

# Messsystem zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften dünner Schichten bei hohen Temperaturen

*Hendrik Wulfmeier<sup>1</sup>, Daniel Albrecht<sup>1</sup>, Svetlozar Ivanov<sup>2</sup>, Andreas Bund<sup>2</sup>, Holger Fritze<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Technische Universität Clausthal, Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien, AG Hochtemperatur-Sensorik, Am Stollen 19 B, D-38640 Goslar, Deutschland  
hendrik.wulfmeier@tu-clausthal.de*

<sup>2</sup> *Technische Universität Ilmenau, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Fakultätsübergreifendes Institut für Werkstofftechnik, Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, Gustav-Kirchhoff-Straße 1, D-98693 Ilmenau, Deutschland*

## Zusammenfassung:

Die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften dünner Schichten kann im Bereich der Sensorik oder zur Entwicklung von Dünnschichtsystemen genutzt werden. Um entsprechende Informationen zu erhalten, wurde eine neue Technik, die Dünnschichtkalorimetrie (Thin-Film Calorimetry, TFC), entwickelt. Dabei erlaubt der Einsatz hochtemperaturstabiler planarer Temperatursensoren eine Ausdehnung des Messbereichs bis etwa 1000 °C. Charakterisiert werden können einzelne dünne Schichten oder Dünnschichtsysteme.

Das System basiert auf piezoelektrischen Resonatoren aus dem hochtemperaturstabilen Material Langasit, auf denen die zu untersuchenden dünnen Schichten abgeschieden werden. Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz wird dabei ausgenutzt, um Phasenumwandlungen in den zu untersuchenden Schichten zu detektieren. Diese manifestieren sich durch Störungen im normalerweise kontinuierlichen Temperaturgang des Resonators.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Messungen an den Referenzmaterialien Zinn und Aluminium gezeigt, um so die Funktionalität und die Reproduzierbarkeit des neu entwickelten TFC-Systems zu demonstrieren. Als Anwendungsbeispiele werden die Kristallisationen der Batteriematerialien Molybdändisulfid (MoS<sub>2</sub>) und LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>O<sub>2-δ</sub> (NCA) gezeigt.

**Schlagworte:** Hochtemperatur-Sensorik, Kalorimetrie, dünne Schichten, piezoelektrische Resonatoren, Phasenumwandlungen

## Stand der Forschung

Das hier vorgestellte System ermöglicht die Evaluation kalorimetrischer Eigenschaften von einzelnen dünnen Schichten oder Multischichtsystemen bis in den Hochtemperaturbereich (ca. 1000 °C) hinein. Soweit den Autoren bekannt, ist es damit das derzeitige einzige existierende System, das diese beiden Aspekte – „dünne Schichten“ und „Hochtemperatur-Kalorimetrie“ – im Rahmen thermodynamischer Untersuchungen miteinander kombiniert.

Die Idee, spezielle Kalorimeter für die Untersuchung dünner Schichten zu entwickeln bzw. klassische kalorimetrische Verfahren für diesen Anwendungszweck zu adaptieren war und ist Gegenstand vielfältiger Forschungsarbeiten [1]-[4]. Die bisherigen Verfahren im Bereich Kalorimetrie an dünnen Schichten basieren im Wesentlichen auf vier Methoden:

### (1) Si- und Si-N-Membran basierte Kalorimeter

Diese so genannten Chip- oder Integrated-Circuit-Kalorimeter (IC-Kalorimeter) besitzen zwar eine sehr hohe Sensitivität, die jedoch durch die Verwendung extrem dünner monokristalliner Si- bzw. dielektrischer SiN-Membranen erkauft wird. Typische Membrandicken bewegen sich hierbei im Bereich von 180 nm bis wenige µm [5][6]. Hierdurch bedingt

ist eine hohe Fragilität, insbesondere im Hinblick auf mechanische Verspannungen bei erhöhten Temperaturen. Die maximale Einsatztemperatur ist somit in der Regel auf 500 °C beschränkt [5]. Bedingt durch die geringe Dicke der Membranen liegen die Wärmekapazität von Probe und Kalorimetraufbau in derselben Größenordnung. Dies bedingt die Gefahr, dass die zu messenden Phasenumwandlungen in der Schicht die Sensitivität des Kalorimeters beeinträchtigen. Komplexe Modelle sind somit erforderlich, um diese Effekte zu berücksichtigen. Dies ist somit häufig der maßgebliche Faktor, der die Genauigkeit der Messungen definiert [7]. Bei der Untersuchung von Festkörpern bzw. dünnen Schichten ist zumeist nur ein einmaliger Einsatz der gesamten Chipzelle möglich, da ein mechanisches oder chemisches Ablösen der Aktivschicht das Trägermaterial (Membran) zerstört. Das Haupteinsatzgebiet dieser Systeme liegt somit im Bereich der Flüssigkeiten und Gase [8][9].

### (2) Tian-Calvet-Mikrokalorimetrie

Dieses Verfahren wird insbesondere für die Adsorptions- und Immersionskalorimetrie eingesetzt. Der Aufbau ähnelt der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK), jedoch wird ein Array aus mehreren 100 Seebeck-Effekt Thermoelementen zur Signalauswer-

tung genutzt. Der Einsatzbereich erstreckt sich bis 300 °C [10].

### (3) Adaptionen konventioneller DDK-Systeme

Einer dieser Ansätze nutzt die Photokalorimetrie für optisch und thermisch induzierte Festkörper-Reaktionen [11]. Die Messungen werden in einem klassischen DDK-Aufbau vorgenommen, bei dem die Energiezufuhr mittels Licht (UV oder sichtbar) übertragen wird. Somit begrenzt die Eindringtiefe der verwendeten Strahlung das maximal untersuchbare Probenvolumen und beschränkt dies Verfahren auf oberflächennahe Effekte. Ein direkter kalorimetrischer Ansatz besteht in der Verwendung von freistehenden dünnen Schichten [12], was ein vorheriges Ablösen des Films vom Substrat erfordert. Dabei handelt es sich um komplexe Vorgänge, für die viele Materialien nicht geeignet sind. Alternativ finden Multilagenschichten auf dünnen Substraten Anwendung, da sie das Massenverhältnis  $m_{\text{Film}}:m_{\text{Substrat}}$  erhöhen und sich dabei trotzdem wie einzelne dünne Schichten verhalten [13]. Die geringe Probenmasse ist hier jedoch bei beiden Methoden die Hauptproblematik, die bestimmt, ob ein gut auswertbares Messsignal erhalten werden kann. Ein Optimierungsansatz ist dabei die Verwendung von temperaturmodulierten DDK-Systemen (MDDK), bei der oszillierende Heizrampen zu erhöhten instantanen Heizleistungen führen. Bei Polymeren wurden so bessere Sensitivitäten erzielt [14].

### (4) Quarz-Resonatoren

In [15] wurde die Kombination eines IC-Kalorimeters mit einer Quarz-Mikrowaage vorgestellt, um so Gas-Oberflächen-Interaktionen zu untersuchen. Auch in den Veröffentlichungen von Smith [16][17] finden Quarz-Resonatoren eine Anwendung. Smiths Messungen fanden im Gegensatz zu der hier vorgestellten Arbeit bei konstanten Temperaturen statt, jedoch stets unterhalb von 100 °C. Die Bestimmung der thermodynamischen Größen wird bei seinem Ansatz nicht über die Resonanzfrequenz des Resonators ermittelt, sondern über eine kalorimetrische Messung der Wärmeableitung. Ein erstes Ausnutzen der Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz findet sich bei Miura [18], der hierüber die Verbrennungswärme von entflammaren Gasen misst, um so deren Konzentration zu bestimmen.

Allgemein sind Quarz-Einkristalle nur bis 573 °C piezoelektrisch (Phasenübergang von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Quarz). Obwohl sie eine sehr hohe Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz zeigen, endet ihr Einsatzbereich als piezoelektrischer Sensor bereits bei ca. 350 °C, da hier eine stärker werdende Dämpfung die Genauigkeit der Signalauswertung stört [19].

Eine Nutzung dieses Ansatzes im Temperaturbereich jenseits dieser 350 °C erfordert daher zwingend ein anderes, hochtemperaturstabiles piezoelektrisches Resonatormaterial.

### Langasit als Sensormaterial

Für diverse piezoelektrische Materialien sind die temperaturabhängige Resonanzfrequenz und die absolute Einsatztemperaturgrenze in Abb. 1 dargestellt. Um einen Einsatzbereich bis mindestens 1000 °C zu gewährleisten, verwendet das hier vor-

gestellte neue Messsystem zur Dünnschichtkalorimetrie Resonatoren aus hochtemperaturstabilen Langasit-Einkristallen ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , LGS). Im Gegensatz zu konventionellen Piezoelektrika ist LGS bis zu seinem Schmelzpunkt bei 1470 °C piezoelektrisch anregbar [20]. Dabei ist die Dämpfung gering genug, um die Resonanzfrequenz bei den hier verwendeten 5-MHz-Resonatoren auch bei 1100 °C noch hinreichend exakt bestimmen zu können [19].

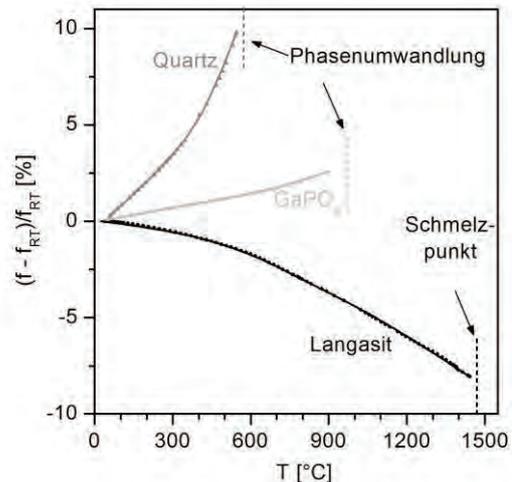


Abb. 1. Vergleich verschiedener piezoelektrischer Sensormaterialien. Dargestellt sind der Frequenzverlauf im Verhältnis zur Referenz-Resonanzfrequenz bei Raumtemperatur (RT), sowie die Effekte die den piezoelektrischen Effekt begrenzen. [19]

### Funktionsprinzip

Ein ungestörter LGS-Resonator weist eine parabolische Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz auf (vergleiche Abb. 1). Störungen, die z. B. durch Phasenumwandlungen (PU) der zu untersuchenden Schicht verursacht werden, beeinflussen die Temperatur und damit auch gleichzeitig die Resonanzfrequenz des Resonators. Um die Frequenzabweichung zu bestimmen, wird das Messsignal im ungestörten Bereich mittels einer parabolischen Funktion gefittet und in Richtung der Phasenumwandlung extrapoliert. Nach der Phasenumwandlung zeigt der Resonator eine Relaxation seiner Temperatur, in der sich die Resonanzfrequenz wieder dem ursprünglichen, ungestörten Frequenzverlauf angleicht. Dieser Bereich wird ebenfalls gefittet und extrapoliert, um so die Frequenz (und damit auch die Temperatur) am Punkt der Phasenumwandlung möglichst exakt bestimmen zu können. Da dieser Fitbereich nach der Phasenumwandlung nur wenige Kelvin umfasst, kann näherungsweise ein linearer Fit angelegt werden.

Bei der Phasenumwandlung selbst lässt sich dann die Abweichung der tatsächlich gemessenen Frequenz von der eigentlich zu erwartenden Frequenz des ungestörten Resonators bestimmen. Die Multiplikation dieser Frequenzabweichung  $\Delta f_{PU}$  mit dem Temperaturkoeffizienten des Resonators  $1/r_H$  und dessen Wärmekapazität  $q_{Res}$  ergibt die Wärmemenge  $Q_{PU}$ , die vom Schichtmaterial aufgenommen (endothermer Prozess) oder abgegeben (exothermer Prozess) wird:

$$Q_{PU} = (\Delta f_{PU} / f_H) q_{Res} = \Delta T_{PU} q_{Res} \quad (1)$$

Hierbei kennzeichnet  $\Delta T_{PU}$  die Temperaturänderung des Resonators während der Phasenumwandlung. Die anschließende Division durch die Masse der Schicht  $m_{Schicht}$  liefert die Enthalpie  $\Delta H$ :

$$\Delta H = -Q_{PU} / m_{Schicht} \quad (2)$$

Hierbei zeigt sich ein weiterer Vorteil dieses Messansatzes. Da die Masse der Schicht direkt bestimmt werden kann, indem der Resonator im Mikrowaagemodus betrieben wird [21], ist dieser Wert sehr genau. Dafür wird die Resonanzfrequenz bei RT vor und nach Beladung mit der zu untersuchenden Schicht bestimmt. Die Massenzunahme durch die Beschichtung zeigt sich dann in einer Verschiebung der Resonanzfrequenz.

Eine detailliertere Darstellung des Messprinzips findet sich in [22] und [23].

### Vorteile gegenüber bisherigen Systemen zur Kalorimetrie an dünnen Schichten

Ein entscheidender Vorteil ist die Anwendbarkeit des TFC-Systems bis hinein in den Hochtemperaturbereich von über 1000 °C. Bisherige Charakterisierungen dünner Schichten mussten bei höheren Temperaturen stets auf Basis konventioneller DDK-Systeme realisiert werden. Problematisch ist bei diesen Ansätzen in der Regel jedoch das ungünstige Massenverhältnis von Schicht zu Substrat bzw. zur Tiegelmasse. Effekte, die hierdurch hervorgerufen werden, müssen mittels geeigneter Annahmen kompensiert werden. Da der piezoelektrische Resonator bei diesem neu entwickelten Messkonzept nicht nur als reines Substrat dient, sondern gleichzeitig selbst als Temperatursensor betrachtet wird, entfällt dieser Nachteil. Dadurch wird ein direkter Zugang zu den thermodynamischen Daten dünner Schichten auch bei hohen Temperaturen ermöglicht.

### Messaufbau

Die zentrale Komponente des hier vorgestellten Systems bildet ein hochsensitiver planarer Temperatursensor bestehend aus einem piezoelektrischen Resonator mit Platin-Elektroden sowie der zu untersuchenden Schicht. Bei dem hier vorgestellten Messsystem werden Langasit-Dickenschwinger (Y-Schnitt, Durchmesser: 10 mm, Dicke: 260 µm, Resonanzfrequenz bei RT: 5,2 MHz) verwendet, die Messungen im o. g. Temperaturbereich ermöglichen. Die Dämpfung dieser Resonatoren ist hinreichend gering, so dass deren Frequenz bei 600 °C bzw. 1000 °C mit einer Genauigkeit von ±2,5 Hz bzw. ±4 Hz detektiert werden kann [19].

Die Kontaktierung erfolgt über Platindrähte, die an den Rand des Resonators geklemmt werden. Der Probenhalter, in dem der Resonator eingeklemmt wird, besteht aus Quarzglas und wurde mittels Ultraschallfräse derart angefertigt, dass er nur an vier Punkten aufliegt. Dies eröffnet möglichst dämpfungsarme Schwingungen des Resonators. Der komplette Probenhalter befindet sich in einem halbgeschlossenen Quarzglasrohr, das mittels KF-Dichtungen gasdicht verschlossen werden kann (siehe Abb. 2). Ventile zum Gaseinlass und

-auslass ermöglichen Messungen in verschiedenen Atmosphären (z. B. Luft, Ar, Vakuum ...). Hierdurch wird auch sichergestellt, dass sich während des Aufheizens ein Druckgleichgewicht einstellen kann und die komplette Messung unter gleichbleibenden Umgebungsbedingungen durchgeführt wird.

Über das äußere Quarzglasrohr wird ein vertikal montierter und vertikal verfahrbarer Rohrfen geschoben.

Das eigentliche TFC-Modul lässt sich von der Wandhalterung abmontieren, in eine Handschuhbox einschleusen und dort mit einem beschichteten Resonator beladen. Dies ermöglicht auch Messungen an empfindlichen Materialien, die durch Exposition an Umgebungsluft zerstört oder kontaminiert würden.

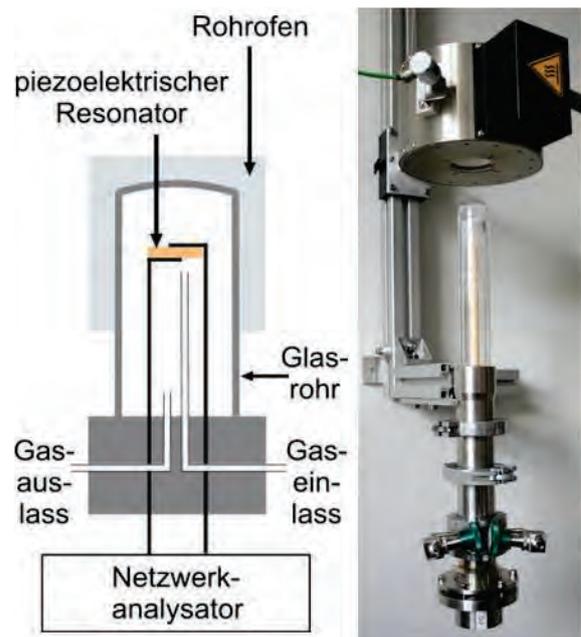


Abb. 2. Dünnschichtkalorimeter (TFC) auf Basis planarer Temperatursensoren  
links: schematische Zeichnung  
rechts: Abbildung des TFC-Systems samt dem vertikal verfahrbarem Rohrfen (bis 1100 °C)

### Messablauf

Die Resonanzfrequenz  $f_R$  wird mittels eines Hochgeschwindigkeits-Netzwerkanalysators (HS-NWA, Agilent E 5100A) ermittelt. Die Aufnahme des Frequenzspektrums in der Nähe der Resonanzfrequenz erfolgt mit einem selbstgeschriebenen Programm, das eine automatische Verfolgung der Resonanzfrequenz ermöglicht. Hierbei sind mindestens 10 Messungen pro Minute realisierbar. Typische Heizraten einer TFC-Messung liegen bei 1 K/min. Somit kann pro gemessenem Frequenzspektrum von einer konstanten Temperatur ausgegangen werden.

### Auflösungsvermögen

Bezieht man die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz von LGS, das Frequenzrauschen des Resonators im Messaufbau, sowie typische Heizraten in die Berechnungen mit ein, so verfügt das hier vorgestellte Messsystem dabei über ein Auflösungsvermögen von  $\Delta Q_{PU} \approx 0,6$  mJ.

Das auf die Enthalpie bezogene Auflösungsvermögen ist von der Probenmasse abhängig. Eine Schicht der Masse 600 µg ermöglicht z. B. eine Auflösung von ca. 1 J/g.

### Systemtest und Kalibrierung mit Referenzmaterialien

Messungen an dünnen Zinn- und Aluminiumschichten zeigen, dass sowohl Fest-Fest- als auch Fest-Flüssig-Umwandlungen wiedergegeben werden. Die Schmelzenthalpien dieser in der Literatur sehr gut beschriebenen Metalle werden zur Kalibrierung des Messsystems genutzt. Die Schmelzpunkte wurden bei 222 °C (Sn) bzw. 648 °C (Al) gefunden. Als Schmelzpunkte wurden die Onset-Temperaturen des Aufschmelzvorganges angesehen. Die Abweichung zu den Literaturwerten [24] (232 °C bzw. 660 °C) kann damit erklärt werden, dass dünne Schichten anstatt von Volumenproben untersucht wurden. Eine verringerte Schmelztemperatur dünner Schichten im Vergleich zu Volumenproben ist ein in der Literatur bekanntes Phänomen [25]. Es kann z. B. durch den Unterschied der Wechselwirkungen innerhalb einer Schicht und solcher an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat erklärt werden.

Abbildungen 3 und 4 sind TFC-Diagramme des Schmelzens von Sn. Dargestellt sind auch die oben bereits angeführten Fits. In Tab. 1 sind die zugehörigen einzelnen Aufschmelzungen für Sn und Al dargestellt (Onset-Temperaturen und Enthalpien).

Es ist zu erkennen, dass sich die Temperatur des Schmelzpunktes reproduzierbar mit einer Abweichung von etwas mehr als 1 K vom Mittelwert messen lässt. Die Abweichung der einzelnen Enthalpien liegt bei maximal 10 %, ein nicht unüblicher Wert bei kalorimetrischen Messungen.

Effekte, die die Reproduzierbarkeit einschränken würden, sind z. B. Oxidation der Schicht oder ein starkes Abdampfen aus der flüssigen Phase. Um dies zu vermeiden, wurden die Proben in 0,5% H<sub>2</sub>/Ar Atmosphäre gemessen, immer nur kurz über ihren Schmelzpunkt erhitzt und direkt wieder bis zum Erstarren abgekühlt. Messungen an der Zinn-Probe Nr. 1 zeigen, dass der Massenverlust auch nach fünfmaligem Aufschmelzen vernachlässigbar ist. Messungen des Resonators im Mikrowaagemodus nach Abscheidung und nach fünf Heizrampen wiesen einen Massenverlust von lediglich 0,2% (0,3 µg) auf.

Tab. 1. Schmelztemperaturen und Enthalpien mehrerer Aufschmelzyklen von Sn und Al

Material	Probenmasse [µg]	Phasenumwandlung	T [°C]	ΔH [J/g]
Sn	Probe 1 144	2. Schmelzen	222.2	65.7
		3. Schmelzen	223.0	49.5
		4. Schmelzen	221.7	60.2
		5. Schmelzen	220.1	61.9
	Probe 2 155	2. Schmelzen	222.9	62.1
		3. Schmelzen	222.3	54.3
		<b>Durchschnitt</b>	<b>222.0</b>	<b>59.2</b>
		<b>Fehler</b>	<b>± 1.1</b>	<b>± 5.6</b>
		<b>Literaturwert [24]</b>	<b>231.9</b>	<b>59.2</b>
Al	133	1. Schmelzen	645	403.3
		2. Schmelzen	645	403.3
		3. Schmelzen	645	384.5
		<b>Durchschnitt</b>	<b>645</b>	<b>397.0</b>
	<b>Fehler</b>		<b>± 10.8</b>	
		<b>Literaturwert [24]</b>	<b>660.3</b>	<b>397</b>

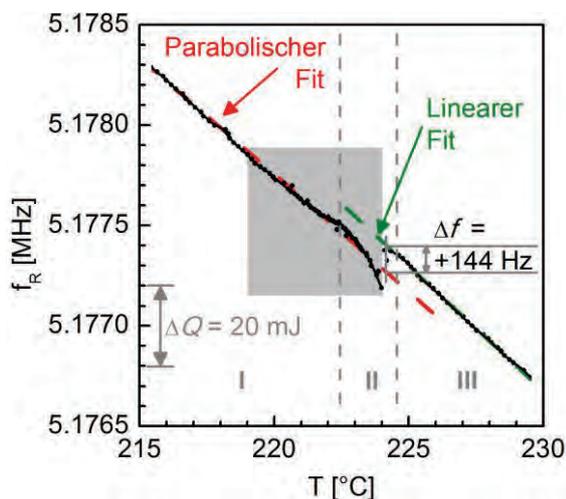


Abb. 3. TFC-Diagramm in der Nähe des Schmelzpunktes von Sn

I: Parabolischer Abfall der  $f_R$  auf Grund externen Heizens

II: Aufschmelzvorgang

III: weiteres Absinken der  $f_R$  nach der Bildung von flüssigem Sn

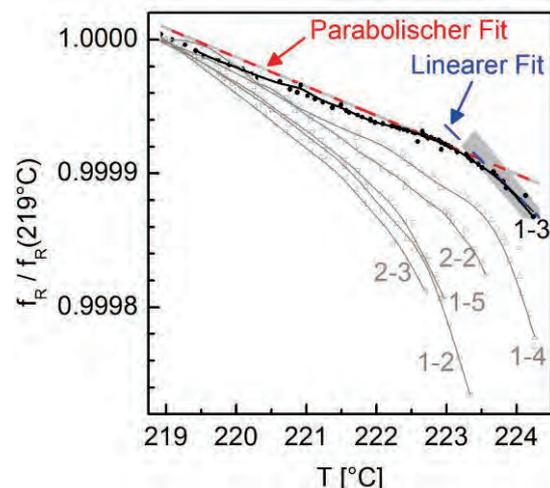


Abb. 4. TFC-Diagramm in der Nähe des Schmelzpunktes von Sn für verschiedene Messungen und Proben (Vergrößerung der grau schattierten Fläche aus Abb. 3); die grauen Balken kennzeichnen die Messgenauigkeit

### Anwendungsbeispiele

Materialien für Li-Ionen-Batterien wie Li-Metall-Oxide und nanokristalline Materialien wie Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) werden untersucht.

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.5}$  (NCA) ist ein vielversprechendes neues Kathodenmaterial, um das vielfach verwendete  $\text{LiCoO}_2$  zu ersetzen. Dabei wird durch den hohen Ni-Anteil sowohl die Sicherheit erhöht als auch der Anteil des toxischen und teuren Elementes Co reduziert [22].  $\text{MoS}_2$  ist ein Anodenmaterial mit dem Potential Graphit zu ersetzen, da theoretisch eine dreifach höhere Kapazität (ca. 1000 mAh/g) erzielbar ist [26]. Insbesondere beim  $\text{MoS}_2$  spielt die Morphologie eine wichtige Rolle, da amorphe oder nanokristalline Strukturen deutlich besser Li-Interkalationswege zulassen. Ein wichtiger Aspekt ist nun die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Struktur. Auftretende Phasenumwandlungen gehen in der Regel mit mechanischen Verspannungen einher, die die Lebenszeit der Batterien verkürzen. Eine genaue Untersuchung der Materialien als dünne Schichten ist somit von erheblicher Bedeutung und mittels dieser Methode auch zugänglich.

Beide Materialien weisen während der TFC-Messung in einer Ar-Atmosphäre Kristallisationsübergänge auf. Die entsprechenden Temperaturen (Enthalpien) sind 480 °C (-183,2 J/g) für  $\text{MoS}_2$  bzw. 455 °C (-4,8 J/g) für NCA.

Der vergrößerte Ausschnitt der TFC-Messung von  $\text{MoS}_2$  in der unmittelbaren Umgebung des Kristallisationspunktes ist in Abb. 5 dargestellt.

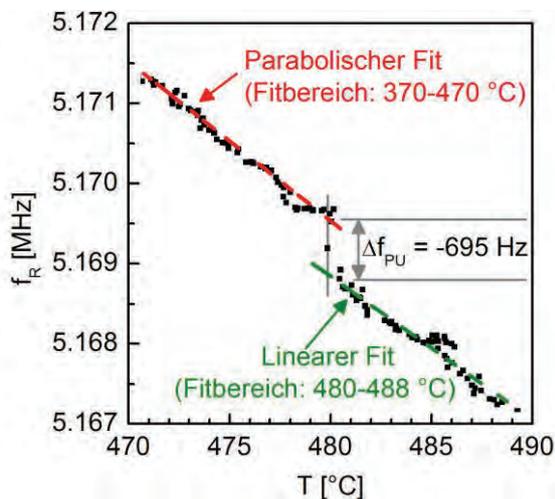


Abb. 5. TFC-Diagramm in der Nähe des Kristallisationspunktes von  $\text{MoS}_2$

### Schlussfolgerungen und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass das hier vorgestellte, neu entwickelte TFC-System voll funktionsfähig ist. Temperaturen und Enthalpien von Phasenumwandlungen können gemessen und ausgewertet werden. Die Messungen an den Referenzmaterialien Sn und Al zeigen eine gute Reproduzierbarkeit.

Mittelfristig sollen die thermodynamischen Eigenschaften von Schichtmaterialien für hochtemperaturtaugliche Sensoren und weiterer Batteriematerialien

untersucht werden. Zusätzlich sollen Enthalpien von Oberflächenreaktionen ermittelt werden.

Eine weitere Anwendung, die derzeit erforscht wird, ist die Detektion von Phasenumwandlungen und thermodynamischen Effekten in elektrochemischen Festkörperzellen während des Ladens/Entladens. Hierfür wird das TFC-System bei konstanter Temperatur betrieben und die Temperaturänderungen während einer  $\text{Li}^+$ -(De-)Interkalation in Abhängigkeit des Ladezustandes aufgenommen.

Um die auftretende Dämpfung des Resonators zu verringern und damit die Sensitivität des Systems weiter zu erhöhen, soll demnächst der Einsatz von freistehenden Resonatoren (siehe Abb. 6) erforscht werden. Diese weisen eine deutlich verringerte Kopplung des schwingenden Bereichs mit dem Rand und damit der Halterung des Resonators auf.



Abb. 6. Freistehender Resonator aus LGS. Die Ausparungen (Breite: 1 mm) wurden mittels Ultraschallfräse herausgearbeitet.

### Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1473 „WeNDeLIB – Werkstoffe mit Neuem Design für Lithium-Ionen-Batterien“.

### Referenzen

- [1] A.W. van Heerwaden, Overview of calorimeter chips for various applications, *Thermochemica Acta* 432, 192-201 (2005); doi: 10.1016/j.tca.2005.04.027
- [2] S.L. Lai, G. Ramanath, L.H. Allen, P. Infante, Heat capacity measurements of Sn nanostructures using a thin-film differential scanning calorimeter with 0.2 nJ sensitivity, *Applied Physical Letters* 70, 43-45 (1997); doi: 10.1063/1.119299
- [3] M. Zhang, M.Y. Efremov, F. Schiettekatte, E.A. Olson, A.T. Kwan, S.L. Lai, T. Wisleder, J.E. Greene, L.H. Allen, Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements, *Physical Review B* 62, 10548-10557 (2000); doi: 10.1103/PhysRevB.62.10548
- [4] M.Y. Efremov, E.A. Olson, M. Zhang, S.L. Lai, F. Schiettekatte, Z.S. Zhang, L.H. Allen, Thin-film differential scanning nanocalorimetry: heat capacity analysis, *Thermochemica Acta* 412, 13-23 (2003); doi:10.1016/j.tca.2003.08.019

- [5] D.W. Denlinger, E.N. Abarra, K. Allen, P.W. Rooney, M.T. Messer, S.K. Watson, F. Hellman, Thin film microcalorimeter for heat capacity measurements from 1.5 to 800 K, *Review of Scientific Instruments* 65, 946-959 (1994); doi: 10.1063/1.1144925
- [6] J. Lerchner, A. Wolf, G. Wolf, Recent Developments in Integrated Circuit Calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 57, 241-251 (1999); doi: 10.1023/A:1010152517237
- [7] G.W.H. Höhne, W. Winter, About models and methods to describe chip-calorimeters and determine sample properties from the measured signal, *Thermochimica Acta* 432, 169-176 (2005); doi: 10.1016/j.tca.2005.02.008
- [8] J. Lerchner, A. Wolf, G. Wolf, V. Baier, E. Kessler, M. Nietzsche, M. Krügel, A new micro-fluid chip calorimeter for biochemical applications, *Thermochimica Acta* 445, 144-150 (2006); doi: 10.1016/j.tca.2005.07.011
- [9] A.A. Minakov, S.A. Adamovsky, C. Schick, Non-adiabatic thin-film (chip) nanocalorimetry, *Thermochimica Acta* 432, 177-185 (2005); doi: 10.1016/j.tca.2005.01.073
- [10] B.E. Handy, S.B. Sharma, B.E. Spiewak, J.A. Dumesic, A Tian-Calvet heat-flux microcalorimeter for measurement of differential heats of adsorption, *Measurement Science and Technology* 4, 1350-1356 (1993); doi: 10.1088/0957-0233/4/12/007
- [11] T. Wagner, M. Munzar, M. Krbal, S.O. Kasap, Photocalorimetric measurement of the heat flow during optically and thermally induced solid state reaction between Ag and As<sub>33</sub>S<sub>67</sub> thin films, *Thermochimica Acta* 432, 241-245 (2005); doi: 10.1016/j.tca.2005.01.011
- [12] C. Michaelsen, K. Barmak, T.P. Weihs, Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry, *Journal of Physics D: Applied Physics* 30, 3167-3186 (1997); doi: 10.1088/0022-3727/30/23/001
- [13] F. Spaepen, C.V. Thompson, Calorimetric studies of reactions in thin films and multilayers, *Applied Surface Science* 38, 1-12 (1989); doi: 10.1016/0169-4332(89)90513-8
- [14] C.E. Porter, F.D. Blum, Thermal Characterization of PMMA Thin Films Using Modulated Differential Scanning Calorimetry, *Macromolecules* 33, 7016-7020 (2000); doi: 10.1021/ma000302l
- [15] J. Lerchner, R. Kirchner, J. Seidel, D. Waehlich, G. Wolf, Determination of molar heats of absorption of enantiomers into thin chiral coatings by combined IC calorimetric and microgravimetric (QMB) measurements: I. IC calorimetric measurement of heats of absorption, *Thermochimica Acta* 415, 27-34 (2004); doi: 10.1016/j.tca.2003.07.018
- [16] A.L. Smith, H.M. Shirazi, Principles of quartz crystal microbalance/heat conduction calorimetry: Measurement of the sorption enthalpy of hydrogen in palladium, *Thermochimica Acta* 432, 202-211 (2005); doi: 10.1016/j.tca.2005.03.017
- [17] A.L. Smith, S.R. Mulligan, J. Tian, H.M. Shirazi, J. Riggs, A mass/heat flow sensor combining shear mode resonators with thermoelectrics: principles and applications, *Proceedings of the 2003 IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition Jointly with the 17th European Frequency and Time Forum*, 1062-1065 (2003); doi: 10.1109/FREQ.2003.1275237
- [18] N. Miura, H. Minamoto, G. Sakai, N. Yamazoe, New-type calorimetric gas sensor using temperature characteristics of piezoelectric quartz crystal fitted with noble metal catalyst film, *Sensors and Actuators B: Chemical* 5, 211-217 (1991); doi: 10.1016/0925-4005(91)80249-J
- [19] H. Fritze, High-temperature bulk acoustic wave sensors, *Measurement Science and Technology* 22, 012002-012030 (2011); doi: 10.1088/0957-0233/22/1/012002
- [20] J. Sauerwald, D. Richter, E. Ansorge, B. Schmidt, H. Fritze, Langasite based miniaturized functional structures: Preparation, high-temperature properties and applications, *Physica Status Solidi a* 208, 390-403 (2011); doi: 10.1002/pssa.201026639
- [21] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Zeitschrift für Physik A* 155, 206-222 (1959); doi:10.1007/BF01337937
- [22] H. Wulfmeier, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, S. Ulrich, A. Bund, H. Fritze, High-temperature thin-film calorimetry: a newly developed method applied to lithium ion battery materials, *Journal of Materials Science* 48, 6585-6596 (2013); doi: 10.1007/s10853-013-7455-x
- [23] H. Wulfmeier, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, R. Grieseler, P. Schaaf, S. Ulrich, A. Bund, H. Fritze, Thin Film Calorimetry - Device Development and Application to Lithium Ion Battery Materials, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1496 (2013); doi: 10.1557/opl.2013.104
- [24] D.R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, CRC Press (2003)
- [25] L. Wojtczak, The Melting Point of Thin Films, *Physica Status Solidi b* 23, K163-K166 (1967); doi: 10.1002/pssb.19670230256
- [26] D. Albrecht, H. Wulfmeier, S. Ivanov, A. Bund, H. Fritze, Electrochemical performance of ionic liquid-molybdenum disulfide Li-ion batteries, *Journal of Applied Electrochemistry* 43, 559-565 (2013); doi: 10.1007/s10800-013-0548-z