrostatic forces with dynamic atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 28(6):065704, 2017.
- [BJK<sup>+</sup>10] Nina Balke, Stephen Jesse, Yoongu Kim, Leslie Adamczyk, Ilia N. Ivanov, Nancy J. Dudney, and Sergei V. Kalinin. Decoupling electrochemical reaction and diffusion processes in ionically-conductive solids on the nanometer scale. ACS Nano, 4(12):7349–7357, 2010.
- [BJM<sup>+</sup>10] N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. García, N. Dudney, and S. V. Kalinin. Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode. *Nature Nanotechnology*, 5(10):749–54, 2010.
- [BJY<sup>+</sup>16] Nina Balke, Stephen Jesse, Pu Yu, Ben Carmichael, Sergei V. Kalinin, and Alexander Tselev. Quantification of surface displacements and electromechanical phenomena via dynamic atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 27(42):425707, 2016.

- [BKD<sup>+</sup>12] Nina Balke, Sergiy Kalnaus, Nancy J. Dudney, Claus Daniel, Stephen Jesse, and Sergei V. Kalinin. Local detection of activation energy for ionic transport in lithium cobalt oxide. *Nano Letters*, 12(7):3399–3403, 2012.
- [BKSR16] Stephan Bradler, Stefan Renato Kachel, André Schirmeisen, and Bernhard Roling. A theoretical model for the cantilever motion in contact-resonance atomic force microscopy and its application to phase calibration in piezoresponse force and electrochemical strain microscopy. *Journal of Applied Physics*, 120(16):165107, 2016.
- [BPD<sup>+</sup>14] S. Barbet, M. Popoff, H. Diesinger, D. Deresmes, D. Théron, and T. Mélin. Cross-talk artefacts in Kelvin probe force microscopy imaging: A comprehensive study. *Journal of Applied Physics, Volume 115, Issue 14, id.144313*, 115:144313, apr 2014.
- [BQG86] Gerd Binnig, Calvin F. Quate, and Ch Gerber. Atomic force microscope. Physical Review Letters, 56(9):930, 1986.
- [Bra15] Stephan Bradler. Quantitative measurements in electrochemical strain microscopy. Master's thesis, Philipps-University Marburg, 2015.
- [BRC<sup>+</sup>21] Sebastian Badur, Diemo Renz, Marvin Cronau, Thomas Göddenhenrich, Dirk Dietzel, Bernhard Roling, and Andre Schirmeisen. Characterization of Vegard Strain related to exceptionally fast Cu-chemical diffusion in Cu2Mo6S8 by an advanced electrochemical strain microscopy. Scientific Reports, https://doi.org/10.1038/s41598-021-96602-2, 2021.
- [BRG<sup>+</sup>20] Sebastian Badur, Diemo Renz, Thomas Göddenhenrich, Daniel Ebeling, Bernhard Roling, and Andre Schirmeisen. Voltage-and Frequency-Based Separation of Nanoscale Electromechanical and Electrostatic Forces in Contact Resonance Force Microscopy: Implications for the Analysis of Battery Materials. ACS Applied Nano Materials, 3(8):7397–7405, 2020.
  - [BSR17] Stephan Bradler, André Schirmeisen, and Bernhard Roling. Amplitude quantification in contact-resonance-based voltage-modulated force spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 122(6):065106, 2017.

- [BSR18] Stephan Bradler, André Schirmeisen, and Bernhard Roling. Piezoresponse force and electrochemical strain microscopy in dual AC resonance tracking mode: Analysis of tracking errors. *Journal of Applied Physics*, 123(3):035106, 2018.
- [BSSG19] Nina Balke, Tony Schenk, Igor Stolichnov, and Alexei Gruverman. *Physical Characterization on a Nanometer Scale*. Elsevier Ltd., 2019.
- [BUZ<sup>+</sup>06] M Kh Balapanov, EK Urazaeva, IB Zinnurov, R Sh Musalimov, and RA Yakshibaev. Influence of grain sizes on the ionic conductivity and the chemical diffusion coefficient in copper selenide. *Ionics*, 12(3):205–209, 2006.
  - [Cap16] Brunero Cappella. Physical Principles of Force–Distance Curves by Atomic Force Microscopy. In Mechanical Properties of Polymers Measured through AFM Force-Distance Curves, pages 3–66. Springer, 2016.
- [CBKG11] Ding-Wen Chung, Nina Balke, Sergei V. Kalinin, and R. Edwin García. Virtual electrochemical strain microscopy of polycrystalline LiCoO2 films. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(10):-1083, 2011.
- [CBX<sup>+</sup>01] Z. Y. Cheng, Vivek Bharti, T. B. Xu, Haisheng Xu, T. Mai, and Q. M. Zhang. Electrostrictive poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers. Sensors and Actuators A: Physical, 90(1-2):138–147, 2001.
  - [Che78] Kung Yip Cheung. *The thermodynamic and ionic transport properties of ternary molybdenum sulphides*. PhD thesis, Imperial College London, 1978.
- [CKW<sup>+</sup>15] Seung-Hyun Choi, Jeom-Soo Kim, Sang-Gil Woo, Woosuk Cho, Sun Yong Choi, Jungkyu Choi, Kyu-Tae Lee, Min-Sik Park, and Young-Jun Kim. Role of Cu in Mo6S8 and Cu mixture cathodes for magnesium ion batteries. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(12):7016–7024, 2015.
- [CLOP19] Liam Collins, Yongtao Liu, Olga S Ovchinnikova, and Roger Proksch. Quantitative Electromechanical Atomic Force Microscopy. ACS nano, 13(7):8055–8066, 2019.
- [COML14] Qian Nataly Chen, Yun Ou, Feiyue Ma, and Jiangyu Li. Mechanisms of electromechanical coupling in strain based scanning probe microscopy. Applied Physics Letters, 104(24):242907, 2014.

- [CZW<sup>+</sup>07] Q. Cao, H. P. Zhang, G. J. Wang, Q. Xia, Y. P. Wu, and H. Q. Wu. A novel carbon-coated LiCoO2 as cathode material for lithium ion battery. *Electrochemistry Communications*, 9(5):1228–1232, 2007.
- [Dam97a] Dragan Damjanovic. Logarithmic frequency dependence of the piezoelectric effect due to pinning of ferroelectric-ferroelastic domain walls. *Physical Review B*, 55(2):R649, 1997.
- [Dam97b] Dragan Damjanovic. Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 82(4):1788– 1797, 1997.
  - [Dar49] L. Sr. Darken. Diffusion of carbon in austenite with a discontinuity in composition. *Trans. AIME.*, 180:430–438, 1949.
- [DCS80] G. J. Dudley, K. Y. Cheung, and B. C. H. Steele. Solid-state electrochemical studies of the mixed conductor CuxMo6S8- y. I. Partial copper ion conductivity and chemical diffusion. *Journal of Solid State Chemistry*, 32(3):259–267, 1980.
- [EBGS<sup>+</sup>09] F. J. Espinoza-Beltrán, K. Geng, J. Muñoz Saldaña, U. Rabe, S. Hirsekorn, and W. Arnold. Simulation of vibrational resonances of stiff AFM cantilevers by finite element methods. *New Journal of Physics*, 11(8):083034, 2009.
  - [EELL17] Ahmad Eshghinejad, Ehsan Nasr Esfahani, Chihou Lei, and Jiangyu Li. Resolving local electrochemistry at the nanoscale via electrochemical strain microscopy: Modeling and experiments. arXiv preprint arXiv:1704.01158, 2017.
- [EME<sup>+</sup>11] Vinodkumar Etacheri, Rotem Marom, Ran Elazari, Gregory Salitra, and Doron Aurbach. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, 4(9):3243–3262, 2011.
  - [Fer19] Ann Fernholm. They developed the world's most powerful battery, October 2019.
  - [FI08] Craig AJ Fisher and M Saiful Islam. Surface structures and crystal morphologies of LiFePO 4: relevance to electrochemical behaviour. *Journal of Materials Chemistry*, 18(11):1209–1215, 2008.

- [FM96] J. Fleig and J. Maier. Local conductivity measurements on AgCl surfaces using microelectrodes. *Solid State Ionics*, 85(1-4):9–15, 1996.
- [FP88] Martin Fleischmann and Stanley Pons. The behavior of microdisk and microring electrodes. Mass transport to the disk in the unsteady state: The effects of coupled chemical reactions: the CE mechanism. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 250(2):285–292, 1988.
- [FT19] Egbert Figgemeier and Moritz Teuber. Bedeutsame Batterien. Physik Journal, 18(12):28-33, 2019.
- [Fu97] Jie Fu. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li2O-Al2O3-TiO2-P2O5. Solid State Ionics, 96(3-4):195-200, 1997.
- [GA96] AM Gonzalez and C Alemany. Determination of the frequency dependence of characteristic constants in lossy piezoelectric materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29(9):2476, 1996.
- [GGZ<sup>+</sup>14] Michael Gellert, Katharina I. Gries, Julia Zakel, Andrea Ott, Stefan Spannenberger, Chihiro Yada, Fabio Rosciano, Kerstin Volz, and Bernhard Roling. LiNi
  0.5 Mn 1.5 O 4 Thin-Film Cathodes on Gold-Coated Stainless Steel Substrates: Formation of Interlayers and Electrochemical Properties. *Electrochimica Acta*, 133:146–152, 2014.
- [GSDS87] E. Gocke, W. Schramm, P. Dolscheid, and R. Schöllhorn. Molybdenum cluster chalcogenides Mo6X8: Electrochemical intercalation of closed shell ions Zn2+, Cd2+, and Na. *Journal of Solid State Chemistry*, 70(1):71–81, 1987.
- [GYTP11] A. Gannepalli, D. G. Yablon, A. H. Tsou, and R. Proksch. Mapping nanoscale elasticity and dissipation using dual frequency contact resonance AFM. *Nanotechnology*, 22(35):355705, 2011.
- [HAHP03] C. Harnagea, M. Alexe, D. Hesse, and A. Pignolet. Contact resonances in voltage-modulated force microscopy. *Applied Physics Letters*, 83(2):338–340, 2003.
  - [Har31] G. S. Hartley. Diffusion and distribution in a solvent of graded composition. *Transactions of the Faraday Society*, 27:10–29, 1931.

- [HCC<sup>+</sup>06] Haoshan Hao, Jinghua Cui, Changqing Chen, Lijun Pan, Jie Hu, and Xing Hu. Oxygen adsorption properties of YBaCo4O7-type compounds. *Solid State Ionics*, 177(7-8):631–637, 2006.
  - [HI03] Paul Heitjans and Sylvio Indris. Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(30):–1257, 2003.
- [HNTV00] Thomas Hantschel, P. Niedermann, Thomas Trenkler, and Wilfried Vandervorst. Highly conductive diamond probes for scanning spreading resistance microscopy. *Applied Physics Letters*, 76(12):1603–1605, 2000.
- [HPAH06] Catalin Harnagea, Alain Pignolet, Marin Alexe, and Dietrich Hesse. Higherorder electromechanical response of thin films by contact resonance piezoresponse force microscopy. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 53(12):2309–2322, 2006.
  - [HS05] Hendrik Hölscher and André Schirmeisen. Dynamic force microscopy and spectroscopy. *Advances in Imaging and Electron Physics*, 135:41–101, 2005.
  - [Hug16] Robert A. Huggins. Positive Electrodes in Lithium Systems, pages 391–426. Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [HWJ<sup>+</sup>16] Zhenjun Huang, Zhixing Wang, Qun Jing, Huajun Guo, Xinhai Li, and Zhihua Yang. Investigation on the effect of Na doping on structure and Li-ion kinetics of layered LiNi0. 6Co0. 2Mn0. 2O2 cathode material. *Electrochimica Acta*, 192:120–126, 2016.
- [HWS<sup>+</sup>01] Seungbum Hong, Jungwon Woo, Hyunjung Shin, Jong Up Jeon, Y. Eugene Pak, Enrico L. Colla, Nava Setter, Eunah Kim, and Kwangsoo No. Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope. Journal of Applied Physics, Volume 89, Issue 2, pp. 1377-1386 (2001)., 89:1377-1386, jan 2001.
  - [IF14] M. Saiful Islam and Craig A. J. Fisher. Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties. *Chemical Society Reviews*, 43(1):185–204, 2014.

- [IY87] Tooru Inoue and Toshihiro Yamase. Electrochemical Redox Intercalation of Copper (I) Cation for Cu x Mo6S8 Superconductor Accompanied with a Reversible Structure Change. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 60(9):3367– 3372, 1987.
- [JBK06a] Stephen Jesse, Arthur P. Baddorf, and Sergei V. Kalinin. Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology*, 17(6):1615, 2006.
- [JBK06b] Stephen Jesse, Arthur P. Baddorf, and Sergei V. Kalinin. Switching spectroscopy piezoresponse force microscopy of ferroelectric materials. *Applied Physics Letters, Volume 88, Issue 6, id. 062908 (3 pages) (2006).*, 88:062908, feb 2006.
- [JHS10] F. Johann, Á. Hoffmann, and E. Soergel. Impact of electrostatic forces in contact-mode scanning force microscopy. *Physical Review B*, 81(9):094109, 2010.
- [JK11] Stephen Jesse and Sergei V Kalinin. Band excitation in scanning probe microscopy: sines of change. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(46):464006, 2011.
- [JKA<sup>+</sup>12] Stephen Jesse, Amit Kumar, Thomas M. Arruda, Yunseok Kim, Sergei V. Kalinin, and Francesco Ciucci. Electrochemical strain microscopy: Probing ionic and electrochemical phenomena in solids at the nanometer level. *MRS Bulletin*, 37(07):651–658, 2012.
- [JKP<sup>+</sup>07] Stephen Jesse, Sergei V. Kalinin, Roger Proksch, A. P. Baddorf, and B. J. Rodriguez. The band excitation method in scanning probe microscopy for rapid mapping of energy dissipation on the nanoscale. *Nanotechnology*, 18(43):435503, 2007.
- [JMK06] Stephen Jesse, Boris Mirman, and Sergei V. Kalinin. Resonance enhancement in piezoresponse force microscopy: Mapping electromechanical activity, contact stiffness, and Q factor. *Applied Physics Letters, Volume 89, Issue 2, id. 022906 (3 pages) (2006).*, 89:022906, jul 2006.
- [JMP99] Janko Jamnik, Joachim Maier, and Stane Pejovnik. A powerful electrical network model for the impedance of mixed conductors. *Electrochimica Acta*, 44(24):4139–4145, 1999.

- [JS06] Tobias Jungk and Elisabeth Soergel. Contrast mechanism for visualization of ferroelectric domains with scanning force microscopy. *Ferroelectrics*, 334(1):29–34, 2006.
- [JSG19] Aniruddha Jana, Gregory M Shaver, and R Edwin García. Physical, on the fly, capacity degradation prediction of LiNiMnCoO2-graphite cells. *Journal of Power Sources*, 422:185–195, 2019.
- [JZL04] Q Jiang, SH Zhang, and JC Li. Grain size-dependent diffusion activation energy in nanomaterials. *Solid State Communications*, 130(9):581–584, 2004.
- [KAT<sup>+</sup>13] Amit Kumar, Thomas M. Arruda, Alexander Tselev, Ilia N. Ivanov, Jamie S. Lawton, Thomas A. Zawodzinski, Oleg Butyaev, Sergey Zayats, Stephen Jesse, and Sergei V. Kalinin. Nanometer-scale mapping of irreversible electrochemical nucleation processes on solid Li-ion electrolytes. *Scientific Reports*, 3:1621, 2013.
  - [KB02] Sergei V. Kalinin and Dawn A. Bonnell. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces. *Physical Review B*, 65(12):125408, 2002.
  - [KB10] Sergei V. Kalinin and Nina Balke. Local electrochemical functionality in energy storage materials and devices by scanning probe microscopies: status and perspectives. Advanced Materials, 22(35):E193–209, 2010.
- [KBGR11] J. Kruempelmann, M. Balabajew, M. Gellert, and B. Roling. Quantitative nanoscopic impedance measurements on silver-ion conducting glasses using atomic force microscopy combined with impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 198(1):16–21, 2011.
- [KBJ<sup>+</sup>11] Sergei Kalinin, Nina Balke, Stephen Jesse, Alexander Tselev, Amit Kumar, Thomas M. Arruda, Senli Guo, and Roger Proksch. Li-ion dynamics and reactivity on the nanoscale. *Materials Today*, 14(11):548–558, 2011.
- [KCA<sup>+</sup>13] Amit Kumar, Chi Chen, Thomas M. Arruda, Stephen Jesse, Francesco Ciucci, and Sergei V. Kalinin. Frequency spectroscopy of irreversible electrochemical nucleation kinetics on the nanoscale. *Nanoscale*, 5(23):11964–11970, 2013.

- [KDB<sup>+</sup>19] Sergei V. Kalinin, Ondrej Dyck, Nina Balke, Sabine Neumayer, Wan-Yu Tsai, Rama Vasudevan, David Lingerfelt, Mahshid Ahmadi, Maxim Ziatdinov, Matthew T. McDowell, et al. Toward Electrochemical Studies on the Nanometer and Atomic Scales: Progress, Challenges, and Opportunities. ACS nano, 13(9):9735–9780, 2019.
- [KGH<sup>+</sup>95] Oleg Kolosov, Alexei Gruverman, Jun Hatano, Koichiro Takahashi, and Hiroshi Tokumoto. Nanoscale visualization and control of ferroelectric domains by atomic force microscopy. *Physical Review Letters*, 74(21):4309, 1995.
- [KKB<sup>+</sup>11] Sergei V. Kalinin, Amit Kumar, Nina Balke, Morgan McCorkle, Senli Guo, Thomas Arruda, and Stephen Jesse. ESM of Ionic and Electrochemical Phenomena on the Nanoscale. Advanced Materials and Processes, 169(11), 2011.
- [KKT<sup>+</sup>11] Yunseok Kim, Amit Kumar, Alexander Tselev, Ivan I Kravchenko, Hee Han, Ionela Vrejoiu, Woo Lee, Dietrich Hesse, Marin Alexe, Sergei V Kalinin, et al. Nonlinear phenomena in multiferroic nanocapacitors: Joule heating and electromechanical effects. ACS nano, 5(11):9104–9112, 2011.
- [KMSR10] J. Kruempelmann, C. R. Mariappan, C. Schober, and B. Roling. Electrochemical double layers at the interface between glassy electrolytes and platinum: Differentiating between the anode and the cathode capacitance. *Physical Review B*, 82(22):224203, 2010.
- [KRC<sup>+</sup>17] Ghazanfar Khan, M. Rajalingam, N. Chandrasekaran, Manuel Tholath, and Vinten Diwakar. Thermal studies on battery packs with different geometric configuration of 18650 cells. In 2017 IEEE Transportation Electrification Conference (ITEC-India), pages 1–6. IEEE, 2017.
  - [KRJ06] Sergei V. Kalinin, Andrei Rar, and Stephen Jesse. A decade of piezoresponse force microscopy: progress, challenges, and opportunities. *IEEE Transactions* on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 53(12):2226–2252, 2006.
- [KRY<sup>+</sup>13] Julia Kruempelmann, Hendrik Reinhardt, Chihiro Yada, Fabio Rosciano, Norbert Hampp, and Bernhard Roling. AFM tip-induced metal particle formation on laser-structured and on unstructured surfaces of solid-state ion conductors. *Solid State Ionics*, 234:46–50, 2013.

- [KS11] Adam U. Kareem and Santiago D. Solares. Characterization of surface stiffness and probe-sample dissipation using the band excitation method of atomic force microscopy: a numerical analysis. *Nanotechnology*, 23(1):015706, 2011.
- [KTIY82] R. Kanno, Y. Takeda, M. Imura, and O. Yamamoto. Rechargeable solid electrolyte cells with a copper ion conductor, Rb 4 Cu 16 I 7-  $\delta$  Cl 13+  $\delta$ , and a titanium disulphide cathode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 12(6):681–685, 1982.
- [KTOY87] R. Kanno, Y. Takeda, M. Ohya, and O. Yamamoto. Rechargeable all solidstate cell with high copper ion conductor and copper chevrel phase. *Materials research bulletin*, 22(9):1283–1290, 1987.
- [LBRS17] Valon Lushta, Stephan Bradler, Bernhard Roling, and André Schirmeisen. Correlation between drive amplitude and resonance frequency in electrochemical strain microscopy: Influence of electrostatic forces. *Journal of Applied Physics*, 121(22):224302, 2017.
- [LEM80] Brian R. Lawn, A. G. Evans, and D. B. Marshall. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system. *Journal of the American Ceramic Society*, 63(9-10):574-581, 1980.
- [LFC<sup>+</sup>16] Adrian H. A. Lutey, Alessandro Fortunato, Simone Carmignato, Alessandro Ascari, Erica Liverani, and Giacomo Guerrini. Quality and productivity considerations for laser cutting of LiFePO4 and LiNiMnCoO2 battery electrodes. *Procedia Cirp*, 42(1):433–438, 2016.
- [LGV<sup>+</sup>02] Elena Levi, Yossi Gofer, Yulia Vestfreed, Eli Lancry, and Doron Aurbach. Cu2Mo6S8 chevrel phase, a promising cathode material for new rechargeable Mg batteries: A mechanically induced chemical reaction. Chemistry of Materials, 14(6):2767–2773, 2002.
- [LLY<sup>+</sup>15] Jiangyu Li, Jing-Feng Li, Qi Yu, Qian Nataly Chen, and Shuhong Xie. Strainbased scanning probe microscopies for functional materials, biological structures, and electrochemical systems. *Journal of Materiomics*, 1(1):3–21, 2015.
- [LOWJ97] M. A. Lantz, S. J. O'shea, M. E. Welland, and K. L. Johnson. Atomic-forcemicroscope study of contact area and friction on NbSe 2. *Physical Review B*, 55(16):10776, 1997.

- [LP15a] Aleksander Labuda and Roger Proksch. Quantitative measurements of electromechanical response with a combined optical beam and interferometric atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 106(25):253103, 2015.
- [LP15b] Suk Lim and Yong Park. Li [LiNiMnCo] O Nanoparticle/Carbon Composite Using Polydopamine Binding Agent for Enhanced Electrochemical Performance. Nanoscale Research Letters, 10(1), 2015.
- [LRIK15] Sergey Yu. Luchkin, Konstantin Romanyuk, Maxim Ivanov, and Andrei L. Kholkin. Li transport in fresh and aged LiMn2O4 cathodes via electrochemical strain microscopy. *Journal of Applied Physics, Volume 118, Issue 7, id.072016*, 118:072016, aug 2015.
- [LSQ<sup>+</sup>17] Weijie Liu, Qiang Shi, Qunting Qu, Tian Gao, Guobin Zhu, Jie Shao, and Honghe Zheng. Improved Li-ion diffusion and stability of a LiNi 0.5 Mn 1.5 O 4 cathode through in situ co-doping with dual-metal cations and incorporation of a superionic conductor. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(1):145–154, 2017.
  - [Lus15] Valon Lushta. Elektrochemische Materialcharakterisierung mit Hilfe der elektrochemischen Verformungsmikroskopie. Master's thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 02 2015.
- [LWZ<sup>+</sup>16] Haidong Liu, Jun Wang, Xiaofei Zhang, Dong Zhou, Xin Qi, Bao Qiu, Jianhui Fang, Richard Kloepsch, Gerhard Schumacher, Zhaoping Liu, et al. Morphological evolution of high-voltage spinel LiNi0. 5Mn1. 5O4 cathode materials for lithium-ion batteries: the critical effects of surface orientations and particle size. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(7):4661–4675, 2016.
  - [Mai13] Joachim Maier. Thermodynamik der elektrochemischen Lithiumspeicherung. Angewandte Chemie, 125(19):5100–5131, 2013.
  - [McM] Colm McManamon. AD-l-0.5. Adama innovations.
  - [Mea04] Measurement Computing Corporation. *Register Map for the PCI-DAS4020/12*, 02 edition, 03 2004.

- [MEB<sup>+</sup>12] Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, Svetlana L. Bravina, Francesco Ciucci, George S. Svechnikov, Long-Qing Chen, and Sergei V. Kalinin. Frequency dependent dynamical electromechanical response of mixed ionic-electronic conductors. *Journal of Applied Physics*, 111(1):014107, 2012.
- [MEBK10] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, N. Balke, and S. V. Kalinin. Local probing of ionic diffusion by electrochemical strain microscopy: Spatial resolution and signal formation mechanisms. *Journal of Applied Physics, Volume 108, Issue 5,* pp. 053712-053712-21 (2010)., 108:053712-053712, sep 2010.
  - [MEC87] Gary M McClelland, Ragnar Erlandsson, and Shirley Chiang. Atomic force microscopy: General principles and a new implementation. In *Review of progress* in quantitative nondestructive evaluation, pages 1307–1314. Springer, 1987.
  - [Meh07] Helmut Mehrer. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, volume 155. Springer Science, Business Media, 2007.
- [MET<sup>+</sup>11] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, A. K. Tagantsev, S. L. Bravina, Long-Qing Chen, and S. V. Kalinin. Thermodynamics of electromechanically coupled mixed ionic-electronic conductors: Deformation potential, Vegard strains, and flexoelectric effect. *Physical Review B, Volume 83, Issue 19, id. 195313*, 83:195313, may 2011.
- [MKS<sup>+</sup>14] Luis A. Miccio, Mohammed M. Kummali, Gustavo A. Schwartz, Ángel Alegría, and Juan Colmenero. Dielectric spectroscopy at the nanoscale by atomic force microscopy: A simple model linking materials properties and experimental response. *Journal of Applied Physics, Volume 115, Issue 18, id.184305*, 115:184305, may 2014.
- [MLL<sup>+</sup>07] A Mitelman, MD Levi, E Lancry, E Levi, and D Aurbach. New cathode materials for rechargeable Mg batteries: fast Mg ion transport and reversible copper extrusion in Cu y Mo 6 S 8 compounds. *Chemical Communications*, pages 4212–4214, 2007.
  - [Mon09] Jim Monahan. *PCI-DAS4020/12*. Measurement Computing Corporation, 05 2009. Analog and Digital I/O.

- [MYS<sup>+</sup>17] Andreas Mertens, Shicheng Yu, Nino Schön, Deniz C. Gunduz, Hermann Tempel, Roland Schierholz, Florian Hausen, Hans Kungl, Josef Granwehr, and Rüdiger-A Eichel. Superionic bulk conductivity in Li 1.3 Al 0.3 Ti 1.7 (PO 4) 3 solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 309:180–186, 2017.
- [NBBR09] Shrikant C. Nagpure, Bharat Bhushan, Suresh Babu, and Giorgio Rizzoni. Scanning spreading resistance characterization of aged Li-ion batteries using atomic force microscopy. *Scripta Materialia*, 60(11):933–936, 2009.
- [NKIH10] Kousuke Nakajima, Takashi Katoh, Yasushi Inda, and Brion Hoffman. Lithium Ion Conductive Glass Ceramics: Properties and Application in Lithium Metal Batteries. Technical report, OHARA - INC., Kanagawa 252 - 5286, Japan, 10 2010.
- [NLL<sup>+</sup>12] Qian Nataly Chen, Yanyi Liu, Yuanming Liu, Shuhong Xie, Guozhong Cao, and Jiangyu Li. Delineating local electromigration for nanoscale probing of lithium ion intercalation and extraction by electrochemical strain microscopy. *Applied Physics Letters*, 101(6):063901, 2012.
- [NSY<sup>+</sup>97] R. E. Newnham, V. Sundar, R. Yimnirun, J. Su, and Q. M. Zhang. Electrostriction: nonlinear electromechanical coupling in solid dielectrics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(48):10141–10150, 1997.
- [NWLY15] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, and Gleb Yushin. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18(5):252–264, 2015.
- [OSW<sup>+</sup>04a] C. Y. Ouyang, S. Q. Shi, Z. X. Wang, H. Li, X. J. Huang, and L. Q. Chen. The effect of Cr doping on Li ion diffusion in LiFePO4 from first principles investigations and Monte Carlo simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(13):2265, 2004.
- [OSW<sup>+</sup>04b] Chuying Ouyang, Siqi Shi, Zhaoxiang Wang, Xuejie Huang, and Liquan Chen. First-principles study of Li ion diffusion in LiFePO 4. *Physical Review B*, 69(10):104303, 2004.
  - [Oza94] Kazunori Ozawa. Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO2 and carbon electrodes: the LiCoO2/C system. *Solid State Ionics*, 69(3-4):212–221, 1994.

[Pai06] Bruno Paillard. Signal Ranger mk2 DSP Board, 03 edition, 02 2006.

- [PBJK11] Roger Proksch, Nina Balke, Stephen Jesse, and Sergei Kalinin. Electrochemical Strain Microscopy of Li-ion Conductive Materials for Energy Generation and Storage, 2011.
- [PLOR99] J.-P. Pinan-Lucarre, R. Ouillon, and P. Ranson. Linear wave vector dependence of low-frequency Raman modes in two uniaxial gyrotropic quartz-type materials: α-GaPO4 and α-AlPO4. *Chemical physics letters*, 302(1-2):164–170, 1999.
- [PPPG96] E Philippot, D Palmier, M Pintard, and A Goiffon. A general survey of quartz and quartz-like materials: packing distortions, temperature, and pressure effects. *Journal of Solid State Chemistry*, 123(1):1–13, 1996.
  - [Pro14] R. Proksch. Electrochemical strain microscopy of silica glasses. Journal of Applied Physics, Volume 116, Issue 6, id. 066804, 116:066804, aug 2014.
- [PZC<sup>+</sup>10] Myounggu Park, Xiangchun Zhang, Myoungdo Chung, Gregory B. Less, and Ann Marie Sastry. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(24):7904–7929, 2010.
  - [Ram19] Olof Ramström. Lithium-Ion Batteries, October 2019.
- [RAS<sup>+</sup>20] KN Romanuk, DO Alikin, BN Slautin, A Tselev, V Ya Shur, and AL Kholkin. Local electronic transport across probe/ionic conductor interface in scanning probe microscopy. arXiv preprint arXiv:2005.00655, 2020.
- [RCKP07] Brian J. Rodriguez, Clint Callahan, Sergei V. Kalinin, and Roger Proksch. Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy. *Nanotechnolo-gy*, 18(47):475504, 2007.
- [RDLK00] Z Rotenberg, A Dribinskii, V Lukovtsev, and NS Khozyainova. Electrochemical impedance of microelectrodes. *Russian journal of electrochemistry*, 36(8):879– 882, 2000.
  - [Rie03] I. Riess. Mixed ionic-electronic conductors-material properties and applications. Solid State Ionics, 157(1-4):1–17, 2003.

- [RJA96] U. Rabe, K. Janser, and W. Arnold. Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment. *Review of Scientific Instruments*, 67(9):3281–3293, 1996.
- [RLI<sup>+</sup>15] Konstantin Romanyuk, Sergey Yu Luchkin, Maxim Ivanov, Arseny Kalinin, and Andrei L. Kholkin. Single-and Multi-Frequency Detection of Surface Displacements via Scanning Probe Microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 21(01):154–163, 2015.
- [RRHA07] Daniel Rupp, Ute Rabe, Sigrun Hirsekorn, and Walter Arnold. Nonlinear contact resonance spectroscopy in atomic force microscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(22):7136, 2007.
  - [SBKJ15] Suhas Somnath, Alexei Belianinov, Sergei V. Kalinin, and Stephen Jesse. Full information acquisition in piezoresponse force microscopy. *Applied Physics Letters, Volume 107, Issue 26, id.263102*, 107:263102, dec 2015.
- [SHFH19] M Simolka, C Heim, KA Friedrich, and R Hiesgen. Visualization of Local Ionic Concentration and Diffusion Constants Using a Tailored Electrochemical Strain Microscopy Method. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(3):A5496–A5502, 2019.
  - [Soe11] Elisabeth Soergel. Piezoresponse force microscopy (PFM). Journal of Physics D: Applied Physics, 44(46):464003, 2011.
- [SOH96] Yang-Kook Sun, In-Hwan Oh, and Seong-Ahn Hong. Synthesis of ultrafine LiCoO 2 powders by the sol-gel method. *Journal of materials science*, 31(14):3617-3621, 1996.
- [SPV<sup>+</sup>16] Daehee Seol, Seongjae Park, Olexandr V. Varenyk, Shinbuhm Lee, Ho Nyung Lee, Anna N. Morozovska, and Yunseok Kim. Determination of ferroelectric contributions to electromechanical response by frequency dependent piezoresponse force microscopy. *Scientific Reports*, 6:30579, 2016.
  - [SR09] André Schirmeisen and Bernhard Roling. Characterizing ion dynamics in nanoscopic volumes: time-domain electrostatic force spectroscopy on solid electrolytes. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 140(9):1103–1112, 2009.

- [SRB+09] Kuppan Saravanan, MV Reddy, Palani Balaya, Hao Gong, BVR Chowdari, and Jagadese J Vittal. Storage performance of LiFePO 4 nanoplates. *Journal of Materials Chemistry*, 19(5):605-610, 2009.
  - [SS14] Gheorghe Stan and Santiago D Solares. Frequency, amplitude, and phase measurements in contact resonance atomic force microscopies. *Beilstein Journal* of Nanotechnology, 5:278–88, 2014.
- [SSJK15] Daehee Seol, Hosung Seo, Stephen Jesse, and Yunseok Kim. Nanoscale mapping of electromechanical response in ionic conductive ceramics with piezoelectric inclusions. *Journal of Applied Physics*, 118(7):072014, 2015.
- [SSS<sup>+</sup>18] Susumu Shiraki, Tetsuroh Shirasawa, Tohru Suzuki, Hideyuki Kawasoko, Ryota Shimizu, and Taro Hitosugi. Atomically Well-Ordered Structure at Solid Electrolyte and Electrode Interface Reduces the Interfacial Resistance. ACS applied materials & interfaces, 10(48):41732–41737, 2018.
- [STF<sup>+</sup>04] A Schirmeisen, A Taskiran, H Fuchs, B Roling, S Murugavel, H Bracht, and F Natrup. Probing ion transport at the nanoscale: Time-domain electrostatic force spectroscopy on glassy electrolytes. *Applied physics letters*, 85(11):2053– 2055, 2004.
- [SYJ<sup>+</sup>16] Evgheni Strelcov, Sang Mo Yang, Stephen Jesse, Nina Balke, Rama K. Vasudevan, and Sergei V. Kalinin. Solid-state electrochemistry on the nanometer and atomic scales: the scanning probe microscopy approach. *Nanoscale*, 8(29):13838–13858, 2016.
  - [TA01] J. M. Tarascon and Michel Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861):359–367, 2001.
  - [Tar10] J. M. Tarascon. Key challenges in future Li-battery research. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 368(1923):3227–3241, 2010.
- [TMU<sup>+</sup>14] Alexander Tselev, Anna N. Morozovska, Alexei Udod, Eugene A. Eliseev, and Sergei V. Kalinin. Self-consistent modeling of electrochemical strain microscopy of solid electrolytes. *Nanotechnology*, 25(44):445701, 2014.

- [UKMY12] Ken-ichi Umeda, Kei Kobayashi, Kazumi Matsushige, and Hirofumi Yamada. Direct actuation of cantilever in aqueous solutions by electrostatic force using high-frequency electric fields. *Applied Physics Letters*, 101(12):123112, 2012.
- [VBM<sup>+</sup>17] Rama K. Vasudevan, Nina Balke, Peter Maksymovych, Stephen Jesse, and Sergei V. Kalinin. Ferroelectric or non-ferroelectric: Why so many materials exhibit "ferroelectricity" on the nanoscale. *Applied Physics Reviews*, 4(2):021302, 2017.
- [VSK<sup>+</sup>15] O. V. Varenyk, M. V. Silibin, D. A. Kiselev, E. A. Eliseev, S. V. Kalinin, and A. N. Morozovska. Self-consistent modelling of electrochemical strain microscopy in mixed ionic-electronic conductors: Nonlinear and dynamic regimes. *Journal* of Applied Physics, Volume 118, Issue 7, id.072015, 118:072015, aug 2015.
- [WBX18] Martin Winter, Brian Barnett, and Kang Xu. Before Li ion batteries. Chemical reviews, 118(23):11433–11456, 2018.
- [WCR<sup>+</sup>02] Jesper Wittborn, Carlota Canalias, KV Rao, Rosalie Clemens, Håkan Karlsson, and Fredrik Laurell. Nanoscale imaging of domains and domain walls in periodically poled ferroelectrics using atomic force microscopy. *Applied physics letters*, 80(9):1622–1624, 2002.
- [WHL20] Zekun Wang, Jianfeng Huang, and Jiayin Li. The preparation and electrochemical performance of Mo 6 S 8 as cathode materials for magnesium ion batteries. *International Journal of Modern Physics B*, 34(01n03):2040012, 2020.
  - [WL96] Zhonglin Wu and Meilin Liu. Modelling of ambipolar transport properties of composite mixed ionic-electronic conductors. *Solid State Ionics*, 93(1-2):65–84, 1996.
- [WLX<sup>+</sup>19] Suping Wu, Yilong Lin, Lidan Xing, Gengzhi Sun, Hebing Zhou, Kang Xu, Weizhen Fan, Le Yu, and Weishan Li. Stabilizing LiCoO2/graphite at high voltages with an electrolyte additive. ACS applied materials & interfaces, 11(19):17940-17951, 2019.
  - [WS12] Jiajun Wang and Xueliang Sun. Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO 4 cathode materials for lithium-ion batteries. *Energy* & Environmental Science, 5(1):5163–5185, 2012.

- [XLC06] Hui Xia, Li Lu, and G. Ceder. Li diffusion in LiCoO2 thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Power Sources*, 159(2):1422–1427, 2006.
- [XTSS18] Rui Xiong, Jinpeng Tian, Weixiang Shen, and Fengchun Sun. A novel fractional order model for state of charge estimation in lithium ion batteries. IEEE Transactions on Vehicular Technology, 68(5):4130–4139, 2018.
- [YMO<sup>+</sup>16] Sang Mo Yang, Lucie Mazet, M. Baris Okatan, Stephen Jesse, Gang Niu, Thomas Schroeder, Sylvie Schamm-Chardon, Catherine Dubourdieu, Arthur P. Baddorf, and Sergei V. Kalinin. Decoupling indirect topographic cross-talk in band excitation piezoresponse force microscopy imaging and spectroscopy. *Applied Physics Letters, Volume 108, Issue 25, id.252902*, 108:252902, jun 2016.
- [YWZ<sup>+</sup>11] Li-Xia Yuan, Zhao-Hui Wang, Wu-Xing Zhang, Xian-Luo Hu, Ji-Tao Chen, Yun-Hui Huang, and John B Goodenough. Development and challenges of LiFePO 4 cathode material for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 4(2):269–284, 2011.
- [YYW<sup>+</sup>17] Shan Yang, Binggong Yan, Jiaxiong Wu, Li Lu, and Kaiyang Zeng. Temperature-dependent lithium-ion diffusion and activation energy of Li1. 2Co0. 13Ni0. 13Mn0. 54O2 thin-film cathode at nanoscale by using electrochemical strain microscopy. ACS Applied Materials & Interfaces, 9(16):13999– 14005, 2017.
  - [ZLCS20] Gongxi Zhang, Wenyuan Liu, Jianyong Chen, and Shengping Shen. Nonlinear electrochemomechanical modelling of electrochemical strain microscopy imaging. *Nanotechnology*, 31(31):315704, 2020.
  - [ZLZ13] Jing Zhu, Li Lu, and Kaiyang Zeng. Nanoscale mapping of lithium-ion diffusion in a cathode within an all-solid-state lithium-ion battery by advanced scanning probe microscopy techniques. ACS Nano, 7(2):1666–1675, 2013.
- [ZOX<sup>+</sup>13] Xiaojian Zhu, Chin Shen Ong, Xiaoxiong Xu, Benlin Hu, Jie Shang, Huali Yang, Sadhana Katlakunta, Yiwei Liu, Xinxin Chen, Liang Pan, et al. Direct observation of lithium-ion transport under an electrical field in Li x CoO 2 nanograins. *Scientific Reports*, 3:1084, 2013.

[ZTY<sup>+</sup>18] Bingkai Zhang, Rui Tan, Luyi Yang, Jiaxin Zheng, Kecheng Zhang, Sijia Mo, Zhan Lin, and Feng Pan. Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes. *Energy Storage Materials*, 10:139–159, 2018.